

**ПРИДНЕСТРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Т. Г. ШЕВЧЕНКО**

Естественно-географический факультет
Кафедра химии и методики преподавания химии

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Учебно-методическое пособие

Часть 1

Методические рекомендации и указания для закрепления знаний,
организации самостоятельной работы, задания к выполнению лабораторного практикума

Тирасполь

*Издательство
Приднестровского
университета*

2025

УДК 66.087(075.8)
ББК Л35я73
О75

Составители:

Е. В. Бомешко, канд. хим. наук, проф.

Е. А. Яхова, канд. хим. наук, доц.

Рецензенты:

Т. В. Щука, канд. хим. наук, доц., зав. каф. химии и методики преподавания химии естественно-географического факультета ПГУ им. Т. Г. Шевченко

В. Г. Звонкий, канд. техн. наук, доц. зав. кафедрой автоматизированных технологий и промышленных комплексов инженерно-технического факультета ФТИ ПГУ им. Т. Г. Шевченко

Основы электрохимических производств : учебно-методическое пособие : в 2 ч. Ч. 1:
О75 Методические рекомендации и указания для закрепления знаний, организации самостоятельной работы, задания к выполнению лабораторного практикума [Электронный ресурс] / ГОУ «Приднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко» ; Естественно-географический факультет ; составители: Е. В. Бомешко, Е. А. Яхова. – Тирасполь : Изд-во Приднестр. ун-та, 2025. – 381 с.

Системные требования: CPU (Intel/AMD) 1,5ГГц/ОЗУ 2ГГб/HDD 450Мб/1024*768/Windows 7 и старше/Internet Explorer 11/Adobe Acrobat Reader 6 и старше.

В учебно-методическом пособии по спецкурсу «Основы электрохимических производств» представлены методические рекомендации к освоению лекционных материалов; тестовые задания; методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения; задачи для самостоятельного выполнения по каждой главе с ответами на них; задания лабораторного практикума. В приложении представлен современный справочный материал, необходимый для успешного решения задач теоретического и прикладного характера.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальности 1.04.05.01. «Фундаментальная и прикладная химия» и специализации «Химическая технология», а также может быть использовано при подготовке студентов инженерных направлений и специальностей.

УДК 66.087(075.8)
ББК Л35я73

Рекомендовано Научно-методическим советом ПГУ им. Т. Г. Шевченко

© Е. В. Бомешко, Е. А. Яхова, составление, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава I. Теоретические основы электрохимии. Электрохимия растворов электролитов	6
1.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	6
1.2. Тестовые задания к главе I	40
1.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
по главе I	46
1.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе I	68
1.5. Задания к выполнению лабораторного практикума по главе I	70
Глава II. Теоретические основы электрохимических технологий	80
2.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	80
2.2. Тестовые задания к главе II	106
2.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
по главе II	112
2.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе II	121
2.5. Задания к выполнению лабораторного практикума по главе II	123
Глава III. Технологии электрохимического производства различных веществ. Электролиз водных растворов без выделения металлов	127
3.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	127
3.2. Тестовые задания к главе III	155
3.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
по главе III	159
3.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе III	164
Глава IV. Технологические основы производства металлов электролизом	166
4.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	166
4.2. Тестовые задания к главе IV	185
4.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
по главе IV	188
4.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе IV	198
Глава V. Электрохимия расплавленных соединений. Особенности технологических процессов	200
5.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	200
5.2. Тестовые задания к главе V	209
5.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
по главе V	212
5.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе V	218
Глава VI. Основы гальванотехники: электролитическое получение металлических покрытий	220
6.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	220
6.2. Тестовые задания к главе VI	252
6.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
по главе VI	255
6.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе VI	261
6.5. Задания к выполнению лабораторного практикума по главе VI	263
Глава VII. Химические источники тока	281
7.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	281
7.2. Тестовые задания к главе VII	320
7.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения	
и задания для самостоятельного решения химических задач по главе VII	323
7.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе VII	328
Глава VIII. Техника безопасности и охрана природной среды в электрохимическом производстве	330
8.1. Методические рекомендации к изучению теоретического материала	330
8.2. Тестовые задания к главе VIII	340

8.3. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения и задания для самостоятельного решения химических задач по главе VIII.....	343
8.4. Задания для закрепления навыков решения химических задач по главе VIII.....	347
Рекомендуемая литература.....	349
Приложения.....	351

ВВЕДЕНИЕ

При создании данного пособия мы не пошли по пути переиздания ранее опубликованного пособия по электрохимическим производствам (2016 год). Дело в том, что развитие электрохимии за последние 20 лет привело к возникновению совершенно новых теоретических и прикладных направлений, а также новых концепций, относящихся к структуре электрохимических межфазных границ и закономерностям туннелирования заряженных частиц. Этому способствовало создание современных методов моделирования явлений и процессов в конденсированных ионных системах и на границе раздела фаз. Сегодня электрохимические явления изучаются на атомном уровне в фемтосекундных диапазонах (10^{-15} с), что позволило выйти на новый уровень понимания механизмов сложных электрохимических процессов.

Новые направления и методы исследований придали электрохимии фундаментальное значение и вывели её в самостоятельную область знаний. Электрохимия не только широко использует достижения других областей наук, но и сама служит фундаментом для понимания многих явлений в физике, химии, биологии.

Сам термин «электрохимия» объединяет в себе два вида явлений: электрические (направленное движение зарядов на расстояния, превышающие атомно-молекулярный уровень) и химические (перегруппировка заряженных частиц – атомных ядер и электронов, приводящая к появлению новых химических объектов). Как видим, химические и электрические процессы, строго говоря, неразделимы. Следовательно, понятие электрохимии как одного из разделов химической науки уже, чем это вытекает из самого термина.

Несмотря на то, что электрохимические процессы (процессы взаимопревращения химической и электрической форм энергии) подчиняются фундаментальным законам химии, однако с точки зрения их кинетики законы термодинамики не выполняются в электрохимических системах. Вот почему электрохимия рассматривается сегодня как самостоятельная область знания наряду с химией. Фундамент теоретической электрохимии составляют теория электролитов, электролитическая термодинамика и кинетика многостадийных межфазных процессов. С другой стороны, прикладная электрохимия основана на изучении электрохимической энергетики, создании принципиально новых видов технологий (в том числе и nano технологий), и новых источников электрической энергии, получении сверхчистых материалов и материалов функционального назначения.

Специальный курс «Основы электрохимических производств» является той конечной точкой изучения теоретических дисциплин по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», которая позволяет студенту определить конкретную область применения своих компетенций. Электрохимические производства занимают в химической промышленности ведущее место и определяют научно-технический прогресс отрасли в целом. Главными отраслями применения электрохимических технологий являются:

- *электрометаллургия* – получение и очистка металлов с использованием электрической энергии методами электроэкстракции, электрорафинирования, электролиза растворов и расплавов;
- *гальванотехника* – получение металлических осадков методами гальваностегии или гальванопластики;
- *электросинтез* органических и неорганических химических веществ, газов, сложных композитов, твердых сплавов, полимерных и радиоактивных продуктов;
- *производство химических источников тока* – топливных батарей, аккумуляторов, сухих элементов;
- *электрохимическая размерная обработка* преимущественно жаропрочных и твердых сплавов;
- *хемотроника* – создание элементов электронных схем и приборов, работающих на принципах микрогальванических пар и выполняющих роли диодов, интеграторов, датчиков давления или температуры и т. п.;
- *электрохимический контроль и анализ* – методами потенциометрии, кулонометрии, полярографии, вольтамперометрии, кондуктометрии и др.;
- *защита от коррозии* путем нанесения устойчивых покрытий или оксидных пленок гальваническими методами или электрополированием;
- *электрохимическая экология* – очистка сточных вод, переработка отходов производства с использованием электрохимических методов обработки жидких, твердых и газообразных систем.

Направления практического применения электрохимических технологий быстро развиваются и совершенствуются.

Специальный курс «Основы электрохимических производств» предназначен не только для студентов специальности 1.04.05.01. «Фундаментальная и прикладная химия», специализации «Химическая технология», но и для студентов инженерных специальностей, постигающих азы энергетики и новых источников её производства; различных технологических процессов, их физико-химической сущности и способов управления ими.

Глава I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Изучение темы 1 «**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ, ОБЛАСТИ ИХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ**» следует начать с выяснения различий между химическими и электрохимическими реакциями.

Напомним, что **электрохимия** – это самостоятельная наука, изучающая физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границе раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов или электронов).

Электрохимические процессы нередко сопровождаются генерированием электрической энергии (работа гальванического элемента или иного химического источника тока) или сами происходят под действием внешнего источника тока (электролиз). Такие окислительно-восстановительные превращения вызываются направленным движением электронов на расстояния, превышающие размеры атомов или молекул. Следовательно, **процессы взаимного превращения химической и электрической форм движения материи называют электрохимическими**. Разберемся в том, что объединяет и чем различаются между собой химические и электрохимические процессы.

Во-первых, электрохимические процессы всегда являются *гетерогенными*, т. к. они протекают на границе раздела фаз проводник электричества первого рода (электрод) – проводник электричества второго рода (электролит). В отличие от электрохимических большинство химических реакций, особенно используемых в промышленных химических технологиях, являются гомогенными или гетерогенными, если они протекают на поверхности катализатора, однако направленного движения электронов через границу раздела они не вызывают.

Во-вторых, химический процесс в открытой или закрытой системе сопровождается положительным или отрицательным тепловым эффектом (обменом тепловой энергией химической системы с окружающей средой) и является практически необратимым. В то же время, электрохимические процессы совершаются либо за счет электрической энергии, подведенной извне, и при этом сохраняют свойство обратимости, либо сами служат источником электрической энергии (направленного движения электронов), и тогда они необратимы.

Приведенные сопоставления показывают, что *электрохимические реакции с термодинамической точки зрения не идентичны химическим*, именно поэтому электрохимия рассматривается как самостоятельная химическая наука наряду с классической химией.

Вместе с тем, химические и электрохимические процессы *обладают и определённым сходством*. Так, при протекании окислительно-восстановительных реакций химическим или электрохимическим путем связываются или высвобождаются электроны, т. е. одновременно идут два противоположных процесса – окисления (отдачи электронов) и восстановления (присоединения электронов). И при этом выполняется закон сохранения и превращения энергии, т. е. *соблюдается электронный баланс*.

Для примера рассмотрим превращение, способное совершаться как химическим, так и электрохимическим путём: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$. Если эта реакция протекает как **химический процесс**, то она характеризуется следующими особенностями:

а) реакция возможна только при непосредственном столкновении ионов-участников друг с другом. Следовательно, *первой характерной особенностью химического процесса является необходимость прямого контакта между реагентами*;

б) в момент столкновения кинетическая энергия движущихся частиц реагентов преобразуется в потенциальную энергию взаимодействия между ними. При этом столкновение является эффективным, а процесс будет самопроизвольным лишь тогда, когда энергия соударения окажется больше величины энергетического барьера (энергии активации). Это условие выполнимо лишь в случае, если *расстояние перехода электрона от иона меди (I) к иону железа (III) будет чрезвычайно коротким (соизмеримым с размерами самих ионов)*, что является *второй характерной особенностью химического процесса*;

в) столкновения между реагентами происходят в любых точках реакционного пространства при любых взаимных положениях частиц (рис. 1.1.1), а следовательно, и *электронные переходы осуществляются в любых направлениях*. Хаотичность, беспорядочность столкновений между веществами, не направленность электронных переходов – *третьей характерной особенностью химического процесса*.

Перечисленные особенности и приводят к тому, что *энергия любого химического процесса выражается в форме теплоты*.

В **электрохимическом процессе** окисление и восстановление сопровождаются направленным движением электронов на определенное расстояние, значительно превышающее размеры частиц реагентов (движение электрического тока), либо окислительные и восстановительные реакции протекают под действием внешнего источника тока. В обоих случаях **электрохимический процесс является вынужденным**. Для его совершения нужно изменить условия протекания.

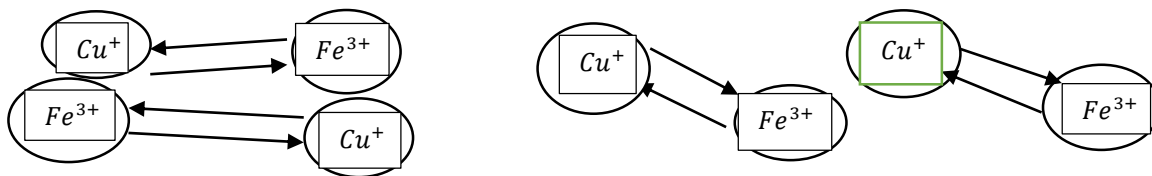


Рис. 1.1.1. Схема электронных переходов в химической ионной реакции

Во-первых, прямой контакт между реагентами заменяется контактом каждого из них с электродом. Оба типа процессов (генерации электрического тока или электролиза) теперь протекают на пространственно разделённых поверхностях. При этом реакции на электродах (окисления меди и восстановления железа, как в нашем примере) остаются теми же самыми, хотя кинетические условия могут быть и различными.

Во-вторых, скорость электрохимической реакции зависит не только от температуры, энергии активации её участников, природы катализатора, т. е. тех же факторов, которые определяют скорость химической реакции, но и от электрохимического потенциала самого электрода, величина которого может изменяться при изменении внешних параметров реакционной системы. Именно поэтому электрохимические реакции отличаются от химических не только термодинамикой, но и кинетикой процессов.

В-третьих. В электрохимической системе энергетические изменения, соответствующие токообразующему процессу, проявляются не как тепловой эффект ΔH , а в виде работы по перемещению электронов, т. е. в виде электрической энергии $\varepsilon N_e F$, где ε – электродвижущая сила (э.д.с.) обратимой электрохимической реакции, N_e – число элементарных зарядов (число электронов), соответствующих стехиометрическому уравнению реакции, F – постоянная Фарадея, равная произведению постоянной Авогадро на заряд электрона ($F = N_A \cdot z_e$), что соответствует 96500 кулон электричества, переносимых 1 молем электронов за 1 с через проводник с поперечным сечением 1 м^2 на расстояние 1 м.

С учетом первого и второго законов термодинамики связь между изменением изохорного или изобарного потенциала электрохимической системы и количеством произведенной или поглощенной ею электрической энергии выражается следующими уравнениями: $\Delta F_{T,V} = -N_e F \varepsilon_{T,V}$; $\Delta G_{T,P} = -N_e F \varepsilon_{T,P}$. (1.1.1)

Возможность пространственно-раздельного протекания окислительных и восстановительных процессов в электрохимической системе открывает принципиально новые пути химических превращений. Так, например, с помощью электрической энергии от внешнего источника можно проводить процессы, сопровождающиеся увеличением изобарного или изохорного потенциалов системы, т. е. термодинамически невыгодные (невероятные) процессы (например, получение газообразных водорода и кислорода из воды или хлора из соляной кислоты).

Далее рассмотрим количественные характеристики окислительно-восстановительных процессов (ОВП). Все они, как уже было отмечено, сопровождаются изменением степени окисления входящих в реакционную систему компонентов. При этом, в окислительно-восстановительной системе, содержащей одновременно и окисленную и восстановленную формы, отсутствует градиент потенциала (разность зарядов), в ней всегда соблюдается электронный баланс. И поскольку процессы окисления и восстановления являются сопряженными, а значит обратимыми, то в такой системе устанавливаются два вида подвижных химических равновесий:



Здесь Ox – окисленная форма соответствующего реагента, Red – его восстановленная форма.

В ОВП выполняется и закон эквивалентов, согласно которому физические массы окислителя (m_{Ox}) и восстановителя (m_{Red}) относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Red}}} = \frac{M_{\text{Ox}}}{M_{\text{Red}}} \quad \text{или} \quad C_{N_{\text{Ox}}} \cdot V_{\text{Ox}} = C_{N_{\text{Red}}} \cdot V_{\text{Red}}. \quad (1.1.2)$$

Напомним также, что эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его наименьшее количество, которое соответствует одному присоединенному (отданному) им электрону в конкретном окислительно-восстановительном процессе:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_{\text{Ox}} &= \frac{n_{\text{Ox}}}{N_e}; M_{\mathfrak{E}_{\text{Ox}}} = \frac{M_{\text{Ox}}}{N_e}, n_{\mathfrak{E}_{\text{Ox}}} = \frac{m_{\text{Ox}} \cdot N_e}{M_{\text{Ox}}}; \\ \mathfrak{E}_{\text{Red}} &= \frac{n_{\text{Red}}}{N_e}; M_{\mathfrak{E}_{\text{Red}}} = \frac{M_{\text{Red}}}{N_e} \text{ и } n_{\mathfrak{E}_{\text{Red}}} = \frac{m_{\text{Red}} \cdot N_e}{M_{\text{Red}}}. \end{aligned} \right\} \quad (1.1.3)$$

Например, для процесса, протекающего в кислотной среде $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, количество эквивалентов окислителя $n_3(\text{KMnO}_4) = n \cdot 5$ (моль), а его молярная масса эквивалентов $M_3(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4)$ г/моль или г-экв/моль. В то же время в нейтральной среде для процесса, соответствующего уравнению $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, количество вещества эквивалентов окислителя $n_3(\text{KMnO}_4) = n \cdot 3$ (моль), и $M_3(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3} M(\text{KMnO}_4)$ г/моль или г-экв/моль.

Мерой окислительно-восстановительной способности вещества служит его равновесный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ (значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов являются справочными: $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ при $T^0 = 298,15\text{ K}$, $P^0 = 100\text{ кПа}$, $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$).

В случаях, когда условия, при которых протекает окислительно-восстановительный процесс, отличны от стандартных или когда окисленная и восстановленная формы имеют неодинаковую активность ионов, то их равновесные потенциалы рассчитываются по уравнению Петерса: $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{N_e F} \cdot \ln \frac{Pa_{Ox}}{Pa_{Red}}$, (1.1.4)

где T – температура процесса; R – универсальная газовая постоянная Ридберга, $R = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; N_e – число электронов, участвующих в окислительном или восстановительном процессе; F – постоянная Фарадея, $F = 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}}$. Pa_{Ox} и Pa_{Red} – произведения активных концентраций всех участников восстановительного и окислительного процессов, находящихся в окисленной и восстановленной формах, соответственно, с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнениях полу реакций. Физические константы R и F , T^0 (если температура стандартная и равна 298,15 К) и коэффициент перехода от натурального логарифма $\ln$ к десятичному $\lg$, равный 2,303, можно объединить в одну постоянную, и тогда уравнение Петерса для равновесного потенциала примет упрощенный вид: $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,0591}{N_e} \cdot \lg \frac{Pa_{Ox}}{Pa_{Red}}$; (1.1.5)

или при любой иной температуре T : $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot T}{N_e} \cdot \lg \frac{Pa_{Ox}}{Pa_{Red}}$. (1.1.6)

В сильно разбавленных растворах, когда коэффициент активности $f_a \rightarrow 1$, $a \approx C_m$, уравнение Петерса преобразуется в уравнение: $\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{N_e F} \cdot \ln \frac{PC_m(Ox)}{PC_m(Red)}$. (1.1.7)

По значениям потенциалов окислительной и восстановительной систем можно составить уравнение любого ОВП, определить направление ОВР, придерживаясь при этом следующего принципа.

Чем больше алгебраическая величина равновесного окислительно-восстановительного потенциала конкретного вещества, атома или иона, тем больше выражены его окислительные свойства, а чем меньше величина равновесного потенциала, тем больше восстановительная способность вещества, атома или иона.

Окислительно-восстановительный процесс протекает **самопроизвольно**, если разность потенциалов реагентов, участвующих в процессе, положительная: $\Delta\varphi = \varphi_{Ox_1/Red_2} - \varphi_{Red_1/Ox_2}$, $\Delta\varphi > 0$. (1.1.8)

Для обратимых и равновесных ОВП, согласно уравнению Вант-Гоффа, константа химического равновесия $K_{равн}$ связана со значениями равновесных или, в отдельных случаях, стандартных окислительно-восстановительных потенциалов системы соотношением: $\ln K_{равн} = \frac{N_e F}{RT} \cdot (\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0)$.

$$\text{При } T = 298 \text{ К} \quad \lg K_{равн} = \frac{N_e}{0,0591} \cdot (\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0), \quad (1.1.9)$$

а при любой иной температуре

$$\lg K_{равн} = \frac{N_e}{2 \cdot 10^{-4} \cdot T} \cdot (\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0).$$

О направлении ОВР можно судить и по изменению изобарного потенциала системы, т. к. согласно уравнению Вант-Гоффа, $\Delta G = -RT \ln K_{равн}$, и при $\Delta G < 0$ процесс протекает самопроизвольно. (1.1.10)

Следует также помнить, что **химическое равновесие** в окислительно-восстановительной системе устанавливается при равенстве потенциалов окислителя и восстановителя, т. е. когда

$$\varphi_{Ox} = \varphi_{Red} \text{ и } \Delta G = 0. \quad (1.1.11)$$

Особенности возникновения потенциала окислителя и восстановителя в электрохимической системе и условия их равновесия будут рассмотрены далее.

Изучая **основные компоненты электрохимической системы**, запомним, что любое электрохимическое устройство состоит из электродов, электролита и диафрагмы.

1) Электроды – проводники I-го рода с электронным типом проводимости, непосредственно контактирующие с электролитом. С их помощью обеспечивается подвод (или отвод) электрической энергии от электрохимического устройства. В зависимости от производимого процесса электроды имеют различное назначение. В химических источниках тока (ХИТ) материал электрода, как правило, принимает участие в токообразующей реакции, растворяясь или изменяя свой химический состав. При получении же химических продуктов электролизом в большинстве случаев электроды в реакции не участвуют, а служат только для подведения электричества к границе раздела фаз электрод|раствор, где протекает электрохимическая реакция.

Анодные материалы. В гальванотехнике и гидроэлектрометаллургии на катоде происходит выделение металла. В этих процессах, как правило, используются растворимые аноды, материал которых обогащает электролит ионами того металла, который выделяется на катоде. К таким электродам предъявляются определенные требования: высокая электропроводность, надежный токоподвод, равномерность распределения тока по всей поверхности, отсутствие явления пассивации электродов, свободный подвод реагентов и удаление продуктов электролиза, дешевизна и доступность материалов.

В процессах синтеза химических веществ чаще всего используются нерастворимые аноды. К ним, кроме перечисленных, предъявляются и дополнительные требования: химическая устойчивость к среде, в которой осуществляется электрохимический процесс, каталитическая активность, достаточная механическая прочность, стабильность состояния поверхности электрода во времени. И до настоящего времени наиболее сложной проблемой в электрохимии остаётся создание нерастворимых анодов, сохраняющих свои свойства в течение длительного времени.

Наиболее широко применяемыми нерастворимыми анодами в электрохимической промышленности являются углеродсодержащие материалы – искусственный графит, вытеснившие угольные аноды. В ряде процессов электрохимического окисления применяют пористые графитовые аноды (до 60 % пористости), а также

аноды из стеклоуглерода, пористость которых близка к нулю. При электролизе в сильнощелочных средах используются аноды на основе оксидов металлов (никеля, марганца, свинца), наносимых на титановую подложку. В процессах электрохимического окисления при потенциалах выше 2,0 В широкое применение нашли аноды на основе платины и её сплавов. Благодаря высокому перенапряжению кислорода платиновый анод может быть поляризован до значительных положительных потенциалов и сохранять при этом пассивное состояние, что позволяет проводить окисление с высокой селективностью. Но, к сожалению, такие аноды достаточно дорогие. С целью удешевления платина наносится тонким слоем на титановую основу.

Катодные материалы. Поскольку катодно-поляризованный металл не подвергается коррозии, то перечень материалов для изготовления катодов весьма обширен. Важнейшей характеристикой материала катода является перенапряжение выделения на нем водорода из водных растворов. В зависимости от его величины катодные материалы делят на три группы:

- с высоким перенапряжением (Hg, Pb, Zn, Sn, Cd, Sb);
- со средним перенапряжением (Ag, Fe, Cu, Ni, Ti);
- с низким перенапряжением (Pt, Pd, Au).

Например, если катодный процесс используется для электролиза воды, то выбирают катоды с низким перенапряжением. Для проведения катодного синтеза из трудно восстанавливаемых органических веществ используют электроды с высоким перенапряжением водорода.

2) Диафрагмы – необходимый элемент конструкции электролизера, с помощью которого осуществляется разделение межэлектродного пространства на катодное и анодное. При этом достигается разделение жидких или газообразных продуктов электролиза, предотвращение участия реагентов, промежуточных и конечных продуктов электролиза в реакциях на электроде противоположного знака, а также участия продуктов электролиза в химических реакциях в межэлектродном пространстве, прилегающем к электроду противоположного знака.

Диафрагма должна быть проницаема для ионов-переносчиков тока через электролит, и непроницаема для реагентов и продуктов электролиза.

Все применяемые в промышленности диафрагмы делятся на две группы – пористые и ионообменные.

Пористые диафрагмы. Перенос ионов осуществляется их миграцией через поры, заполненные электролитом. К основным характеристикам пористых диафрагм относятся: степень пористости (отношение среднего эффективного радиуса пор к толщине диафрагмы), величина протекаемости (отношение площади диафрагмы к её толщине в единицу времени), электрическое сопротивление, коэффициент диффузии. В настоящее время пористые диафрагмы изготавливаются в основном из асбеста. Он дешев, однако обладает высоким электрическим сопротивлением и низкой протекаемостью во времени (набухает). Для улучшения свойств диафрагмы асбест пропитывают инертным полимером, что приводит к скреплению асбестовых волокон (асбополимерная диафрагма). Для разделения газообразных продуктов применяются крупнопористые диафрагмы из полимерных тканей (поливинилхлорида, полипропилена, капрона, тефлона).

Ионообменные диафрагмы. Перенос ионов представляет собой эстафетную передачу заряда между диссоциирующими функциональными группами, входящими в состав полимера, образующего мембрану. Ионообменные мембраны (матрицы) – высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, связанные с ионами, способными к обмену с аналогичными ионами электролита. В зависимости от природы ионогенных групп мембраны делят на катионитовые и анионитовые.

Если ионогенными группами в матрице являются анионы кислотных остатков ($-\text{SO}_3\text{OH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_4$, $-\text{COOH}$ и т. п.), то такие иониты способны обменивать катионы, связанные с ионогенными группами, и относятся к классу катионитов. Если же ионогенные группы носят катионный характер, то с ионами электролита обмениваются анионы, и мембрана относится к классу анионитов.

Ионообменные мембраны характеризуются следующими показателями:

- обменная ёмкость (количество вещества эквивалентов n_3 функциональных групп, способных к обмену, в единице сухого (моль/г) или набухшего (моль/см³) ионита);
- селективность – способность ионита избирательно сорбировать из раствора некоторые ионы;
- эквивалентная масса – масса ионита, необходимая для нейтрализации электролита в расчете на единицу pH.

По технологии изготовления ионитовые мембраны делят на **три типа**:

- гомогенные – изготовлены из одного вида ионообменной смолы;
- гетерогенные – получены прессованием тонкоизмельченной ионообменной смолы и инертного связующего;
- интерполимерные – получены смешиванием растворимой ионообменной смолы и нерастворимого связующего с линейной структурой.

3) Электролиты – важнейшие компоненты любой электрохимической системы. Общие требования, предъявляемые к электролиту независимо от сущности электрохимического процесса:

- а) раствор (или расплав) электролита должен иметь минимальное удельное электрическое сопротивление;
- б) ионы электролита не должны участвовать в побочных электрохимических и химических реакциях, протекающих при электролизе;
- в) электролит должен обладать минимальной агрессивностью по отношению к материалам электродов и аппаратуры;
- г) электролит должен быть доступен и иметь минимальную себестоимость;

д) электролит должен сохранять стабильность своих характеристик на протяжении всего периода электролиза.

Роль электролита различна, в зависимости от сути электрохимического процесса. Так, в большинстве реакций, протекающих при электролизе неорганических веществ, электролит одновременно является и исходным веществом, которое превращается на электродах в конечный целевой продукт, и проводником 2-го рода для замкнутой электрической цепи. При электролизе органических веществ или расплавов электролит служит лишь фоновой добавкой к раствору (расплаву) соединения, подвергаемого электрохимическому превращению. Требования к электролиту в том и другом случаях различны. Целесообразно рассмотреть эти две группы электролитов отдельно.

Электролиты – исходные вещества в реакциях электролиза. Чаще всего для этих целей используются минеральные соли кислот или щелочи. В этом случае основным требованием к электролиту выступает преимущественное по сравнению с растворителем участие ионов в реакциях электрохимического превращения. Критерием эффективности электрохимического процесса служит выход по току (доля электричества, расходуемого на превращение одного моля эквивалента ионов электролита в целевой продукт). Эта доля зависит от соотношения потенциалов окисления и восстановления ионов электролита и потенциалов, при которых протекает разложение растворителя. В общем случае, потенциал окисления аниона должен иметь более отрицательное значение (быть более отрицательным), а потенциал восстановления катиона – более положительное значение (быть более положительным), чем соответствующие потенциалы окисления и восстановления растворителя.

Фоновые электролиты используются для повышения электропроводности раствора, содержащего исходное вещество электролиза (органическое, например, или расплав оксида металла). Сам электролит не должен участвовать в процессе электролиза. Подбор фонового электролита осуществляется по нескольким параметрам:

- по величине электродных потенциалов его ионов. Значение потенциала, при котором осуществляется электрохимическая реакция с участием исходного вещества, должно быть отрицательнее потенциала окисления аниона и положительнее потенциала восстановления катиона электролита;

- по величине электропроводности (она должна быть максимально высокой);

- по положительному влиянию фона на растворимость исходного продукта;

- по степени устойчивости электролита при заданных режимах электролиза;

- по степени стабильности промежуточных и конечных продуктов электролиза в избранном электролите.

Для примера, в водных растворах в качестве фоновых электролитов используют растворы щелочей или растворы сложных кислот (серной, хлорной, кремнефтористоводородной и т. п.), т. к. они обладают высокой подвижностью ионов H_3O^+ , OH^- . Для химических источников тока в качестве электролитов используют концентрированные растворы солей, например, NH_4Cl . В случае неводных растворов в роли фона выступают тиоцианаты NH_4CNS , KCNS или литиевые соли сильных кислот LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAlCl_4 и т. п.

Твердые электролиты – кристаллические вещества, обладающие ионным типом проводимости. Например, оксиды щелочноземельных металлов в присутствии следов воды. Или ионообменные мембраны из перфторированных полимеров. Такие электролиты позволяют проводить электролиз при температуре до 150°C , с использованием низкого напряжения и высоких плотностей тока. Среднетемпературным ($100\text{--}350^\circ\text{C}$) твердым электролитом для ХИТ служит β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 5 \div 11$).

Расплавы. Ионные расплавы обладают высокой удельной электропроводностью, в несколько раз превышающей проводимость водных растворов кислот и щелочей. Фоновые электролиты в расплавах исходных веществ применяют для создания эвтектической смеси и снижения температуры плавления.

Растворители. Основным требованием к ним является высокая диэлектрическая проницаемость. Вот почему в жидких системах преимущественно используются водные растворы ($\epsilon = 81$), в твердых – NH_4Cl , в неводных системах – спирты и эфиры.

Здесь же отметим преимущества и недостатки электрохимических технологий (ЭХТ) и области их промышленного применения.

Электрохимические способы промышленного производства имеют большие **преимущества** перед химическими в силу лучшей управляемости этими процессами.

Во-первых, при использовании ЭХТ окисление или восстановление осуществляется с использованием экологически наиболее выигрышных источников электрической энергии, что предотвращает загрязнение конечных продуктов химическими окислителями или восстановителями.

Во-вторых, при использовании ЭХТ удаётся легко варьировать потенциалом электрода и тем самым создавать оптимальные условия для нужных процессов и невыносимые условия для побочных или обратных процессов.

В-третьих, путем повышения плотности тока можно на электродах создавать столь высокий окислительный или восстановительный потенциал, что невозможные в обычных условиях реакции становятся возможными.

В-четвертых, поскольку в электрохимических системах зоны окислительного и восстановительного процессов отделены друг от друга, в них удаётся получать больше одного продукта. Так, при электролизе раствора хлорида натрия удаётся одновременно получить хлор, водород и щелочь.

Вместе с тем, электрохимическим методам производства присущи и определенные **недостатки**.

1) Электрохимические процессы требуют, как правило, большого расхода электроэнергии, являются чрезвычайно энергоёмкими. И только в тех странах, где производство электроэнергии менее затратно, там бурно развивается электрохимическая промышленность.

2) Электрохимические производства не отличаются высокой производительностью, а поэтому рост себестоимости продукции обеспечивают большие капитальные затраты на здания, оборудование и т. д. Отсюда вытекает главное направление модернизации ЭХТ – интенсификация производства путем повышения плотности используемого тока или, в более общем случае, повышение амперной нагрузки на единицу площади электрохимического цеха.

3) ЭХТ не являются единственно возможными методами производства необходимых продуктов, часто они конкурируют с химическими и физическими методами производства. Широкое внедрение ЭХТ определяется экономическими факторами при условии постоянного совершенствования самого производства.

Главными отраслями применения электрохимических технологий являются:

– *электрометаллургия* – получение и очистка металлов с использованием электрического тока методами электроэкстракции (электролиза растворов), электрорафинирования (анодной очистки), электролиза расплавов;

– *гальванотехника* – получение прочных металлических осадков методами гальваностегии (металлическое покрытие с декоративной или восстановительной целью, или для защиты от коррозии) или гальванопластики (получение металлической матрицы – печатной платы);

– *электросинтез* органических и неорганических соединений – газообразных (часто агрессивных) веществ, сложных композитов, твердых сплавов, полимерных и радиоактивных продуктов;

– *производство химических источников тока* – топливных батарей, аккумуляторов, сухих элементов и т. п., особенно для космических, судоходных, транспортных целей. В настоящее время с помощью различных физико-химических методов достаточно подробно изучена диффузия водорода в металлах и сплавах. Полученные данные способствуют развитию применения водорода в энергетике (топливные элементы и солнечные батареи), а также радиотехнике и оптоэлектронике. Открытие металлической связи в водородном соединении металлов используется для разработки «элементов памяти», которые способны реагировать на внешние воздействия и восстанавливать свою форму после прекращения такого воздействия. Кроме того, благодаря открытию металлической связи развиваются «аккумуляторы H_2 », которые представляют собой металлические сплавы, способные поглощать большие количества H_2 , а при каком-либо внешнем воздействии выделять этот H_2 для практического применения (металлогидридные аккумуляторы);

– *электрохимическая размерная обработка металлов* – преимущественно жаропрочных и твердых сплавов, когда необходимо обеспечить огромную скорость растворения микрослоёв поверхности и предотвратить при этом накопление продуктов растворения;

– *хемотроника* – создание элементов электронных схем или приборов, работающих на принципах микрогальванических пар и выполняющих роль диода, интегратора, датчика давления или температуры;

– *электрохимические методы контроля и анализа* – объединяют большую группу физико-химических методов качественного и количественного анализа, использующих закономерности электрохимических явлений и процессов. Например, потенциометрия (исследует э.д.с. обратимых электрохимических цепей), кулонометрия (определение количества вещества n по расходу количества прошедшего через систему электричества Q), вольтамперометрия (исследование зависимости тока поляризации от напряжения), кондуктометрия (исследование электрической проводимости растворов);

– *методы защиты от коррозии* – путем нанесения устойчивых металлических покрытий или оксидных пленок методом электролиза, либо электро-полирование защищаемой поверхности, либо подача потенциала на защищаемую поверхность;

– *электрохимическая экология* – методы очистки сточных вод, переработки отходов производства с использованием электрохимических методов.

Количество областей практического применения электрохимии возрастает с каждым десятилетием по мере развития науки и техники.

Изучение темы 2 «**ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ. РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОДА И МЕТОДЫ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ. УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА**» следует начать с выяснения природы возникновения потенциала на межфазной границе в гетерогенной системе. А о том, что электрохимические процессы протекают только в гетерогенных системах, упоминалось в предыдущей теме.

Все электрохимические процессы происходят в гетерогенных системах, включая заряженные межфазные границы. Такие системы не только создаются человеком, но и чрезвычайно распространены в окружающем мире, играют огромную роль в функционировании живых организмов. Главным процессом в таких системах является перенос зарядов через границу раздела фаз. *Причинами возникновения потенциала* на поверхности раздела фаз (проводник I-го рода – поверхность металла, проводник II-го рода – раствор (расплав) электролита или твердый электролит) Me|Эл-т являются следующие факторы: наличие подвижного окислительно – восстановительного равновесия внутри металлической пластины в силу её строения: $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + n\bar{e}$, а также наличие заряженных ионов в окружающем пластину электролите в результате его диссоциации: $MeAn \rightleftharpoons Me^{n+} + An^{n-}$.

Для изучения равновесий на границе фаз с участием заряженных частиц (на границе электрод|раствор) фундаментальное значение имеет понятие *электрохимического потенциала* системы. Формально электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$ можно сравнить с *химическим потенциалом* системы μ_i (максимальной

работой, которую способна совершить эта система), который по законам термодинамики определяется как изменение энергии Гиббса δG по i -тому компоненту при заданных значениях давления, температуры и количества вещества всех других компонентов системы:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{P,T,n} \quad (1.2.1)$$

Если в этой системе компонент i представлен *заряженными частицами* (ионами), то его состояние кроме состава, давления и температуры будет зависеть также от напряженности электрического поля, создаваемого этими частицами. Поэтому для полного описания поведения заряженных частиц в системе вводится понятие **электрохимический потенциал** $\bar{\mu}_i$, равный:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (1.2.2)$$

где z_i – заряд иона i -го компонента с учетом знака;

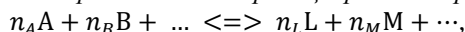
φ – *электрический потенциал* в той части системы, где находятся заряженные частицы i , его также называют *гальвани-потенциалом*;

F – постоянная Фарадея.

Ясно, что для незаряженных частиц и поверхностей электрохимический потенциал равен химическому.

Электрохимическим потенциалом гетерогенной системы называют работу по переносу единичного заряда – иона или электрона (не взаимодействующего со средой, а только с внешним электрическим полем) из бесконечности в вакууме в данную точку системы.

Установление химического равновесия на границе фаз электрод|раствор выразится уравнением:



где A, B, L, M – различные компоненты реакции (в том числе и электроны), а n_A, n_B, n_L, n_M – соответствующие им стехиометрические коэффициенты. Изменение электрохимической свободной энергии Гиббса для этой системы можно записать, с учетом 2-го закона термодинамики, $\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P + \sum \bar{\mu}_i \Delta n_i$.

Рассмотрим два простейших примера установления химического равновесия на границе раздела фаз.

А. Граница двух различных металлов $Me_1|Me_2$. При установлении равновесия $\bar{\epsilon}(Me_1) \rightleftharpoons \bar{\epsilon}(Me_2)$ на этой границе происходит выравнивание электрохимических потенциалов электронов в металлах Me_1 и Me_2 , следовательно, $\bar{\mu}_{\bar{\epsilon}}(Me_1) = \bar{\mu}_{\bar{\epsilon}}(Me_2)$. Применяя уравнение (1.2.2), получим

$$\mu_{\bar{\epsilon}}(Me_1) + z_1 F \varphi_{Me_1} = \mu_{\bar{\epsilon}}(Me_2) + z_2 F \varphi_{Me_2}, \text{ откуда } \Delta \varphi_{Me_2/Me_1} = \varphi_{Me_2} - \varphi_{Me_1} = \frac{\mu_{\bar{\epsilon}}(Me_2) - \mu_{\bar{\epsilon}}(Me_1)}{(z_2 - z_1)F}. \quad (1.2.3)$$

Таким образом мы видим, что в условиях равновесия работа по переносу электрона из одного металла в другой равна нулю, но работа переноса единицы заряда иона отлична от нуля, т. е. $\Delta \varphi_{Me_2/Me_1} \neq 0$, поскольку химические потенциалы электрона в различных металлах неодинаковы.

Б. Граница металла Me с раствором, содержащим ионы этого же металла $Me|Me^{z+}$. При установлении равновесия происходит выравнивание электрохимических потенциалов ионов Me^{z+} в растворе и в кристаллической решетке металла: $Me^{z+}(\text{металл}) \rightleftharpoons Me^{z+}(\text{раствор})$ и $\bar{\mu}_{Me^{z+}}(\text{мет}) = \bar{\mu}_{Me^{z+}}(p - p)$, или $\mu_{Me^{z+}}(\text{мет}) + z_+ F \varphi(\text{мет}) = \mu_{Me^{z+}}(p - p) + z_+ F \varphi(p - p)$.

И тогда гальвани-потенциал на границе металл|раствор соответствующей соли имеет вид:

$$\Delta \varphi(Me|Me^{z+}) = \varphi(Me) - \varphi(Me^{z+}) = \frac{\mu_{Me^{z+}}(p-p) - \mu_{Me^{z+}}(\text{мет})}{z_+ F}. \quad (1.2.4)$$

С другой стороны, химический потенциал катиона металла в растворе, согласно уравнению Вант-Гоффа, зависит от природы металла и активности раствора, т. е. $\mu_{Me^{z+}}(p - p) = \mu_{Me^{z+}}^0(p - p) + RT \ln a(Me^{z+})$, а поскольку $\mu_{Me^{z+}}^0(\text{мет}) = \mu_{Me^{z+}}^0(p - p) = \text{Const}$, то уравнение (1.2.4) принимает вид:

$$\Delta \varphi \left(\frac{Me}{Me^{z+}} \right) = \text{Const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a(Me^{z+}). \quad (1.2.5)$$

Уравнение (1.2.5) является частным случаем уравнения Нернста для отдельного гальвани-потенциала. Таким образом, в условиях рассмотренного электрохимического равновесия работа по переносу иона Me^{z+} из металла в раствор его соли или обратно равна нулю. Гальвани-потенциал $\Delta \varphi \left(\frac{Me}{Me^{z+}} \right)$ зависит только от активности (концентрации в разбавленных растворах) потенциалопределяющих ионов Me^{z+} и также может быть сведен к нулю. Однако невозможность измерить гальвани-потенциал не позволяет установить, при какой именно концентрации ионов Me^{z+} величина $\Delta \varphi \left(\frac{Me}{Me^{z+}} \right) = 0$.

Для любой химической реакции, протекающей в электрохимической цепи при прохождении через неё N электронов $\bar{\epsilon}$ ($N_{\bar{\epsilon}}$), справедливо равенство:

$$\mathcal{E} = -\Delta G / N_{\bar{\epsilon}} \cdot F, \quad (1.2.6)$$

где $\mathcal{E}$ – разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи, называемая её *электродвижущей силой* (ЭДС). Величина $N_{\bar{\epsilon}} F \mathcal{E}$ характеризует **максимальную полезную работу в электрохимической цепи – работу по переносу заряда через гетерогенную поверхность**, уравнение (1.2.6) служит основой для расчета ΔG любой электрохимической реакции ($\Delta G = -N_{\bar{\epsilon}} F \mathcal{E}$).

Поскольку в условиях химического равновесия выполняется уравнение Вант-Гоффа $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, то и стандартное значение ЭДС также можно рассчитать по уравнению Вант-Гоффа: $\mathcal{E}^0 = \frac{RT}{N_{\bar{\epsilon}} F} \ln K_p$,

$$(1.2.7)$$

где K_p – константа химического равновесия, характеризующая глубину протекания процесса.

Положительному значению ЭДС соответствует самопроизвольно протекающая реакция, для неё $\Delta G < 0$. Зависимость ЭДС от концентрации и состава раствора также подчиняется уравнению Нернста:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{N_{\bar{\epsilon}} F} \ln (\prod a_i^{n_i}) = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{N_{\bar{\epsilon}} F} \sum n_i \ln a_i, \quad (1.2.8)$$

где стехиометрические коэффициенты реагентов $n_i(\text{реагентов}) < 0$, а стехиометрические коэффициенты продуктов реакции $n_i(\text{продуктов}) > 0$.

Пусть химическая реакция является итогом электродных процессов в электрохимической цепи и соответствует прохождению через неё N электронов. Тогда, применив к уравнению (1.2.6) уравнение Гиббса-Гельмгольца, получим $\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}$, где ΔH – изменение энтальпии в ходе реакции, $\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S$, и тогда уравнение зависимости ЭДС от температуры для обратимого изобарного процесса: $\mathcal{E} = -\frac{\Delta H}{N_e F} + T \frac{\Delta S}{N_e F}$. (1.2.9)

Электрохимические цепи, описанные в пунктах А и Б, называются *гальваническими полуэлементами* или *электрохимическими цепями без переноса*.

Заметим однако, что *электрохимические цепи строго равновесны лишь тогда, когда они не содержат ни одной границы раздела двух различных растворов*. А на такой границе происходят неравновесные процессы диффузии и возникает диффузионный потенциал.

Электрохимическая цепь, содержащая границу раздела двух электролитов, называется гальваническим элементом или цепью с переносом.

Рассмотрим подробнее электрическую схему такой системы на примере двух электродов разной химической природы (цинк и медь), погруженных в растворы собственных солей и замкнутых проводниками первого (металл) и второго (электролит) рода (рис. 1.2.1.).

При разомкнутой цепи в системе устанавливаются равновесия, описанные выше:

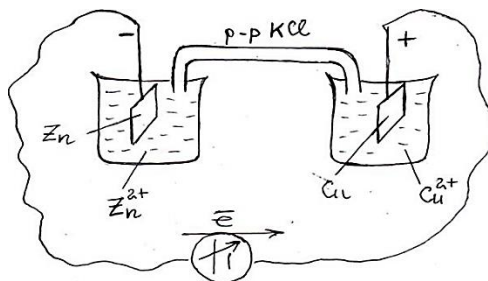
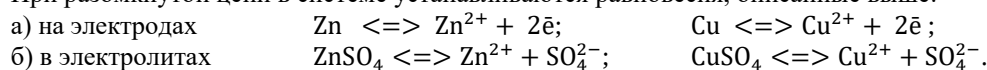
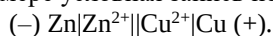


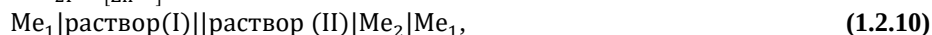
Рис. 1.2.1. Схема устройства медно-цинкового гальванического элемента

При замыкании такой системы внешним проводником и через растворы с помощью электролитического ключа (см. рис. 1.2.1) по проводнику I-го рода электроны будут перемещаться от цинковой пластины к медной в силу разной их химической природы и избытка электронов на Zn-пластине относительно Cu, что приведет к нарушению подвижных равновесий, установившихся ранее на электродах. Пришедшие на медную пластину электроны инициируют процесс восстановления катионов меди Cu^{2+} , адсорбирующихся из раствора на её поверхности: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$. В свою очередь, отток электронов от цинковой пластины сместит вправо равновесие процесса её окисления $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$.

Оба процесса (восстановления катионов меди и окисления цинковой пластины) становятся *необратимыми* и служат *источником электронов для внешней цепи, т. е. обеспечивают прохождение электрического тока через внешний проводник*. Цинковый электрод, являющийся источником электронов и заряженный **отрицательно**, называется **АНОДОМ**, а медный электрод, акцептор электронов, заряжен **положительно**, он называется **КАТОДОМ**. В нашем конкретном примере условная запись подобной системы выглядит так:



Работа по переносу заряда от анода к катоду, называемая **электродвижущей силой гальванического элемента** ($\mathcal{E}$), определяется как разность электродных потенциалов катода и анода, рассчитанных по уравнению Нернста: $\mathcal{E} = (\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$. В общем виде *схему цепи с переносом* изображают следующим образом:



где две вертикальные линии $||$ указывают на наличие диффузионного потенциала между двумя растворами.

Диффузионный потенциал является гальвани-потенциалом между точками, находящимися в разных по химическому составу фазах, а поэтому *его нельзя измерить*. Однако, чем меньше сопротивление раствора, тем меньше будет величина диффузионного потенциала.

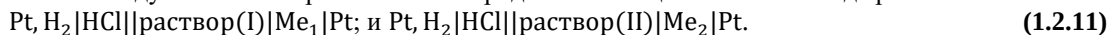
Для уменьшения диффузионного потенциала применяется т.н. «**солевой мостик**» (два раствора соединяются переходником, содержащим концентрированный раствор соли, у которой равны электропроводности противоположных ионов $\lambda_+^0 = \lambda_-^0$). Такими свойствами обладают, например, водные растворы KCl и NH_4NO_3 .

В. Оствальд предложил рассматривать скачки потенциалов на границе $\text{Me}/\text{раствор}$, т. е. фактически гальвани-потенциалы $\Delta\varphi(\text{Me}/\text{р-р})$ в качестве *абсолютных электродных потенциалов*. Но ошибочность такого решения состояла в том, что на самом деле электрохимическая цепь, построенная из двух различных металлов, содержит не два, а *три гальвани-потенциала*, поскольку $\Delta\varphi(\text{Me}_2/\text{Me}_1) \neq 0$. Следовательно, ЭДС таких цепей

нельзя получить из разности двух гальвани-потенциалов. Теория абсолютных электродных потенциалов оказалась практически неприемлемой из-за невозможности экспериментального определения отдельного гальвани-потенциала.

В настоящее время **электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полу реакции, протекающей в водном растворе.**

В **стандартном водородном электроде** (с. в. э.) платинированная платина в растворе кислоты с единичной активностью (фактически используют растворы с $a_{\pm} = 1$) омывается током водорода под давлением $1,0 \cdot 10^5$ Па. Предполагается, что диффузионный ток на границе двух растворов элиминирован, а на границе второго электрода с раствором протекает исследуемая ОВР. При записи электродного потенциала с. в. э. всегда располагается слева:



Знак электродного потенциала определяется направлением полу реакций при их самопроизвольном протекании. Например, если происходит самопроизвольное восстановление вещества Ох газообразным водородом, то $\varphi > 0$, если же, наоборот, самопроизвольно идет реакция окисления Red с выделением водорода H_2 , то $\varphi < 0$. Отсюда, $\varphi_{\text{Ox}} > 0$; $\varphi_{\text{Red}} < 0$ и ЭДС $\mathcal{E} = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} > 0$ или $\mathcal{E} = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}}$. Процесс идет самопроизвольно только в случае, когда $\mathcal{E} > 0$.

В обычных электрохимических цепях с водными растворами электролитов необратимыми процессами диффузии сольватированных электронов от одного электрода к другому можно пренебречь вследствие их исчезающе малых концентраций. Однако в устойчивых неводных растворителях (жидком аммиаке, гексаметилфосфотриамиде и др.) у электрода из щелочного металла равновесная концентрация сольватированных электронов может оказаться настолько высокой, что процесс их диффузии в растворе к другому электроду вызовет существенный саморазряд гальванического элемента и ограничит возможность его практического применения. Аналогичная ситуация может возникнуть в случае применения твердых и жидких (расплавленных) электролитов.

В заключение приведем **правила анализа любых электрохимических систем:**

1. ЭДС цепи – это потенциал правого электрода относительно левого.
2. Предполагается, что на правом электроде протекает процесс восстановления, а на левом – процесс окисления. Если же в реальной системе происходят обратные процессы, то найденная величина $\mathcal{E}$ окажется отрицательной.
3. Предполагается, что в цепях с переносом на границе двух растворов катионы переходят слева направо в количестве t_+n_+ , а анионы в количестве t_-n_- – справа налево. При противоположном направлении переносов $\mathcal{E}$ окажется отрицательной величиной.

4. Сложением всех процессов с учетом условия равенства чисел электронов, возникающих на левом электроде и расходуемых на правом, получают суммарную химическую реакцию, для которой, согласно закону Гесса, $\Delta G = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{реак}}$.

5. ЭДС цепи определяется по формуле $\mathcal{E} = -\Delta G / N_e F$. При этом, если реакция идет самопроизвольно, то $\Delta G < 0$ и $\mathcal{E} > 0$. В противном случае $\Delta G > 0$ и $\mathcal{E} < 0$.

6. С учетом уравнения Нернста для анода и катода, полная запись уравнения для расчета ЭДС имеет вид

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{Pa(\text{Ox})}{Pa(\text{Red})}. \quad (1.2.12)$$

Этому уравнению соответствует и графическая запись схемы гальванического элемента:



Типы гальванических элементов зависят от природы материалов, из которых изготовлены электроды, состава электролитов и характера окислительно-восстановительных процессов на электродах. На практике используются три типа элементов:

- 1). **Элемент Даниэля-Якоби:** $(-) \text{Me}_1 | \text{Me}_1^{n+} || \text{Me}_2^{n+} | \text{Me}_2 (+)$, при $\varphi_{\text{Me}_2/\text{Me}_2^{n+}}^0 > \varphi_{\text{Me}_1/\text{Me}_1^{n+}}^0$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{Pa(\text{Me}_2^{n+})}{Pa(\text{Me}_1^{n+})}$.
- 2). **Концентрационный элемент:** $(-) \text{Me} | \text{Me}^{n+}(\text{C}_1) || (\text{C}_2) \text{Me}^{n+} | \text{Me} (+)$, при $\text{C}_2 > \text{C}_1$ $\mathcal{E} = \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{[C_2]}{[C_1]}$. Понятно, что при равенстве концентраций $\text{C}_2 = \text{C}_1$ в системе устанавливается химическое равновесие и $\mathcal{E} = 0$.
- 3). **Окислительно-восстановительный или редокси-элемент:** $(-) \text{Me} | \text{Me}^{n+} || \text{Me}^{m+} | \text{Me} (+)$, при $m > n$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{[Me^{m+}]}{[Me^{n+}]}$$

Теперь рассмотрим **причины возникновения двойного электрического слоя.**

Гетерогенная граница, разделяющая твердый металлический электрод (он может быть и неметаллическим) и жидкий электролит (он может быть также твердым или газообразным) обладает особыми свойствами, возникающими вследствие явлений избирательной адсорбции либо химических превращений.

Так, если металлическую пластину (электрод) поместить в раствор соли металла пластины (электролит), то при этом параллельно совершаются два противоположных процесса: переход ионизированных атомов металла с электрода в электролит, и обратный переход ионов металла из электролита на электрод. Преобладающий переход ионов металла в каком-то одном направлении будет иметь место до тех пор, пока энергии ионов металла в электролите и на электроде не выровняются, т. е. не сравняются значения соответствующих электрохимических потенциалов, а значит, выровняются и скорости прямого и обратного процессов.

Процесс перехода структурных единиц металла электрода в раствор связан с потерей его атомами электронов и образованием положительно заряженных ионов: $Me - z\bar{e} \rightarrow Me^{z+}$, т. е. происходит окисление металла; обратный процесс – восстановление происходит на поверхности электрода при адсорбции ионов металла из электролита: $Me^{z+} + z\bar{e} \rightarrow Me$. При равенстве скоростей прямого и обратного процессов $v_{ox} = v_{red}$, состояние электрода и раствора не изменяется, и *электрод находится в равновесии с раствором*.

В состоянии равновесия возможны следующие *случаи*.

Случай 1. Количество ионов металла, перешедших из электролита на электрод, оказалось больше, чем количество ионов, вышедших из металла в электролит. В результате этого перехода электрод приобрел положительный заряд и, как следствие, притянул к своей поверхности отрицательно заряженные ионы электролита (рис. 1.2.2). У поверхности положительно заряженного электрода возникает обкладка из отрицательно заряженных ионов и, соответственно, скачок электрического потенциала (рис. 1.2.3).

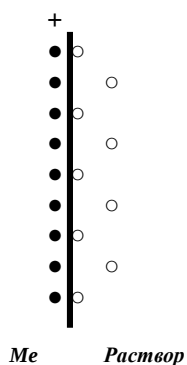


Рис. 1.2.2. Распределение положительных (●) и отрицательных (○) ионов у поверхности электрода

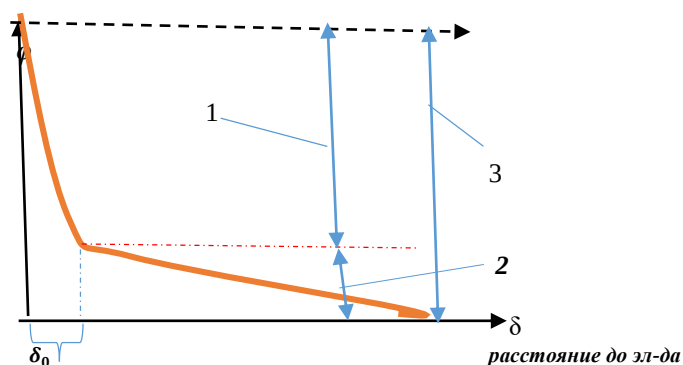


Рис. 1.2.3. Распределение скачка потенциала у положительно заряженного электрода: 1- ξ потенциал; 2 – ψ -потенциал; 3- ϕ_a – полный потенциал

Такое явление имеет место, например, при погружении медной пластинки в раствор соли меди. Часть отрицательно заряженных ионов будет притянута к поверхности электрода на минимальное расстояние δ_0 , равное сумме радиусов положительного и отрицательного ионов. На расстоянии большем, чем δ_0 , будут находиться как положительные, так и отрицательные ионы, причем последние в некотором избытке, убывающем по мере удаления от электрода; на расстоянии от электрода, соответствующем нулевому потенциалу, концентрации положительных и отрицательных ионов сравниваются, и раствор станет электро-нейтральным.

*Заряженная поверхность электрода вместе с прилегающим к нему заряженным слоем ионов электролита называется **двойным электрическим слоем (ДЭС)**.*

Часть ДЭС толщиной δ_0 , образуемая поверхностью электрода с непосредственно прилегающими к нему ионами, называется **плотной частью ДЭС**. В этой части потенциал электрода линейно изменяется в зависимости от расстояния до поверхности. Скачок потенциала в плотной части ДЭС называется **ξ -потенциалом** (дзетта-потенциалом). Часть ДЭС, расположенная за плотным слоем, называется диффузным слоем ДЭС, потенциал в ней в зависимости от расстояния изменяется нелинейно; скачок потенциала за пределами плотного слоя называется **диффузионным потенциалом** и обозначается как **ψ -потенциал** (пси-потенциал). Полный скачок потенциала ϕ_a на границе электрода с раствором складывается из суммы скачков потенциала в плотной части и диффузном слое ДЭС и называется **абсолютным скачком потенциала**:

$$\phi_a = \xi + \psi \quad (1.2.14)$$

Случай 2. Количество атомов металла, перешедших в раствор в виде положительно заряженных ионов, оказалось больше, чем количество ионов, вошедших в состав твердого электрода из раствора. Тогда на электроде останутся избыточные электроны и в этом случае электрод заряжается отрицательно по отношению к электролиту. Такой электрод притягивает к своей поверхности положительные ионы из раствора и они образуют положительно заряженную обкладку электрода (рис. 1.2.4, 1.2.5). Подобное явление имеет место, например, при погружении цинковой пластины в раствор соли цинка.

Случай 3. Скачок потенциала может возникнуть на границе раздела электрод|раствор и в том случае, когда ионы материала электрода в растворе отсутствуют, т. е. когда *электрод в данной среде является инертным*. Например, если электрод из платинированной платины поместить в разбавленный раствор хлороводородной кислоты и пропустить через раствор газообразный водород, то последний будет адсорбироваться платиной и между адсорбированным водородом и раствором кислоты установится равновесие: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2\bar{e}$, а на платине появится электрический заряд, у поверхности электрода сформируется ДЭС, возникнет скачок электрического потенциала между платиной и раствором электролита. Роль платины или другого инертного материала в возникновении ДЭС сводится к приему или отдаче электронов, участвующих в электродной реакции.

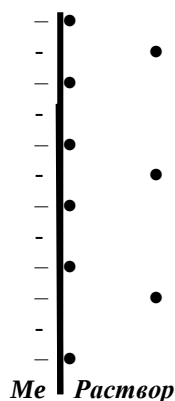


Рис. 1.2.4. Распределение положительных (•) ионов у отрицательно заряженного отрицательно заряженного электрода

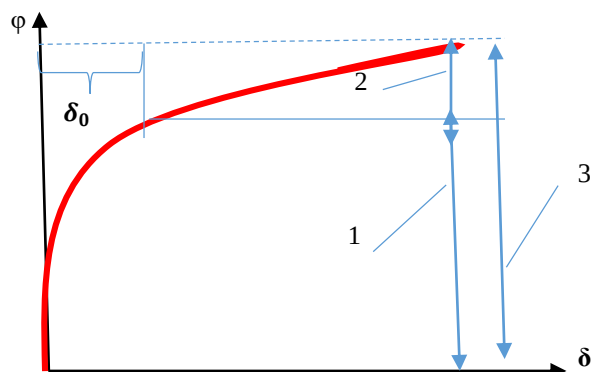


Рис. 1.2.5. Распределение скачка потенциала у отрицательно заряженного электрода: 1 – ξ -потенциал; 2 – ψ -потенциал; 3 – ϕ_a -потенциал

Для металлических электродов, находящихся в равновесии с раствором собственной соли, зависимость электродного потенциала от факторов, на него влияющих, установлена, как уже было сказано, **Нернстом**:

$$\varphi_{\text{Me}|\text{Me}^{z+}} = \varphi_{\text{Me}|\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}, \quad (1.2.15)$$

где $\varphi_{\text{Me}|\text{Me}^{z+}}$ – равновесный электродный потенциал металла на гетерофазной границе **Me|эл-г**; $\varphi_{\text{Me}|\text{Me}^{z+}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла; $a_{\text{Me}^{z+}}$ – активность (концентрация в разбавленных электролитах) ионов металла в растворе.

Правило Лютера: если какой-либо элемент в химическом соединении может проявлять различную степень окисления на промежуточных стадиях процесса, то соответствующие электрохимические реакции характеризуются разными значениями равновесных электродных потенциалов и при этом стандартный потенциал суммарной электродной реакции равен сумме стандартных потенциалов её промежуточных стадий:

$$z\varphi_{\text{сум}}^0 = \sum z_i \varphi_i^0, \quad (1.2.16)$$

где z – число электронов, участвующих в суммарной реакции;

$\varphi_{\text{сум}}^0$ – стандартный потенциал суммарной реакции;

z_i – число электронов, участвующих в i -той промежуточной стадии реакции;

φ_i^0 – стандартный потенциал i -той промежуточной стадии.

Далее рассмотрим **модели строения ДЭС**. **Г. Гельмгольц в 1853 г** для описания границы между электродом и раствором предложил **модель плоского конденсатора**: к слою зарядов на металле жестко притянуты ионы противоположного знака, так что двойной слой представляет собой своеобразный плоский конденсатор с очень малым расстоянием между его обкладками (порядка диаметра молекулы воды).

Эта теория предсказывала правильные величины ёмкости ДЭС, но не могла объяснить зависимости ёмкости и пограничного натяжения от концентрации электролита и температуры.

В 1910 г. **Ж. Гуи** и независимо от него в 1913 г. **Д. Чапмен** предложили **теорию диффузного слоя**: ионы рассматривались как математические точки, они находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода. Эта теория качественно объясняла зависимость ёмкости и пограничного натяжения от концентрации электролита и температуры. Однако количественные расчетные показатели на 7–9 порядков превышали опытные. Этот результат был связан с недопущением того, что ионы как частицы точечного размера могут бесконечно близко приближаться к поверхности электрода.

В 1924 г. **О. Штерн** учел собственные размеры ионов и силы не электростатического взаимодействия ионов с металлом, создав **теорию, аналогичную второму приближению теории Дебая-Хюккеля**: ДЭС состоит из двух частей – плотного и диффузного, разделенных **плоскостью Гельмгольца**. Толщина плотного слоя равна радиусу гидратированных ионов (0,3–0,4 нм), а его диэлектрическая постоянная значительно ниже диэлектрической постоянной в объеме электролита. Однако и эта теория не лишена недостатков: она не учитывает различие в минимальных расстояниях, до которых могут приближаться к поверхности электрода электрические центры специфически адсорбирующихся ионов.

Детальная модель ионного двойного слоя с учетом формирования **двух плоскостей Гельмгольца** была развита в работах **Д. Грэма (1947–1958 гг.)**. Согласно этой концепции, на **внутренней плоскости Гельмгольца** локализуются центры специфически адсорбированных ионов (они частично дегидратированы со стороны металла, а поэтому входят внутрь плотного слоя, приближаясь значительно к поверхности электрода по сравнению с полностью гидратированными поверхностно-неактивными ионами). В то же время **внешняя плоскость Гельмгольца** представляет собой границу максимального приближения к поверхности электрода электрических центров всех ионов, находящихся в диффузной части ДЭС и участвующих в тепловом движении.

Кроме разности потенциалов, создаваемой зарядами металла и ионами ДЭС, электрические свойства границы раздела электрод/раствор зависят также от находящихся на поверхности *полярных молекул растворителя*. Ориентация диполей, разумеется, изменяется при изменении заряда электрода. Модели ДЭС, учитывающие изменение ориентации диполей растворителя, разрабатывались в начале 60-х гг. XX столетия. **Р. Уоттс-Тобин (1961 г.)** и **Дж. Макдональд (1962 г.)** предполагали существование в плотной части ДЭС **двух состояний диполей воды**, ориентированных либо положительным, либо отрицательным концом к поверхности электрода. Взаимодействие этих диполей с зарядами электрода и друг с другом подчиняется законам классической электростатики.

Существенную роль в строении ДЭС на границе электрод/раствор играет также *выход электронного газа* за пределы кристаллической решетки металла (ионного остова), что изменяет ёмкость ДЭС и пограничное натяжение электрода. Вклад «металлической» составляющей в ёмкость ДЭС был впервые рассмотрен **О. Райсом (1928 г.)**, но его выводы значительно опередили время. Лишь в **1982 г.** в США состоялась специальная международная конференция, посвященная новым, нетрадиционным подходам к изучению электронных и молекулярных аспектов контакта металла с раствором электролита.

Наконец, на строение границы между электродом и раствором существенное влияние оказывает *адсорбция нейтральных органических молекул*. В этом случае раздвигаются обкладки эффективного двойно-слоя конденсатора, снижается диэлектрическая постоянная плотного слоя, а также возникает дополнительный скачок потенциала, связанный с ориентационной адсорбцией органических диполей. Первая такая модель *двух параллельных конденсаторов* была предложена **А. Н. Фрумкин** в **1926 г.**

Однако, окончательной модели, учитывающей абсолютно все аспекты до сих пор нет.

На границах раздела Ме/расплавы и полупроводник/раствор существуют некоторые особенности в строении ДЭС. Рассмотрим и их.

А). Двойной электрический слой в расплавленных средах.

Характер зависимости ёмкости ДЭС от потенциала (рис. 1.2.6) объясняется изменением структуры расплавленных солей в при электродном слое при удалении от точки нулевого заряда $E_{q=0}$, и, возможно, деформацией ионов. По их влиянию на ёмкость ДЭС галогениды щелочных металлов делят на две группы:

а) в расплавах солей Li и Na ёмкость велика, сильно зависит от природы аниона и существенно возрастает с ростом температуры;

б) в расплавах солей K и Cs ёмкость относительно мала, слабо зависит от природы аниона и температуры.

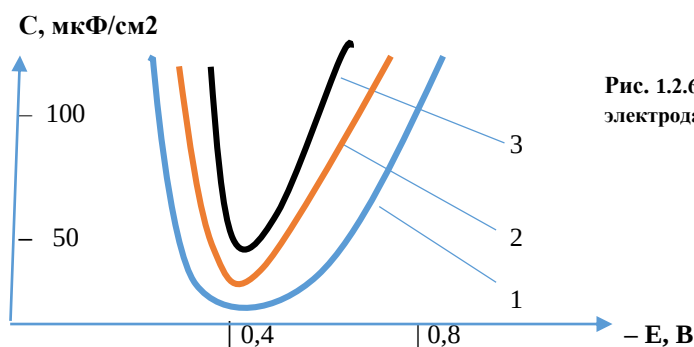


Рис. 1.2.6. Зависимость ёмкости ДЭС от потенциала электрода для расплавов Pb/LiCl (3); Pb/NaCl (2); Ag/NaCl (1)

Качественно эти тенденции можно объяснить тем, что Cl^- и Br^- – анионы имеют больший объем, чем катионы Li^+ и Na^+ . Поэтому между анионами возникает значительное отталкивание, определяющее структуры таких расплавов: катионы располагаются свободно в октаэдрических полостях, образованных более плотно упакованными анионами. Наоборот, для галогенидов K^+ и Cs^+ радиусы катионов и анионов близки, поэтому в структуре расплава ионы с зарядом разного знака занимают равноправное положение. При подаче разности потенциалов на электрод в поверхностном слое возникает, согласно *теории Р. Р. Догондзе – Ю. А. Чизмаджеева*, своеобразный **многослойный конденсатор** (знакопеременная структура расплава), что является следствием очень сильной корреляции между катионом и анионом в расплавах. В первом слое ионов заряд противоположен по знаку заряду электрода и превосходит его по величине; во втором слое заряд меньше по величине, чем в первом, и противоположен по знаку заряду электрода и т. д. В результате избыток анионов в первом слое приводит к тому, что в соседнем (втором) слое оказывается избыток катионов, в третьем – снова анионов и т. д.

Возникновение знакопеременной структуры характерно не только в расплавах, но и в высококонцентрированных водных растворах перхлоратов, нитратов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Б). Двойной электрический слой на границе полупроводник/раствор.

В макроскопических твердых телах, проявляющих свойства фазы, количество энергетических уровней и подуровней, на которые расщепляются атомы, очень велико, и эти уровни располагаются очень близко друг к другу, что позволяет рассматривать их как непрерывную энергетическую зону. Например, уровни валентных электронов образуют валентную зону, а более высокие и незаполненные при $T = 0$ уровни – зону проводимости. В

металлах две эти зоны перекрываются (рис. 1.2.7), и под влиянием внешнего электрического поля электроны могут свободно перемещаться на более высокие уровни, обеспечивая электропроводность металла. В полупроводниках между валентной зоной и зоной проводимости имеется **запрещенная зона** (электроны не обладают энергией, соответствующей этой зоне). В чистых (собственных) полупроводниках, например, в Ge или Si, запрещенная зона – уровень Ферми располагается примерно посередине между верхним уровнем валентной зоны и нижним уровнем зоны проводимости (рис. 1.2.8).

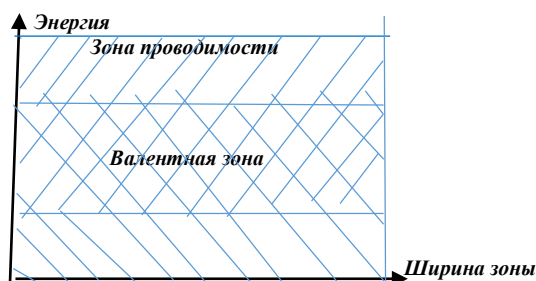


Рис. 1.2.7. Зонная структура металла

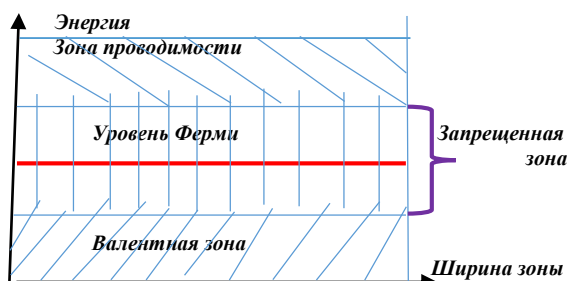


Рис. 1.2.8. Зонная структура полупроводника с собственной проводимостью

При $T = 0$ валентная зона полупроводника целиком заполнена электронами, а зона проводимости их не содержит, поэтому возникновение электрического тока исключено. Но при $T > 0$ некоторое число электронов переходит в зону проводимости, образуя два ряда носителей тока: свободные электроны в зоне проводимости и «дырки» в валентной зоне, причем, число электронов n_0 в зоне проводимости равно числу дырок p_0 в валентной зоне: $n_0 = p_0$. В зависимости от энергии перехода, т. е. от ширины запрещенной зоны, это число изменяется обычно в пределах 10^{13} - 10^{16} частиц/см³. Если на полупроводник подать напряжение извне, то электрическое поле ДЭС нарушает это равенство. Однако произведение числа свободных электронов на число дырок для конкретного полупроводника остаётся постоянным: $np = K$.

Рассмотренное строение ДЭС характерно для собственных полупроводников, в которых нет ни объемных примесей (добавок), ни поверхностных состояний, обусловленных адсорбцией чужеродных атомов. Однако часто полупроводник содержит в качестве примесей атомы другого вещества, резко увеличивающего число свободных носителей заряда. Например, при допировании германия Ge мышьяком As добавки являются донорами электронов (резко увеличивается число n). Но поскольку произведение np в присутствии доноров остается постоянным, то соответственно уменьшается число дырок. Проводимость таких примесных полупроводников n -типа осуществляется в основном за счет свободных *электронов-доноров* в зоне проводимости. Если же примесные атомы увеличивают p , то растёт дырочная проводимость и соответственно уменьшается число свободных электронов. Такого рода примеси, например, галлия Gl в германии Ge, называют *акцепторами электронов*. Зонные структуры примесных полупроводников n - и p -типа схематически изображены на рис. 1.2.9 (а и б).

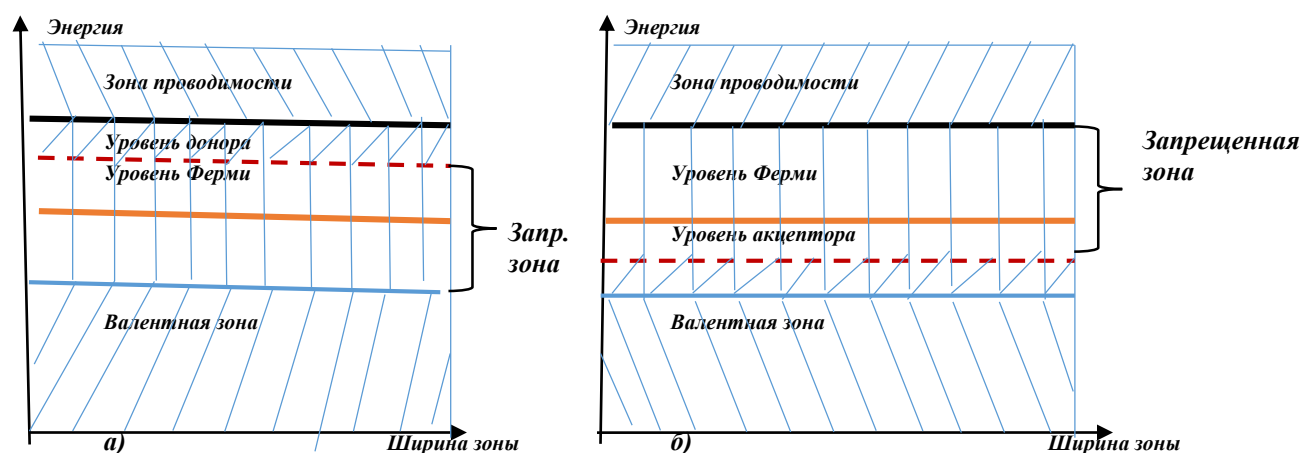


Рис. 1.2.9. Зонная структура примесных полупроводников: а) n -типа; б) p -типа

В присутствии примесей равенство электронов и дырок в объеме полупроводника становится уже несправедливым, вместо него следует записать $n_0 + n_A = p_0 + p_D$, где n_A – число акцепторов электронов; p_D – число электронов-доноров.

Электрическое поле ДЭС не изменяет концентрацию доноров и акцепторов электронов, а оказывает влияние лишь на распределение свободных электронов и дырок. Качественно распределение потенциала в ДЭС остаётся таким же, как и для чистого полупроводника.

Влияние поверхностных состояний на распределение поля ДЭС в полупроводнике качественно аналогично влиянию специфически адсорбированных ионов на распределение потенциала на межфазной границе Ме/раствор. В обоих случаях происходит падение скачка потенциала на границе Ме с раствором и увеличение скачка потенциала в плотном слое раствора. Поведение такого полупроводника в плане строения ДЭС приближается к поведению металлического электрода.

Важной особенностью полупроводниковых электродов является возможность изменения их потенциала под действием света. Такое изменение ϕ называют **фотопотенциалом**. Для возникновения фотопотенциала необходимо, чтобы энергия кванта света $h\nu$ была не меньше ширины запрещенной зоны: $h\nu \geq E_{зп}$ (1.2.17)

При выполнении этого условия попадающие в область пространственного заряда фотоны переводят электроны из валентной зоны в зону проводимости, генерируя тем самым пару носителей заряда: электрон и «дырку». В зависимости от направления электрического поля в полупроводнике один из носителей заряда перемещается в объем полупроводника, а другой – к границе с раствором, что препятствует рекомбинации электрона с «дыркой». Достигающие поверхности заряды могут затем реагировать с электроно-активными компонентами раствора. Наиболее значительные эффекты, при которых отрицательный фотопотенциал достигает сотен мВ, наблюдаются на примесных полупроводниках *n*-типа. Следует также отметить, что увеличение энергии кванта света выше $E_{зп}$ практически не отражается на сдвиге ϕ , а тысячекратное увеличение интенсивности освещения повышает фотопотенциал всего на 30 %.

Большая группа металлических электродов, таких как Al, Ta, Nb, Ti и др., в водных растворах покрывается толстым слоем фазовых оксидов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Поэтому изучение строения границы полупроводник/раствор является полезным при исследовании строения ДЭС на таких электродах.

Теперь дадим характеристику **методам определения равновесных потенциалов** с помощью электродов сравнения. Универсальным стандартным электродом сравнения при измерении потенциалов металлов является **водородный электрод**, стандартное значение его электродного потенциала принято равным нулю $\phi_{H_2|2H^+}^0 = 0$. При этом возможны **три случая**:

а) если $\phi_{\frac{Me}{Me^{n+}}} > \phi_{\frac{H_2}{2H^+}}$, то в системе $Me|Me^{n+}||2H^+|H_2$ металл играет роль восстановителя, а ионы $2H^+$ – окислителя. На электродах будут протекать процессы: (анод) $|Me - n\bar{e} \rightleftharpoons Me^{n+}$; (катод) $|2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$. Разность потенциалов ($\Delta\phi$) $\Delta\phi = \phi_K - \phi_A$ и $\Delta\phi = \phi_{H_2|2H^+}^0 - \phi_{Me|Me^{n+}}^0 = 0 - \phi_{Me|Me^{n+}}^0$ и тогда $\phi_{Me|Me^{n+}}^0 < 0$;

б) если $\phi_{\frac{Me}{Me^{n+}}} < \phi_{\frac{H_2}{2H^+}}$, то в системе $H_2|2H^+||Me^{n+}|Me$ восстановитель – водород (H_2), окислитель – ионы металла (Me^{n+}): (анод) $|H_2 - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H^+$; (катод) $|Me^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons Me^0$. И тогда разность потенциалов $\Delta\phi = \phi_{Me|Me^{n+}}^0 - \phi_{H_2|2H^+}^0 = \phi_{Me|Me^{n+}}^0$. Следовательно, в этом случае $\phi_{Me|Me^{n+}}^0 > 0$;

в) если $\phi_{Me|Me^{n+}}^0 = \phi_{H_2|2H^+}^0$, то энергия химического процесса бесконечно мала и она не превращается в энергию электрического тока.

«**Электрохимический ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов металлов**» («ряд напряжений металлов») построен по отношению к **с. в. э.** Положение каждого металла в нем определяется величиной потенциала металла относительно потенциала стандартного водородного электрода, величина которого принята равной нулю:

Li; Rb; Cs; K; Ra; Ba; Ca; Na; La; Mg; Be; Hf; Al; Ti; Zr; V; Mn; W; Se; Zn; Cr; Sb; Ga; Fe; Cd; Tl; Co; Ni; Mo; Sn; Pb; H₂; Ge; Cu; O₂; Te; Rh; Hg; Ag; Pd; Pt; Au.

Все **металлы** с потенциалом более отрицательным, чем потенциал водородного электрода (*расположенные левее водорода*), в водных растворах термодинамически неустойчивы, *подвергаются окислению самопроизвольно* в сторону получения окисленных форм этих металлов с *одновременным разложением воды и выделением* из неё *газообразного водорода*.

Все металлы с менее положительным потенциалом, чем потенциал кислородного электрода (*расположенные левее кислорода*), термодинамически неустойчивы в контакте с воздухом и водой, *самопроизвольно подвергаются окислению* с одновременным восстановлением кислорода из воздуха и превращением его в воду или в пероксид водорода.

Если **металл** расположен в электрохимическом ряду между водородом и кислородом, то разложение воды с выделением водорода в присутствии кислорода становится термодинамически невозможным.

Наконец, *металлы* с более положительным потенциалом, чем у равновесного кислорода (*расположенные правее кислорода*), являются термодинамически неустойчивыми и окисляют воду с выделением кислорода, сами при этом *восстанавливаются*.

Используя термодинамические подходы, также можно предположить вероятность прохождения той или иной окислительно-восстановительной реакции.

Классификация электродов. На практике применяются различные типы электродов. Электрод представляет собой двух или трехфазную систему, состоящую из окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, находящихся в равновесии. Электроды могут быть классифицированы по разным признакам, но, к сожалению, до настоящего времени отсутствует единая классификация и единая терминология для обозначения различных типов электродов и электродных реакций. Наиболее часто используется классификация, основанная на природе окисленной и восстановленной форм веществ – участников электродного процесса. С этой точки зрения различают несколько типов электродов.

1. Электроды первого рода. К ним относятся:

а) **электроды из металла**, опущенные в электролит с ионами этого же металла. Например, Zn/Zn^{2+} или Cu^{2+}/Cu . В первом случае электрод участвует в реакции окисления, т. е. служит анодом, $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; во втором случае – медный электрод восстанавливается $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$, т. е. является катодом. С учетом того, что потенциал водородного электрода (электрода сравнения при измерении) равен нулю, а активность металла принята за единицу, значения потенциалов в предлагаемых случаях будут выражаться следующими формулами:

$$\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = -(\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln a(\text{Zn}^{2+})); \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln a(\text{Cu}^{2+}).$$

Поскольку в выражения для электродного потенциала входит активность катионов металла, *металлические электроды первого рода называют электродами, обратимыми относительно катионов*;

б) **электроды из неметалла**, погруженные в раствор, где имеются анионы этого неметалла. Например, на селеновом неметаллическом электроде первого рода $\text{Se}^{2-}|\text{Se}$ протекает реакция $\text{Se} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Se}^{2-}$. Потенциал такого электрода будет равен $\varphi_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}} = \varphi_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a(\text{Se})}{a(\text{Se}^{2-})} = \varphi_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}}^0 - \frac{RT}{N_e F} \ln a(\text{Se}^{2-})$.

Этот электрод обратим относительно аниона, его потенциал является функцией активности аниона. Отсюда вывод: *неметаллические электроды первого рода называют электродами, обратимыми относительно анионов*;

в) **амальгамные электроды**, они состоят из амальгамы металла (сплава металла со ртутью), погруженной в раствор с катионами этого металла. Например, на амальгамном кадмиевом электроде протекает реакция $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} + \text{Hg} \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$. Поскольку в таких системах может изменяться концентрация как окисленной $a(\text{Cd}^{2+})$, так и восстановленной $a(\text{Cd}(\text{Hg}))$ (активность кадмия в амальгаме) форм, потенциал станет равным

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a(\text{Cd}^{2+})}{a(\text{Cd}(\text{Hg}))};$$

г) **газовые электроды**, состоящие из инертного металла (обычно платины), находящегося в одновременном контакте с газом и с раствором, содержащим ионы этого газа. Газовые электроды могут быть обратимы относительно катионов (водородный) и анионов (хлорный, кислородный).

Например, на **газовом водородном электроде** $2\text{H}^+|\text{H}_2$, Pt возможно протекание **двух типов реакций**:

а) *в кислотной среде* (при $\text{pH} < 7$) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ и для неё уравнение Нернста при температуре 298 К имеет вид $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(\text{H}^+)}{P(\text{H}_2)}$. Как было отмечено выше, потенциал стандартного водородного электрода $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$, а значит, равновесный потенциал водородного электрода будет зависеть от активности ионов водорода $a(\text{H}^+)$ и парциального давления газообразного водорода $\bar{P}(\text{H}_2)$:

$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,0591 \lg a(\text{H}^+) - 0,0295 \lg \bar{P}(\text{H}_2).$$

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$, получаем формулу для расчета равновесного потенциала водородного электрода при температуре 298 К: $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,0591 \text{pH} - 0,0295 \lg \bar{P}(\text{H}_2)$; (1.2.18)

Если при этом относительное парциальное давление водорода будет равно единице, т. е. $\bar{P} = P/P^0 = 1$, где $P^0 = 100$ кПа, то уравнение (1.2.18) еще более упрощается: $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,0591 \text{pH}$;

б) *в нейтральной или основной среде* (при $\text{pH} \geq 7$) реакция на электроде $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. В данном случае уравнение Нернста при стандартной температуре приобретает иной вид:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{\bar{P}(\text{H}_2) \cdot a^2(\text{OH}^-)}.$$

Заметим, что потенциал стандартного водородного электрода в щелочной или нейтральной среде отличен от нуля, он равен $\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0 = -0,828$ В. Решая данное уравнение с учетом того, что $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) = 14 - \text{pH}$, получим

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} = -0,828 - 0,0295 \lg \bar{P}(\text{H}_2) + 0,0591 \text{pOH} \quad (1.2.19)$$

$$\text{или} \quad \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} = -0,0591 \text{pH} - 0,0295 \lg \bar{P}(\text{H}_2). \quad (1.2.20)$$

Газовый кислородный электрод представляет собой насыщенную кислородом платинированную платину, погруженную в кислотную или основную среду. В этом случае на электроде возможны два процесса:

а) *в кислотной среде* $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, для неё уравнение Нернста примет вид

$$\varphi_{\text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{\bar{P}(\text{O}_2) \cdot a^4(\text{H}^+)}{1} \text{ или } \varphi_{\text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,0591 \lg a(\text{H}^+) + 0,0148 \lg \bar{P}(\text{O}_2).$$

Учитывая то, что потенциал стандартного кислородного электрода при активности катионов водорода равной 1 моль/л и давлении кислорода 100 кПа равен +1,229 В, а также $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$, в окончательном виде получим

$$\varphi_{\text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,0591 \text{pH} + 0,0148 \lg \bar{P}(\text{O}_2), \quad (1.2.21)$$

$$\text{а при } \bar{P}(\text{O}_2) = 1 \quad \varphi_{\text{O}_2|2\text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,0591 \text{pH}; \quad (1.2.22)$$

б) *в нейтральной или основной среде* $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ значение кислородного электрода

$$\varphi_{\text{O}_2|4\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2|4\text{OH}^-}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{\bar{P}(\text{O}_2)}{a^4(\text{OH}^-)}.$$

Потенциал стандартного кислородного электрода в основной среде с активностью гидроксил-ионов 1 моль/л и давлением кислорода 100 кПа равен +0,401 В. При этом $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) = 14 - \text{pH}$. И тогда

$$\varphi_{\text{O}_2|4\text{OH}^-} = 0,401 + 0,0591 \text{pOH} + 0,0148 \lg \bar{P}(\text{O}_2) \text{ или} \quad (1.2.23)$$

$$\text{а при } \bar{P}(\text{O}_2) = 1 \text{ и температуре } 298 \text{ К} \quad \varphi_{\text{O}_2|4\text{OH}^-} = 1,229 - 0,0591 \text{pH}. \quad (1.2.24)$$

На газовом хлорном электроде $2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2, \text{Pt}$ протекает реакция $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ и электродный потенциал равен

$$\varphi_{2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2} = \varphi_{2\text{Cl}^-|\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{P(\text{Cl}_2)}{a^2(\text{Cl}^-)}. \quad (1.2.25)$$

Как видно из представленных реакций, протекающих на электродах первого рода, одной из форм, окисленной или восстановленной, является простое соединение (атомы металла, неметалла или молекулы газа), а другой формой – ионы этого соединения.

2. Электроды второго рода. Они состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, содержащей такой же анион, что и у труднорастворимого соединения. Например, хлорид-серебряный электрод $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$, состоящий из серебряной проволоки или пластины, покрытой осадком серебра хлорида и находящейся в растворе хорошо растворимого калия хлорида (KCl). Протекающая на электроде реакция имеет вид: $\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Потенциал этого электрода записывается так:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^-)} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{N_e F} \ln a(\text{Cl}^-). \quad (1.2.26)$$

Электроды второго рода **обратимы относительно аниона**. Реакция, протекающая на электроде, кроме ионов простых веществ содержит также ограниченно растворимое соединение.

К электродам второго рода относятся также и **окисидные электроды** из металла, покрытого оксидом этого металла и находящегося в основном растворе с гидроксид-ионами. Например, ртутно-оксидный электрод второго рода $\text{OH}^-|\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}$ обратим относительно гидроксид-ионов. На нем протекает следующая реакция восстановления ртути из оксида $\text{Hg}_2\text{O} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$. Уравнение Нернста для этого электрода имеет вид

$$\varphi_{\text{OH}^-|\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{OH}^-|\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a(\text{Hg}_2\text{O})}{a^2(\text{Hg}) \cdot a^2(\text{OH}^-)} = \varphi_{\text{OH}^-|\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}}^0 - 0,0591 \cdot \lg a(\text{OH}^-).$$

Электроды второго рода обладают высокой стабильностью, их равновесный потенциал хорошо воспроизводится, быстро устанавливается. Поэтому такие электроды часто применяют в качестве электродов сравнения.

3. Электроды третьего рода. Они довольно редко встречаются, состоят из металла Me_1 , покрытого труднорастворимой солью этого металла Me_1An_1 с добавлением более растворимой соли второго металла Me_2 с одноименным анионом Me_2An_1 и погруженного в раствор, содержащий хорошо растворимую соль второго металла Me_2An_2 . В качестве примера электрода третьего рода рассмотрим систему $\text{Pb}^{2+}|\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}$, в которой протекает электродный процесс: $2\text{AgCl} + 2\bar{e} + \text{Pb}^{2+} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$.

В этом электроде металл (Ag) находится в контакте с двумя ограниченно растворимыми солями. При работе элемента происходит превращение менее растворимой соли в более растворимую т. к. $K_s(\text{AgCl}) \ll K_s(\text{PbCl}_2)$. Здесь потенциал серебра определяется активностью ионов серебра, а активность ионов серебра – коэффициентом растворимости соли AgCl и активностью хлорид-ионов. В свою очередь, активность ионов Cl^- зависит от растворимости соли PbCl_2 и активности ионов Pb^{2+} . Следовательно, потенциал электрода равен:

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + b_0 \cdot \ln a(\text{Ag}^+) = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + b_0 \ln K_s(\text{AgCl}) - b_0 \ln a(\text{Cl}^-) = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + b_0 \ln K_s(\text{AgCl}) - \frac{b_0}{2} \ln K_s(\text{PbCl}_2) + \frac{b_0}{2} \ln a(\text{Pb}^{2+}) = \varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 + \frac{b_0}{2} \ln a(\text{Pb}^{2+});$$

где $b_0 = 2,3 \frac{RT}{F}$, при этом

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + b_0 \ln K_s(\text{AgCl}) - \frac{b_0}{2} \ln K_s(\text{PbCl}_2) = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{b_0}{2} \ln \frac{K_s(\text{AgCl})}{K_s(\text{PbCl}_2)}.$$

4. Окислительно-восстановительные электроды. Они представляют собой электроды из инертного металла (обычно платиновые), опущенного в электролит, содержащий вещества в окисленной и восстановленной формах. Платина играет роль только передатчика электронов, участвующих в обратимой окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе. Различают:

а) *простые окислительно-восстановительные системы*, в которых изменяются только заряды ионов. Например, на электроде $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$ протекает реакция $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ и уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})};$$

б) *сложные окислительно-восстановительные системы* вовлекают в реакцию и другие компоненты раствора. Например, на электроде $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+|\text{Pt}$ протекает реакция $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Уравнение Нернста для потенциала этого электрода имеет вид:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

Как показано в примерах, реакции на окислительно-восстановительных электродах не связаны с выделением из электролита или растворением в нем простых веществ, а связаны с изменением зарядов ионов в растворе.

При изучении темы 3 «**ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**» основное внимание должно быть уделено теоретическим особенностям поведения электролитов в состоянии их химического равновесия. В частности, сам процесс растворения одного вещества в другом подчиняется второму закону термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Процесс будет протекать *самопроизвольно* при условии $\Delta G < 0$ и $|\Delta H| < |T\Delta S|$.

Из этого закона вытекают три следствия:

- а) при растворении твердого вещества в жидкости (т/ж) его *растворимость возрастает с ростом температуры* ($T > 0$ и $\Delta S > 0$);
 б) при растворении газа в жидкости (г/ж) его *растворимость возрастает с понижением температуры* ($T < 0$ и $\Delta S < 0$);
 в) при смешивании двух жидкостей (ж/ж) их *растворимость не зависит от температуры* ($\Delta S = 0$; $\Delta H \leq 0$).

Механизм процесса растворения состоит из трех стадий: **диспергирования, диссоциации, диффузии**. При этом *диспергирование* исключается при растворении газов в жидкостях; процесс *диссоциации* реализуется лишь при сочетании полярного растворенного вещества и полярного растворителя, и лишь стадия *диффузии* присутствует во всех системах.

В **реальных растворах** в отличие от идеальных систем наблюдается **взаимодействие** между молекулами растворителя и частицами растворяемого вещества (стадия *сольватации*, в водных растворах – *гидратации*), а также взаимовлияние всех структурных единиц друг на друга. В результате их подвижность уменьшается, что требует корректировки теории растворения, в том числе.

В электрохимии наибольший интерес представляют электропроводящие системы – растворы электролитов. На них и следует сейчас остановиться. **Электролитами** называют химические соединения, которые под действием растворителя полностью или частично разлагаются (диссоциируют) на заряженные структурные составляющие – ионы. Различают **сильные** (100 % диссоциация) и **слабые** (менее 100 % разложения) электролиты. В связи с развитием исследований неводных растворов доказано (Измайлов и др.), что **сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями одних и тех же химических соединений** в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным, а в другом растворителе – слабым.

В растворах **слабых электролитов** силы электростатического взаимодействия между ионами *меньше* по сравнению с растворами сильных электролитов той же концентрации вследствие частичной диссоциации слабых электролитов. В растворах **сильных электролитов** (даже очень разбавленных) электростатическое *взаимодействие между ионами велико*. Именно поэтому в электрохимии **в качестве идеальных растворов рассматривают очень разбавленные (менее 0,001 м.) растворы сильных электролитов и используют метод активности**.

Активность – величина, показывающая во сколько раз действующая концентрация раствора меньше его истинной концентрации вследствие указанных взаимодействий:
$$a = \gamma \cdot C_m, \quad (1.3.1)$$
 где γ – коэффициент активности раствора, а C_m – его моляльная концентрация.

Коэффициент активности электролита вычисляется из экспериментальных данных с учетом законов Рауля и Вант-Гоффа:

$$\gamma = \frac{\Delta T_{кр}(\text{практ})}{\Delta T_{кр}(\text{теор})} = \frac{\Delta T_{кип}(\text{практ})}{\Delta T_{кип}(\text{теор})} = \frac{p(\text{практ})}{p(\text{теор})} \leq 1. \quad (1.3.2)$$

Поскольку активность отдельных ионов опытным путем определить невозможно, то в электрохимии введено понятие **средней активности ионов электролита** как *среднего геометрического из активностей катиона и аниона этого электролита*:

$$a_{\pm} = \sqrt[{\nu}]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}; \quad \text{где } \nu = \nu_+ + \nu_-. \quad (1.3.3)$$

В свою очередь, **активности катиона и аниона** выражаются соотношениями: $a_+ = \gamma_+ \cdot m_+$, $a_- = \gamma_- \cdot m_-$, при этом

$$m_+ = m \cdot \nu_+, \quad m_- = m \cdot \nu_-. \quad (1.3.4)$$

В этих уравнениях m_+ и m_- – моляльные концентрации ионов в растворе электролита; ν_+ и ν_- – стехиометрические коэффициенты при ионах в уравнении электролитической диссоциации электролита; γ_+ и γ_- – **коэффициенты активности ионов в растворе**.

Сравнивая уравнения (1.3.4) с уравнением (1.3.3), легко понять, что **средний коэффициент активности электролита** $\gamma_{\pm}$ представляет собой *среднее геометрическое коэффициентов активности катиона и аниона*:

$\gamma_{\pm} = \sqrt[{\nu}]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}}$, а **средняя моляльная концентрация ионов электролита** в растворе $m_{\pm}$ – это *среднее геометрическое из моляльных концентраций катиона и аниона* $m_{\pm} = \sqrt[{\nu}]{m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}}$. По аналогии можно

принять, что и $\nu_{\pm} = \sqrt[{\nu}]{\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}}$, и тогда

$$m_{\pm} = m \cdot \nu_{\pm}. \quad (1.3.5)$$

Таким образом, **средняя моляльность ионов в электролите не равна моляльности самого электролита**. Более того, средняя активность ионов в растворе и средний коэффициент активности зависят не только от природы электролита и растворителя, но и от концентрации раствора через его плотность, от молярной массы растворителя и растворяемого вещества.

В электрохимии за **стандартное состояние для растворителя** в растворе электролита выбирается чистый растворитель, для которого $a = 1$ и $\gamma = 1$. За **стандартное состояние для сильного электролита** в растворе выбирается *гипотетический раствор* со средней концентрацией ионов электролита (выраженной любым способом), равной единице $a_{\pm} = 1$, и со свойствами предельно разбавленного раствора, когда $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$.

Рассмотрим схематично процесс диссоциации химического соединения в растворе, состоящий в полном объеме из трех стадий.

I-я стадия – молекулярная диссоциация под действием Ван-дер-ваальсовых сил, направленных от растворителя к растворяемому веществу (рис. 1.3.1):

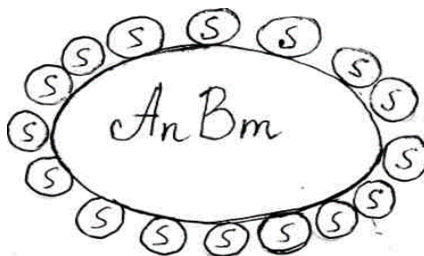
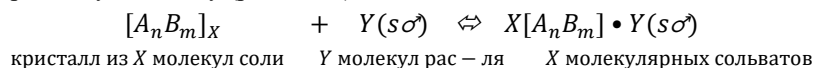


Рис. 1.3.1. Структура молекулярного сольвата

II-я стадия – электролитическая диссоциация (под действием полярных молекул растворителя происходит разрыв химических связей в частице растворяемого вещества (*энтальпийный фактор*), рис. 1.3.2):

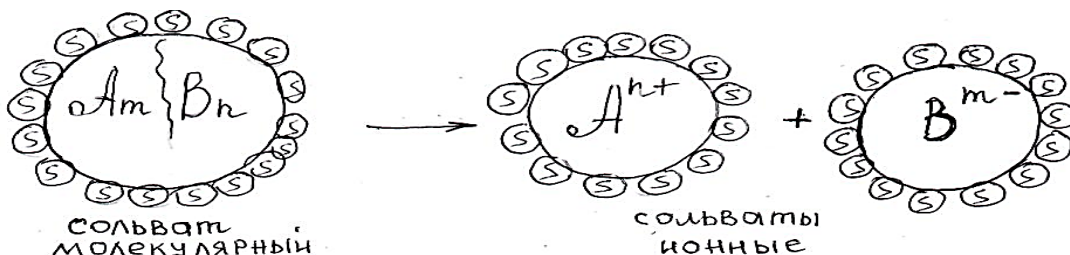
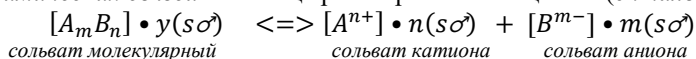


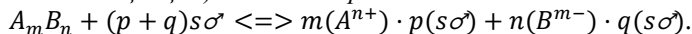
Рис. 1.3.2. Схема диссоциации молекулярных сольватов с образованием сольватированных ионов

III-я стадия – диффузия сольватированных агрегатов (сольватов ионов) по всему объему раствора (*энтропийный фактор*).

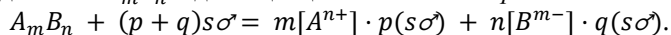
Если отсутствует II-я стадия раствор является **неэлектролитом**. При полной сольватации система обладает электрической проводимостью, ее называют **ионным проводником II рода**.

Основные положения электролитической теории диссоциации Аррениуса (1887 г.)

1). Процесс распада вещества на ионы противоположного знака под действием молекул полярного растворителя (*электролитическая диссоциация*) является *обратимым*:



2). Для ионных соединений $A_m B_n$ – диссоциация *полная и необратимая*



Например, $\text{Me}(\text{OH})_n = \text{Me}^{n+} + n\text{OH}^-$ или $\text{Me}_n \text{An}_m = n\text{Me}^{m+} + m\text{An}^{n-}$.

3). Если соединение $A_m B_n$ диссоциирует на ионы частично, то их доля (*степень электролитической диссоциации* α) указывает на силу электролита

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \leq 1, \quad (1.3.6)$$

где N – количество распавшихся на ионы молекул вещества, N_0 – общее число растворенных молекул. Электролит сильный, если $\alpha = 1$ и слабый, если $\alpha < 1$.

4). При *обратимой диссоциации слабых электролитов* устанавливается **химическое равновесие**. По закону действующих масс его константа $k_{\text{равн}}$ соответствует **константе электролитической диссоциации** $k_d = k_{\text{равн}}$.

Уравнение диссоциации слабого электролита $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$ и для него $k_d = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]}$ (1.3.7)

Константа диссоциации k_d зависит от концентрации раствора C_μ , от температуры T и природы растворяемого вещества.

Для однозарядных ионов, образующихся при диссоциации по уравнению $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, $k_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$, $\alpha = \frac{[A^+]}{C_\mu}$ и $[A^+] = [B^-] = \alpha C_\mu$; $[AB] = C_\mu - \alpha C_\mu = C_\mu(1 - \alpha)$. Тогда $k_d = \frac{\alpha^2 C_\mu}{1 - \alpha}$ (1.3.8)

Мы получили **закон разведения К. Оствальда (1888)**: с увеличением концентрации электролита степень его диссоциации всегда уменьшается и наоборот, степень диссоциации электролита тем больше, чем он более разбавлен. Частным случаем закона разведения являются очень слабые электролиты, для них $\alpha \ll 1$ и в уравнении (1.3.8) можно пренебречь знаменателем, тогда $\alpha = \sqrt{K_d/C_\mu}$. (1.3.9)

Недостатки теории Аррениуса:

– не объясняет причины и механизмы образования ионов в растворе в зависимости от природы растворителя;

– не выявляет сложностей зависимости степени диссоциации электролита от концентрации и температуры.

Электростатическая теория поведения сильных электролитов (П. Дебая – Э. Хюккеля, 1927).

Электростатическая теория поведения разбавленных растворов сильных электролитов позволила теоретически обосновать и вычислить средний коэффициент активности электролита, электрическую проводимость сильных электролитов, а также теоретически обосновала правила ионной силы раствора.

1) Причинами возникновения ионов в растворе при растворении электролита (т. е. причинами диссоциации электролита) являются:

а) **уменьшение сил межмолекулярного взаимодействия** между частицами растворенного вещества (в сравнении с силами взаимодействия в чистом веществе) вследствие высокой диэлектрической проницаемости растворителя. Так, в ионном кристалле поваренной соли (относительная диэлектрическая проницаемость $D = 1,0$) силы притяжения ионов противоположного знака подчиняются закону Кулона $f = -\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$, (1.3.10)

где f – силы взаимодействия зарядов; q_1 и q_2 – заряды ионов; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; r – сумма ионных радиусов.

В водном же растворе, где относительная диэлектрическая проницаемость $D = 81$, эти силы будут в 81 раз меньше, т. к.:

$$f = -\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi D \epsilon_0 r^2}. \quad (1.3.11)$$

Энергия иона в растворе также уменьшится в 81 раз по сравнению с его энергией в вакууме (энергия иона – работа по перемещению заряда из точки расположения иона в растворе в бесконечность);

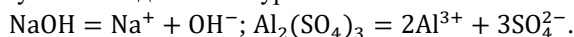
б) другой причиной электролитической диссоциации, на которую указывал еще Д. И. Менделеев, является **химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем**, при котором образуются химические соединения ионов с растворителем, что приводит к изменению энергии ионов в растворе и сопровождается выделением теплоты сольватации (в воде – теплоты гидратации). Наблюдаемый тепловой эффект является алгебраической суммой теплоты разрушения кристаллической решетки (она всегда отрицательная) и теплоты гидратации, т. е.

$$\Delta H = -\Delta U_p + Q_{S_s}, \quad (1.3.12)$$

где ΔH – энтальпия растворения; ΔU_p – изменение внутренней энергии образования кристаллической решетки; Q_{S_s} – тепловой эффект сольватации всех ионов.

2) Теория позволяет выявить **причины низкой подвижности ионов при необратимости и полноте процесса диссоциации в растворах сильных электролитов**. Например, для щелочей и солей металлов процесс

диссоциации протекает в одну ступень и подчиняется уравнениям:



Однако силы электростатики не позволяют разно зарядным ионам удаляться друг от друга на большие расстояния. А в результате теплового движения ионы противоположного знака располагаются вокруг любого иона, выбранного в качестве центрального, в виде сферы. Так как в растворе преобладает поступательное движение частиц (а не колебательное, как в кристалле), ионы, входящие в состав сферы, окружающей центральный ион, непрерывно обмениваются местами с другими ионами. Такая статистическая сфера и называется ионной атмосферой.

Ионная атмосфера формируется как слоеный пирог из молекул растворителя и сольватированных ионов противоположного знака. Существование ионных атмосфер и есть тот характерный признак, который, по Дебаю и Хюккелю, отличает реальные растворы электролитов от идеальных. Заряд ионной атмосферы в адсорбционном слое равен заряду центрального иона, но противоположен ему по знаку. Диффузный слой ионной атмосферы формируют сольватированные ионы противоположного знака и т. д. (рис. 1.3.3).

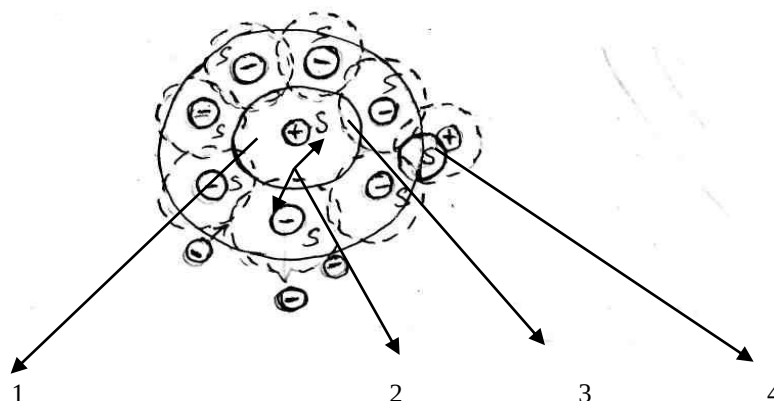


Рис. 1.3.3. Строение ионной атмосферы: 1 – центральный ион A^+ ; 2 – сольватная оболочка из молекул растворителя; 3 – сольватированные ионы B^- ; 4 – оболочка из молекул растворителя «начиненных» положительными ионами

Недостатки теории Дебая-Хюккеля:

- полностью совпадает с опытом только в разбавленных растворах сильных электролитов, где степень диссоциации равна 1 (вот почему эту теорию называют *электростатической теорией полной диссоциации разбавленных растворов электролитов* или *предельным законом Дебая-Хюккеля*);
- *собственные размеры ионов* не учитываются в сравнении с расстоянием между ними (что недопустимо в концентрированных растворах);
- не учитывается *изменение диэлектрической проницаемости* раствора по сравнению с диэлектрической проницаемостью чистого растворителя, что искажает расчетные данные;
- взаимодействие между ионами исчерпывается только кулоновскими силами, не учитывается тепловое движение ионов.

Дальнейшее развитие теории Дебая-Хюккеля.

С увеличением C_m электролита плотность заряда ионной атмосферы в адсорбционном слое возрастает, возникают *ионные ассоциаты* (Семенченко В. К.), см. рис. 1.3.4. При высоких концентрациях – *ионные тройники, квадруполы*, что снижает электропроводность раствора (К. Бьеррум).

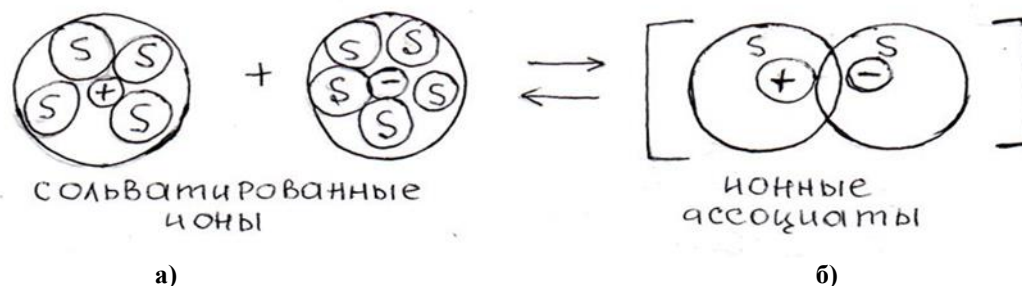


Рис. 1.3.4. Образование ионных ассоциатов в концентрированных растворах сильных электролитов: а) ионные атмосферы вокруг сольватированных ионов; б) ионные ассоциаты.

Например, в конц. растворе KCl присутствуют: ионные тройники (KCl_2^- и K_2Cl^+); ионные квадруполы (K_2Cl_2 ; KCl_3^{2-} ; K_3Cl^{2+}) и т. п. К. Бьеррум вывел математическую зависимость между степенью ассоциации ионов и физико-химическими характеристиками раствора и установил, что *степень ассоциации растет при увеличении концентрации и зарядов ионов и при уменьшении их радиусов и диэлектрической проницаемости растворителя*. Выяснилось также, что ассоциации могут подвергаться и одноименно заряженные ионы, обладающие большими размерами и малыми зарядами, как, например, ионы органических красителей, перхлораты и т. п. коллоидные образования. Создаются системы переходные к коллоидным (в них зародыши окружены именно ионной атмосферой), что подтверждается опытными данными. Концепция ионной атмосферы Дебая-Хюккеля возникла именно при изучении коллоидных систем.

Для учета всех названных сил взаимодействия и была введена **физическая характеристика электролита – ионная сила**.

Ионная сила раствора (обозначается I) (Льюис и Рендал):

$$I = \frac{C_m(A^+) \cdot Z^2(A^+) + C_m(B^-) \cdot Z^2(B^-) + \dots}{2} = \frac{\sum C_m(i) \cdot Z^2(i)}{2}. \quad (1.3.13)$$

Из уравнения (1.3.13) следует, что для 1–1-зарядных электролитов ионная сила совпадает по величине с их концентрацией ($I = C_m$), а для других электролитов она всегда больше концентрации: для 1–2 – зарядного или 2–1 – зарядного электролита $I = 3C_m$; для бинарного электролита с зарядом z $I = z^2 C_m$.

В разбавленных растворах сильных электролитов логарифм среднего коэффициента активности электролита линейно зависит от квадратного корня из его ионной силы: $lg \gamma_{\pm} = -h\sqrt{I}$. (1.3.14)

Это утверждение справедливо при концентрации менее 0,01–0,02 моль/кг, но приближенно им можно пользоваться до концентрации 0,1–0,2 моль/кг. С повышением концентрации эта зависимость нарушается.

Правила ионной силы:

а) ионы одинакового заряда, независимо от их природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности;

б) в разбавленных растворах сильных электролитов средний коэффициент активности электролита ($\gamma_{\pm}$) зависит только от ионной силы раствора и не зависит от природы ионов, находящихся в растворе. При этом среднее значение коэффициента активности электролита ($\gamma_{\pm}$) определяется как среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов.

Например, если диссоциация электролита подчиняется уравнению $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$, то среднее значение коэффициента активности рассчитывается по формуле: $\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma^m(A^{n+}) \cdot \gamma^n(B^{m-})}$. (1.3.15)

И тогда для KCl $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma(K^+) \cdot \gamma(Cl^-)}$; для $Al_2(SO_4)_3$ $\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma^2(Al^{3+}) \cdot \gamma^3(SO_4^{2-})}$.

С повышением температуры плотность ионной атмосферы уменьшается за счет увеличения кинетической энергии ионов. В общем виде и в первом приближении уравнение Дебая–Хюккеля для

разбавленных растворов сильных электролитов имеет вид: $\gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$. (1.3.16)

Это уравнение согласуется с экспериментальными данными в ограниченной области концентраций сильного электролита. Так, для одно-одновалентных ионов в воде оно коррелирует с экспериментом при концентрации до 0,03 н., в метаноле – до 0,0015 н., в этаноле – до 0,0001 н. Отклонение обусловлено падением диэлектрической проницаемости электролитов: чем она меньше, тем тоньше ионная атмосфера и меньше ионная сила электролита. В общем виде эта теория применима для разбавленных растворов сильных электролитов ($C_m \leq 0,1$ м.).

Согласно современной теории поведения сильных электролитов, коэффициенты активности не являются формальными поправочными множителями. Коэффициенты активности являются количественным выражением изменения свойств электролитов при переходе от идеальных растворов к реальным, и находятся в функциональной зависимости от энергии взаимодействия между частицами в растворе. Это отражено в уравнении В. Гюнтельберга и Г. Гугенгейма,

$$lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z^+ \cdot z^-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + BI, \quad (1.3.17)$$

где h и B – постоянные коэффициенты, зависящие от природы электролита.

Теперь рассмотрим примеры ионных равновесий в водных и неводных растворах электролитов.

1. Правила установления химического равновесия в водных растворах.

Правило I. Диссоциация сильных электролитов необратимая, протекает в одну ступень, происходит по месту разрыва ионной или ковалентной сильно полярной связи. Например:

диссоциация щелочей $NaOH = Na^+ + OH^-$, $Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^-$;

диссоциация сильных кислот $HCl = H^+ + Cl^-$, $HIO_4 = H^+ + IO_4^-$;

диссоциация солей $Co(NO_3)_2 = Co^{2+} + 2NO_3^-$; $Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$,

в том числе комплексных $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2NO_3^-$.

Правило II. Диссоциация слабых электролитов обратимая и ступенчатая, происходит по месту разрыва ковалентной полярной связи. При этом, по мере роста степеней диссоциации её константа уменьшается. Например:

слабый электролит – кислота по I-й ступени $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$, $k_d^1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$,
по II-й ступени $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$, $k_d^2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$;
слабый электролит – основание по I-й ступени $Pb(OH)_2 \rightleftharpoons Pb(OH)^+ + OH^-$, $k_d^1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$;
по II-й ступени $Pb(OH)^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^-$, $k_d^2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

Среднее значение константы ступенчатой диссоциации: $k_d = k_d^1 \cdot k_d^2 \cdot k_d^3 \dots$ (1.3.18)

Правило III. $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ и все многоосновные минеральные кислоты диссоциируют ступенчато, но по первой ступени диссоциации они – сильные электролиты, а по следующим – слабые.

Например: $Mg(OH)_2$ по I-й ступени – сильный электролит $Mg(OH)_2 = Mg(OH)^+ + OH^-$,
а по II-й ступени – слабый $Mg(OH)^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$.

H_3PO_4 по I-й ступени $H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$,
по II-й ступени $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$,
III-я ступень $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$.

Правило IV. А). Диссоциация комплексных ионов ступенчатая, но усиливается по мере высвобождения лигандов. Например, для $[Ag(NH_3)_2]^+$

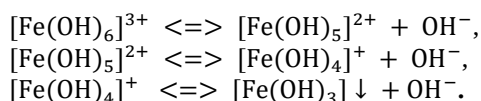
I-я ступень $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$, $k_d^1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$;

II-я ступень $[Ag(NH_3)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$, $k_d^2 = 6,3 \cdot 10^{-3}$.

Б). Диссоциация комплексных солей с ионным типом связи, например, $[Fe(OH)_6]Cl_3$:

– по I-й ступени необратимый процесс: $[Fe(OH)_6]Cl_3 = [Fe(OH)_6]^{3+} + 3Cl^-$.

– внутри координационной сферы процесс обратимый и ступенчатый:

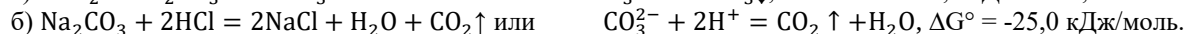
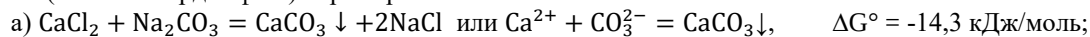


Дальнейшее высвобождение лигандов невозможно, т. к. константа растворимости основания меньше его константы диссоциации. *Константы диссоциации* комплексных ионов называют *константами нестойкости*.

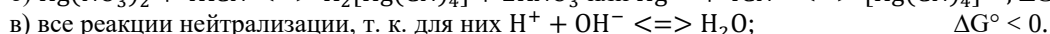
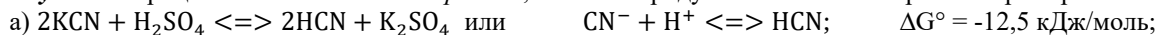
2. Особенности ионного обмена в водных электролитах.

Случай 1. В равновесных гомогенных системах нет химического взаимодействия, только процесс сольватации, и этот процесс обратим. Например, $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{Cl}^-$.

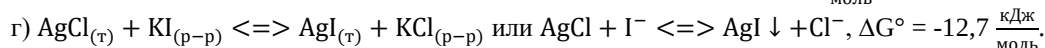
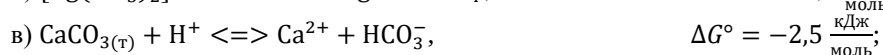
Случай 2. Ионный обмен необратим и направлен в сторону $\Delta G < 0$ при образовании ограниченно растворимого продукта (газ или твердая фаза). Примеры:



Случай 3. Процесс ионного обмена обратим, если его продукт – слабый электролит. Примеры:



Случай 4. Если ограниченно растворимые вещества или слабые электролиты содержатся в обеих частях уравнения ионного обмена, то процесс обратим и равновесие сдвигается в сторону менее диссоциированного продукта ($\Delta G < 0$). Примеры:



3. Особенности химических равновесий в неводных электролитах.

НЕВОДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ – это растворы электролитов, в которых растворителями являются *однокомпонентные жидкости*, исключая воду, или *многокомпонентные жидкие смеси*, как безводные, так и водосодержащие. Выбор растворителя определяет особенности *электролитической диссоциации* растворяемого вещества и качество электролита, важное значение имеет также вязкость растворителя, определяющая подвижность ионов и транспортные свойства раствора.

В отличие от водных растворов, большинство неводных электролитов относится к слабым электролитам, реже – к электролитам средней силы. Электропроводность неводных электролитов обычно на 1-2 порядка ниже электропроводности *водных растворов*. Хорошей электропроводностью, как правило, обладают неводные электролиты на основе полярных молекул жидкостей с высокой диэлектрической проницаемостью, малой вязкостью и хорошей сольватирующей способностью.

Специфической особенностью неводных жидкостей является способность их молекул выступать в качестве доноров или акцепторов протонов и электронных пар.

Протонные неводные электролиты содержат подвижный протон H^+ – это *спирты, карбоновые кислоты, фтороводород* и др. Как правило, они хорошо сольватируют малые анионы с образованием прочных водородных связей. Растворители, не содержащие подвижного протона, называются диполярными апротонными (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон, трил и др.); они активно взаимодействуют с большими легко поляризуемыми анионами.

Электронодонорные растворители содержат атомы с не поделенными электронными парами: О (спирты, эфиры, кетоны), N (амины, амиды), S (сульфиды, сульфоксиды), Р (фосфины) и др. Они характеризуются высокой способностью сольватировать преимущественно катионы.

Электроноакцепторные растворители могут быть как протонными (спирты, фенолы и др.), так и апротонными (уксусный ангидрид, нитробензол, нитрометан и др.). Поскольку донорами электронной пары являются большинство анионов, электроноакцепторные растворители сольватируют преимущественно анионы.

Степень донорности и акцепторности растворителей на практике характеризуют эмпирическими параметрами, определяемыми на основе калориметрических и спектроскопических исследований. Наиболее распространены донорные и акцепторные числа DN и AN.

Одновременное влияние на физико-химические свойства неводных электролитов различных параметров растворителя (диэлектрической проницаемости, вязкости, донорных и акцепторных чисел и др.) приводит к тому, что *не существует простых корреляций между свойствами растворителя и раствора*. Простая зависимость наблюдается лишь в ряду химически подобных растворителей или в *смешанных растворителях*, когда один из компонентов смеси является сольватирующим, а остальные инертными. Например, в таких растворителях, как ацетон, трил, диметилформамид, фурфурол, диметилацетамид, обладающих близкими значениями диэлектрической проницаемости, растворимость KCl различается на несколько порядков, что связано со спецификой взаимодействия ионов с молекулами растворителя, которые выступают как доноры или как акцепторы электронных пар. В апротонных растворителях с достаточно высокими донорными числами и диэлектрической проницаемостью ряд свойств может быть приписан в основном электростатическому взаимодействию. Для протонных растворителей картина значительно усложняется из-за сольватационных эффектов.

Ионные соединения (ионофоры) при растворении в жидкостях с низкой диэлектрической проницаемостью образуют ионные ассоциаты, что приводит к усилению дифференцирующего действия растворителя на силу электролита. В этом же направлении работает и уменьшение сольватирующей способности растворителя, сдвигая равновесие между сольватно-разделенными и контактными ионными парами в сторону последних. Аналогично, добавление к раствору растворителя с низкой донорной способностью увеличивает число ионных ассоциатов, в результате чего уменьшается электропроводность раствора. В противоположном направлении действует добавление растворителя с большой донорной способностью.

В растворах ковалентных соединений (ионогенов) ионы образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия между исходными компонентами раствора. Электролитической диссоциации ионогенов обычно предшествует ионизация молекул с образованием ионизированных сольватных комплексов, диссоциации которых способствует увеличение диэлектрической проницаемости растворителя.

Неводные электролиты широко используют для проведения электрохимических процессов. Замена водных электролитов на неводные часто приводит к упрощению технологии производства различных химических веществ, технических устройств, существенно улучшая их качество. Применение неводных электролитов привело к разработке новых типов химических источников тока. Важное значение они имеют в фотоэлектрохимических элементах, электролитических конденсаторах, электроорганическом синтезе. Различие в сольватирующей способности растворителей используется при получении чистых благородных металлов, разделении веществ. Неводные электролиты применяют при электрополировании, анодном окислении металлов и полупроводников и во многих других процессах.

Особое внимание при изучении данной темы следует обратить на процессы, вызывающие изменение электронного обмена между заряженными структурами в электролитах.

4. Диссоциация воды и водородный показатель pH.

В силу высокой полярности молекул воды процесс их диссоциации сопровождается высокой степенью гидратации образующихся ионов (рис. 1.3.5).

Продуктами диссоциации являются гидратированный катион водорода – гидроксоний H_3O^+ ($H^+ \cdot H_2O$) и тригидроксоанион $OH^- \cdot 3H_2O$ или $[OH(H_2O)_3]^-$.

Уравнение электролитической диссоциации воды: $H_2O + 4H_2O \rightleftharpoons H^+ \cdot H_2O + OH^- \cdot 3H_2O$.

В зависимости от температуры и давления в химически чистой воде могут присутствовать и более сложные гидраты $H^+ \cdot 4H_2O$ и $OH^- \cdot 6H_2O$; $H_5O_2^+$ и $H_9O_4^+$; $H_7O_3^+$ и $H_7O_4^+$; $H_{11}O_5^+$ и $H_{11}O_6^+$; $H_{13}O_7^+$ и $H_{19}O_{10}^+$, и т. д. В упрощенном виде равновесие диссоциации воды можно записать как: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

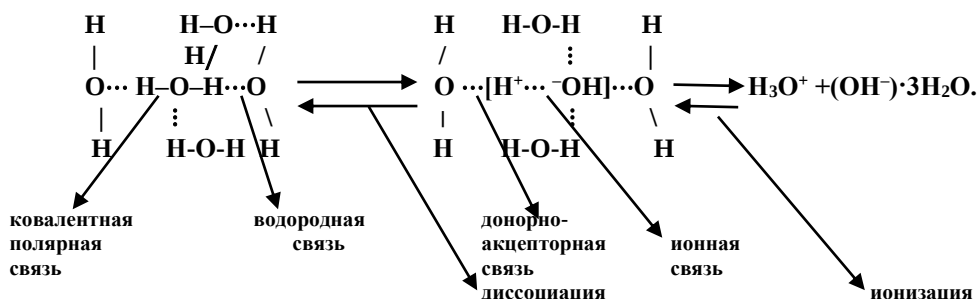


Рис. 1.3.5. Схема связей и типы процессов при диссоциации молекул воды

Процесс диссоциации слабого электролита обратимый и равновесный, поэтому: $k_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1 \cdot 10^{-16}$, или $k_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$. $k_d \cdot [H_2O] = k_W$ – **ионное произведение воды**. Поскольку в 1 л воды $n(H_2O) = \frac{1000}{18} = 55,56$ моль, тогда $[H_2O] = 55,56$ моль/л и $k_W = 1,11 \cdot 10^{-14}$. Необходимо запомнить, что в любом водном растворе ионное произведение воды остается величиной постоянной при постоянной температуре и в стандартных условиях

$$k_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,11 \cdot 10^{-14}. \quad (1.3.19)$$

Так как диссоциация воды – процесс эндотермический, то с увеличением температуры K_d и соответственно K_W увеличиваются:

T, K	273	293	298	323	353	373
$K_W \cdot 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0

При 20 – 25 °C в первом приближении принимают $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$.

Случай первый: если $[H^+] = [OH^-]$, то $[H^+] = \frac{k_W}{[OH^-]} = \sqrt{k_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$, раствор нейтральный.

Случай второй: если $[H^+] > [OH^-]$, то $[H^+] = \frac{k_W}{[OH^-]} > 10^{-7}$ (моль/л), раствор кислотный.

Случай третий: если $[H^+] < [OH^-]$, то $[H^+] = \frac{k_w}{[OH^-]} < 10^{-7}$ (моль/л), раствор основный.

$$\text{Водородный показатель pH: } pH = -\lg a(H^+) \approx -\lg C_m(H^+). \quad (1.3.20)$$

В нейтральной среде

$$[H^+] = [OH^-] \text{ и } pH = 7;$$

в кислотной среде

$$[H^+] > [OH^-] \text{ и } pH < 7;$$

в основной среде

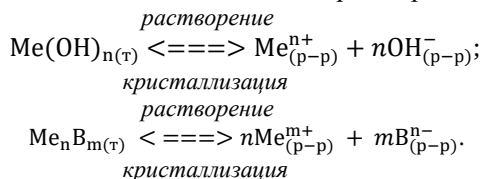
$$[H^+] < [OH^-] \text{ и } pH > 7.$$

При более высокой температуре, например, при 80°C (353 K): $[H^+] \cdot [OH^-] = 25,1 \cdot 10^{-14} > 1 \cdot 10^{-14}$ и тогда в нейтральных растворах $[H^+] = 5,01 \cdot 10^{-7} > 10^{-7}$, $pH = 6,3 < 7$;

при температуре 100°C (373 K): $[H^+] \cdot [OH^-] = 55 \cdot 10^{-14} > 1 \cdot 10^{-14}$, и в нейтральных растворах $[H^+] = 7,416 \cdot 10^{-7}$, $pH = 6,13 < 7$. Таким образом, с увеличением температуры концентрация ионов водорода увеличивается, а значение pH уменьшается. В сильнокислотной среде $pH < 0$, а в сильнощелочной среде $pH > 14$.

5. Коэффициент (произведение) растворимости ограниченно растворимых соединений.

Для ограниченно растворимых соединений металлов (оснований и солей) при их растворении в воде устанавливается подвижное равновесие осадка и насыщенного раствора над твердой фазой:



Процесс – гетерогенный, протекает на границе раздела фаз, его скорость не зависит от концентрации осадка, а лишь от состава электролита. Согласно закону действующих масс для этих равновесий:

$$k_{\text{равн}} = a(\text{Me}^{n+}) \cdot a^n(\text{OH}^-) \text{ и } k_{\text{равн}} = a^n(\text{Me}^{m+}) \cdot a^m(\text{B}^{n-}),$$

где $k_{\text{равн}}$ – константа химического равновесия, $a(\text{Me}^{n+})$; $a^n(\text{OH}^-)$; $a^n(\text{Me}^{m+})$ и $a^m(\text{B}^{n-})$ – действующие активности ионов Me^{n+} ; OH^- ; Me^{m+} и B^{n-} в электролите над осадком.

Коэффициент (произведение) растворимости ограниченно растворимого соединения $K_s(\text{Me(OH)}_n)$ или $\prod P(\text{Me(OH)}_n)$; $K_s(\text{Me}_n\text{B}_m)$ или $\prod P(\text{Me}_n\text{B}_m)$ – определяется по формулам:

$$\left. \begin{array}{l} K_s(\text{Me(OH)}_n) = \prod P(\text{Me(OH)}_n) = a(\text{Me}^{n+}) \cdot a^n(\text{OH}^-); \\ K_s(\text{Me}_n\text{B}_m) = \prod P(\text{Me}_n\text{B}_m) = a^n(\text{Me}^{m+}) \cdot a^m(\text{B}^{n-}). \end{array} \right\} \quad (1.3.21)$$

Поскольку соединения ограниченно растворимые, то для них $f_a = 1$, $a(\text{Me}^{m+}) = C_\mu(\text{Me}^{m+})$; $a(\text{B}^{n-}) = C_\mu(\text{B}^{n-})$ и тогда

$$\left. \begin{array}{l} K_s(\text{Me(OH)}_n) = \prod P(\text{Me(OH)}_n) = C_\mu(\text{Me}^{n+}) \cdot C_\mu^n(\text{OH}^-); \\ K_s(\text{Me}_n\text{B}_m) = \prod P(\text{Me}_n\text{B}_m) = C_\mu^n(\text{Me}^{m+}) \cdot C_\mu^m(\text{B}^{n-}). \end{array} \right\} \quad (1.3.22)$$

Правило коэффициента (произведения) растворимости: произведение действующих масс ионов ограниченно растворимого соединения в электролите над осадком всегда постоянно при заданных значениях внешних параметров (T, P).

6. Химические равновесия в расплавах электролитов и в твердых электролитах.

Расплавы электролитов представляют собой расплавы химических соединений, способных проводить электрический ток за счет перемещения содержащихся в них ионов. К числу таких соединений относятся **вещества с ионным типом связи**: галогениды щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия, гидроксиды, либо их смеси. $K_s(\text{Me(OH)}_n) = \prod P(\text{Me(OH)}_n) = C_\mu(\text{Me}^{n+}) \cdot C_\mu^n(\text{OH}^-)$; $K_s(\text{A}_n\text{B}_m) = \prod P(\text{A}_n\text{B}_m) = C_\mu^n(\text{Me}^{m+}) \cdot C_\mu^m(\text{B}^{n-})$. Благодаря высокой электропроводности (в связи с отсутствием у ионов в расплавах сольватной оболочки) расплавы имеют существенные *преимущества перед водными электролитами*, что используется для исследования электродных превращений различных органических и комплексных соединений.

В отличие от водных растворов в индивидуальных расплавах электролитов **не возникает градиент концентрации**, а поэтому в таких системах возможна лишь само-диффузия ионов, вызванная установлением равновесных состояний, например таких: $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlCl}_4^-$; $2\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$.

Однако в зависимости от донорно-акцепторных свойств добавляемых реагентов возможна их конкуренция как с льюисовскими кислотами расплава-растворителя, так и с хлорид-ионами в реакциях комплексообразования. В расплавах возможно и образование ионных пар, однако это не сказывается на электропроводности, что также отличает расплавы от водных растворов. Как и при работе с неводными электролитами, при использовании низкотемпературных расплавов приходится избегать контактов с влагой, поскольку следы воды приводят к образованию в них **HCl** и смещению равновесий.

В ряду расплавов солей металлов первой группы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{RbCl} - \text{CsCl}$ *электропроводность возрастает с уменьшением радиуса катиона*. Аналогично в ряду растворов галогенидов щелочных металлов (кроме лития) *электропроводность возрастает по мере уменьшения радиуса аниона* $\text{I}^- - \text{Br}^- - \text{Cl}^-$.

Оксиды металлов обладают ионным типом проводимости, однако из-за чрезвычайно высоких температур плавления их применение в чистом виде невозможно. Вместе с тем их использование при электролизе в смеси с галогенидами металлов приводит к образованию комплексных оксосоединений, увеличивающих расходы энергии на электролиз и снижающих выход металла по току.

Твердые электролиты также обладают ионной проводимостью, это ионные кристаллы солей (AgI), оксиды ряда металлов, комплексные соединения при низких температурах (RbAg_4I_5 , $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), а также некоторые аморфные твердые вещества – силикатные стекла, ионообменные смолы, полимерные пленки, обладающие

ионообменными свойствами (ионообменные мембраны). Электропроводность твердых электролитов зависит от их структуры, состава, температуры.

С учетом особенностей транспортных свойств твердые электролиты делятся на *три основные группы*:

- с ионной проводимостью (галогениды металлов);
- с электронной проводимостью (металлорганические соединения, т.н. соли катион-радикалов);
- со смешанной проводимостью (комплексные соединения).

При этом в зависимости от условий (температуры и давления газов, находящихся в равновесии с твердым электролитом) возможен переход одного и того же твердого электролита из одной группы в другую. На практике широко используются композиционные материалы, содержащие фрагменты твердых электролитов разных типов.

Две важнейшие группы материалов из твердых электролитов составляют **керамики и пленки**, относящиеся к **высокотемпературным сверхпроводникам** с нестехиометрическим составом оксидов и пероксидов переходных металлов. Транспорт кислорода в такой неоднородной структуре существенно ускоряется, что и приводит к сверхпроводящей их способности.

При изучении темы 4 «**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА**» особое внимание должно быть уделено раскрытию сущности протолитического химического равновесия и частным случаям его проявления, поскольку именно эти явления служат основой электролитических свойств водных и некоторых неводных растворов.

Протолитическим равновесием называется состояние химического равновесия в водных (и протонных неводных) растворах электролитов, обеспечиваемое взаимным обменом ионами водорода (протонами H^+) между реагентами и продуктами (отсюда и название равновесия). Его особенность заключается в том, что *кисотно-основные равновесия играют главную роль в электрохимических процессах, а также в жизнедеятельности всех живых организмов*. Существует несколько теорий, их описывающих.

1. Теория кислотно-основной диссоциации Аррениуса (1887). Её суть в том, что кислотой называется вещество, выделяющее протоны при диссоциации, а основанием – вещество, выделяющее при диссоциации ионы гидроксидов OH^- : кислота $HAn \rightleftharpoons H^+ + An^-$; основание $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$.

Недостатки этой теории: не учитывается поведение неводных электролитов, многоосновных кислот и многокислотных оснований.

2. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури (1923): *кислотой* является всякая молекула или ион, отдающие при диссоциации протон H^+ (донор протонов), *основанием* – частица, принимающая протоны (акцептор протонов).

С точки зрения этой теории к *кислотам* относятся:

- а) нейтральные молекулы, например, $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$; $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$;
в том числе нейтральные аква-комплексы, например, $[PtCl_4(H_2O)_2] \rightleftharpoons 2H^+ + [PtCl_4(OH)_2]^{2-}$;
- б) анионы (анионные кислоты), например, $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$; $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$;
 $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$;
- в) катионы, например, $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$; $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$,
в том числе комплексные катионные кислоты, например, $[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$.

К **основаниям** относятся:

- а) нейтральные молекулы, например, $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$;
- б) анионы, например, $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$; $PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$; $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$;
- в) катионы, например, $N_2H_5^+ + H^+ \rightleftharpoons N_2H_6^{2+}$.

К **амфолитам** относятся вещества, способные проявлять свойства доноров и акцепторов протонов, например:



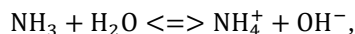
Молекула и ион или два иона, отличающиеся по составу на один протон, называются **сопряженной кислотно-основной парой**. В целом кислотно-основное или **протолитическое равновесие** выражается общей схемой:



К протолитическим реакциям относятся:

1) Процессы ионизации (диссоциации) слабых электролитов – кислот и оснований в водном растворе. Сила кислот определяется их способностью отдавать протон, а сила оснований – принимать его. Мерой этой способности служат соответствующие **константы кислотности K_a** и **основности K_b** . Для любой *кислоты* HAn в водном растворе функцию *основания* выполняет вода H_2O , а для произвольного *основания* – BOH вода H_2O выполняет функцию *кислоты*. Например, для кислотного равновесия $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$;

а в случае основного равновесия



Константы химического равновесия (константа кислотности или основности) подчиняются закону действующих масс и имеют вид:

$$K_a = \frac{C_m(\text{An}^-) \cdot C_m(\text{H}_3\text{O}^+)}{C_m(\text{HAn})} \quad \text{и} \quad K_b = \frac{C_m(\text{OH}^-) \cdot C_m(\text{H}_2\text{BO}^+)}{C_m(\text{BOH})}. \quad (1.4.3)$$

Константы кислотности и основности в сопряженной паре для водного раствора связаны между собой через ионное произведение воды:

$$K_a \cdot K_b = K_w. \quad (1.4.4)$$

Следствия:

а) **чем больше константа кислотности, тем сильнее кислота.** Например, уксусная кислота сильнее чем фенол, т. к. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1 \cdot 10^{-10}$;

б) **чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот.** Например, феноксид-ион C_6H_5^- – более сильное основание, чем ацетат-ион CH_3COO^- .

Для удобства расчетов вместо самих констант кислотности и основности часто пользуются их **силовыми показателями**:

$$pK_a = -\lg K_a(\text{HAn}); \quad pK_b = -\lg K_b(\text{BOH}). \quad (1.4.5)$$

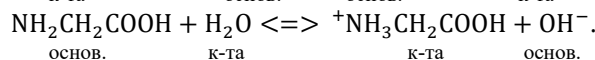
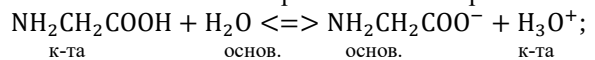
Чем больше величина pK , тем слабее кислота или основание. В любом водном растворе при температуре 298 К сумма силовых показателей сопряженных кислоты и основания равна 14: $pK_a + pK_b = pK_w = 14$. (1.4.6)

Водородный показатель в растворах слабых кислот и оснований вычисляется по закону разведения Оствальда:

$$\left. \begin{array}{l} \text{для слабых кислот} \\ \text{для слабых оснований} \end{array} \right\} \begin{array}{l} pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_m(\text{HAn}); \\ pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_m(\text{BOH}). \end{array} \quad (1.4.7)$$

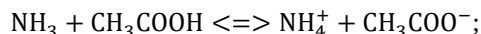
2) Процессы ионизации амфолитов – аминокислот.

Пример разберем на основе глицина – простейшей аминокислоты $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, входящей в состав большинства белков. Протолитические равновесия:

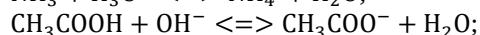
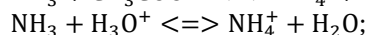


3) Процессы нейтрализации:

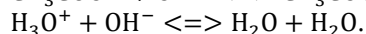
а) между двумя слабыми электролитами:



б) между слабыми и сильными электролитами:



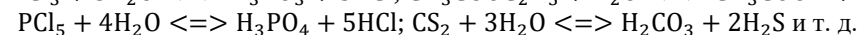
в) между двумя сильными электролитами:



Общее выражение константы равновесия реакции нейтрализации имеет вид: $K_{\text{равн}} = \frac{K_a(\text{HAn})}{K_b(\text{BOH})}$. (1.4.8)

4) **Процессы гидролиза по аниону, по катиону или по аниону и катиону** также относятся к реакциям протолитического равновесия в водных растворах. Для неводных растворителей процесс разложения вещества под действием растворителя называют **сольволизом**.

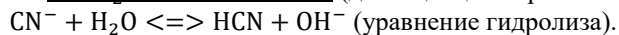
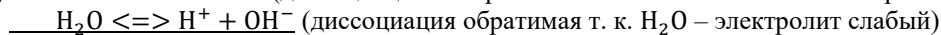
Гидролизом называется процесс разложения вещества при растворении в воде, сопровождающийся изменением кислотно-основного равновесия электролита, например,



Гидролиз как процесс ионного обмена сопровождается образованием ограниченно растворимых или слабо диссоциирующих веществ. **Гидролиз усиливается** при нагревании, подкислении, подщелачивании и при разбавлении раствора. Различают **три типа гидролиза**:

I-й тип – кислотный гидролиз (гидролиз по аниону). Например, $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KOH}$. Образуются слабый электролит – цианистая кислота HCN и свободные анионы OH^- , придающие среде основной характер, $pH > 7$.

Механизм процесса: $\text{KCN} = \text{K}^+ + \text{CN}^-$ (диссоциация необратимая т. к. KCN – сильный электролит)



По закону действующих масс: $K_{\text{равн}} = \frac{a(\text{HCN}) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{CN}^-) \cdot a(\text{H}_2\text{O})}$. Поскольку вода – электролит очень слабый, то при гидролизе $a(\text{H}_2\text{O}) = \text{Const}$, следовательно $K_{\text{равн}} \cdot a(\text{H}_2\text{O}) = \text{Const} = K_h$.

Получили **константу гидролиза** $K_h = \frac{a(\text{HCN}) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{CN}^-)}$. Преобразуем это выражение следующим образом:

$$K_h = \frac{a(\text{HCN}) \cdot a(\text{OH}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{CN}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}. \text{ Здесь } K_a(\text{HCN}) = \frac{a(\text{CN}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{HCN})}; K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-), \text{ и тогда } K_h = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})}.$$

Степень гидролиза (β-бетта) – отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных частиц $\beta = \frac{N(\text{гидр})}{N}$ или $\beta = \frac{C_m(\text{гидр}) \cdot 100 \%}{C_m}$. (1.4.9)

$$\text{Для гидролиза справедлив закон разбавления Оствальда } K_h = \frac{\beta^2 C_m}{1 - \beta}. \quad (1.4.10)$$

С разбавлением гидролиз всегда усиливается, при этом $\beta \rightarrow 1$, $C_m = C_\mu$ и $K_h = \beta^2 C_\mu$. (1.4.11)

В общем виде **уравнение гидролиза по аниону** $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$;

$$K_h = \frac{K_w}{K_a(\text{HAn})}; \quad pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a(\text{HAn}) + \frac{1}{2}\lg a(\text{An}^-); \quad pH > 7. \quad (1.4.12)$$

Из приведенных уравнений очевидно, что, чем слабее кислота, тем глубже протекает гидролиз и тем выше значение pH раствора (ниже его кислотность). Например, раствор CH_3COOK имеет более высокое значение pH , чем раствор $HCOOK$ той же молярной концентрации.

II-й тип – основной гидролиз (гидролиз по катиону). Например, $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$. Образуется слабый электролит – аммония гидроксид и свободные катионы водорода, придающие раствору кислотный характер.

Механизм процесса: $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ (диссоциация обратима, равновесие смещено вправо, т. к. катион аммония более прочное соединение чем аммония гидроксид)

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ (обратимый процесс)

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$, (уравнение гидролиза), $pH < 7$;

По аналогии с предыдущим примером, $K_h = \frac{K_w}{K_b(NH_4OH)}$; $pH = 7 - \frac{1}{2} \lg C_{\mu}(NH_4^+) - \frac{1}{2} pK_b(NH_4OH)$.

В общем виде уравнение гидролиза по катиону: $B^+ + 2H_2O \rightleftharpoons BOH + H_3O^+$

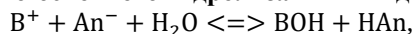
$$K_h = \frac{K_w}{K_b(BOH)}; \quad pH = 7 - \frac{1}{2} \lg a(B^+) - \frac{1}{2} pK_b(BOH); \quad pH < 7. \quad (1.4.13)$$

Чем слабее основание, тем полнее протекает гидролиз и тем кислотнее будет раствор (тем ниже значение pH раствора).

III-й тип – кислотно-основной гидролиз (гидролиз по катиону и аниону).

Например, $CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$. Или в молекулярно-ионном виде

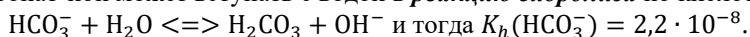
$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$. Поскольку оба иона принадлежат к слабым электролитам, то общее ионное уравнение кислотно-основного гидролиза имеет вид



Для него $K_h = \frac{K_w}{K_b(BOH) \cdot K_a(HAn)}$ и $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b(BOH) + \frac{1}{2} pK_a(HAn)$. (1.4.14)

Если, $pK_b > pK_a$, то среда будет слабокислотной, если $pK_a > pK_b$, то слабоосновной, в обоих случаях $pH \approx 7$.

5). Гидролиз многозарядных ионов протекает ступенчато и, возможно, неполно в результате компромиссного взаимодействия с растворителем. Пример: гидролиз солей угольной кислоты – карбонатов и гидрокарбонатов. Гидрокарбонат-ион HCO_3^- способен, с одной стороны, к **кислотной ионизации** при взаимодействии с водой по уравнению: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$, $K_a(HCO_3^-) = 4,5 \cdot 10^{-7}$. С другой стороны, гидрокарбонат-ион может вступать с водой в **реакцию гидролиза** по кислотному типу:



Сравнение полученных констант ($K_a > K_h$) показывает, что в растворе, содержащем гидрокарбонат-ионы преобладает процесс кислотной ионизации, т. е. раствор должен быть кислотным ($pH < 7$), что и подтверждается экспериментально.

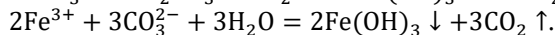
Если же проанализировать состояние раствора карбонат-иона, то картина окажется иная. Карбонат-ион CO_3^{2-} также подвергается **ионизации, но не кислотной, а основной ионизации** по уравнению:

$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$; $K_b = 4,8 \cdot 10^{-11}$. В то же время гидролиз карбонат-иона осуществляется по кислотному механизму: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$; $K_h(CO_3^{2-}) = 2,0 \cdot 10^{-4}$. Сравнение полученных констант ($K_h > K_b$) не в пользу ионизации и **гидролиз его подавляет**, раствор карбонат-иона становится основным ($pH > 7$), что и подтверждается на практике.

Следовательно, глубина протекания гидролиза многозарядных ионов зависит от силы формируемых из этих ионов кислот и оснований и значения констант гидролиза по соответствующей ступени: если $K_h > K_a$ или $K_h > K_b$, – преобладает гидролиз; если же $K_h < K_a$ или $K_h < K_b$, – преобладает ионизация.

В случаях, когда продуктом гидролиза является осадок или газообразное вещество, то гидролиз – полный, а процесс гидролиза – необратимый.

Например, $2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 6NaCl$, или



Другие примеры: $KH + H_2O = KOH + H_2 \uparrow$; $SiH_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 \downarrow + 4H_2 \uparrow$.

Общие закономерности процессов гидролиза всех типов:

- гидролиз усиливается при разведении;
- небольшое количество сильной кислоты подавляет гидролиз по катиону и усиливает гидролиз по аниону. Небольшое количество щелочи подавляет гидролиз по аниону и усиливает гидролиз по катиону;
- образование в процессе растворения осадка или газа усиливает гидролиз;
- гидролиз – всегда экзотермический процесс, поэтому повышение температуры усиливает гидролиз;
- если в водном растворе присутствует несколько кислот (или оснований), то наиболее сильная кислота (наиболее сильное основание) подавляет ионизацию наиболее слабой (слабого) вследствие гидролиза. Это явление носит название **эффекта общего иона**.

б). К протолитическим равновесиям относятся также **химические равновесия в буферных системах**.

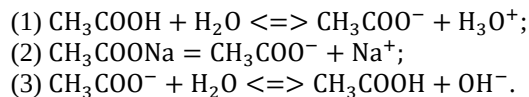
Буферными системами называются равновесные системы – растворы, способные сохранять кислотно-основной баланс при определенных внешних воздействиях.

Способность системы поддерживать $pH \approx Const$ называется **буферным действием**, а количество кислоты или щелочи, добавленное к 1 л буферной системы для изменения $\Delta pH = 1$, называется **буферной емкостью** системы.

Буферная система состоит из двух электролитов – сильного и сопряженного с ним слабого электролита. Различают *кислотные, основные и солевые буферные системы*.

1-й тип: ацетатный **кислотный буфер** состоит из сильного электролита – ацетата щелочного металла и сопряженного с ним слабого электролита – уксусной кислоты: CH_3COONa и CH_3COOH ; $pH \approx 4,5 \div 4,8$.

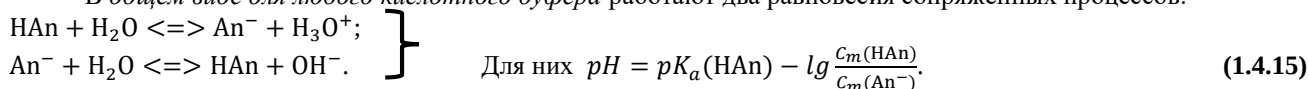
Механизм буферного действия кислотного буфера – взаимное влияние трех равновесных процессов:



Полная диссоциация соли по уравнению (2) подавляет ионизацию кислоты по уравнению (1) и гидролиз аниона по уравнению (3). При добавлении в систему раствора сильной кислоты равновесие гидролиза по уравнению (3) смещается вправо: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ до полной нейтрализации введенной кислоты.

Если же в систему вводится щелочь, то вправо смещается равновесие реакции (1): $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ до полной нейтрализации введенной щелочи. Однако в обоих случаях *кисотно-основной баланс системы не нарушается*, т. к. $pH = pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg \frac{c_m(\text{CH}_3\text{COOH})}{c_m(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$.

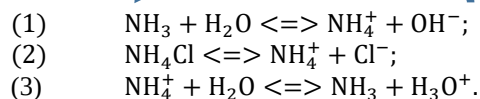
В общем виде для любого кислотного буфера работают два равновесия сопряженных процессов:



Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H_3O^+) в работу вступает основной компонент буфера, связывая протоны водорода в слабую кислоту – компонент буфера: $\text{An}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть основной компонент. Другими словами, **буфер обладает определенной емкостью по кислоте**.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) в работу вступает кислотный компонент буфера, отдавая свои H^+ , связывает OH^- в воду, что не может повлиять на pH среды: $\text{HAn} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{An}^- + \text{H}_2\text{O}$. В то же время кислотный компонент буфера превращается в сопряженное основание – компонент буфера. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть кислотный компонент. Другими словами, **буфер обладает определенной емкостью по основанию**.

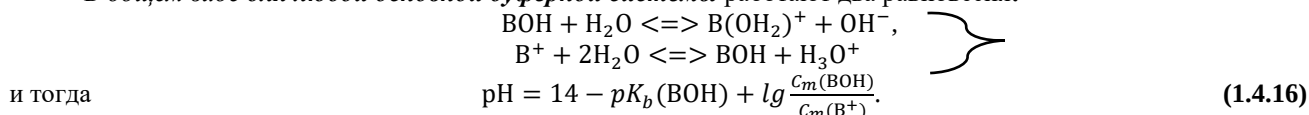
2-й тип: аммиачный **основной буфер**. Он состоит из сильного электролита – соли аммония с сильной кислотой и сопряженного с ним слабого электролита – раствора аммиака: NH_4Cl и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $pH \approx 8,5 \div 8,8$. **Механизм буферного действия основного буфера:**



При добавлении в эту систему сильного электролита – кислоты смещается равновесие (1) по реакции $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$, а при добавлении щелочи сдвигается равновесие гидролиза по уравнению (3): $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. при этом кислотно-основной баланс не нарушается,

$$pH = 14 - pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{c_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c_m(\text{NH}_4^+)}$$

В общем виде для любой основной буферной системы работают два равновесия:



Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H_3O^+) в работу вступает основной компонент буфера, связывая протоны водорода в воду: $\text{BON} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{B}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. При этом основной компонент буфера превращается в катион сопряженной пары этой же буферной системы. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть основной компонент. Другими словами, **буфер обладает определенной емкостью по кислоте**.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) кислотный компонент буфера связывает гидроксил в слабое основание – компонент буфера, что не может повлиять на pH среды: $\text{B}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BON}$. Поэтому pH практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть кислотный компонент. Другими словами, **буфер обладает определенной емкостью по основанию**.

3-ий тип – солевой буфер, он состоит из двух соединений – солей одного слабого электролита – кислоты или основания, которые в растворе при совместном присутствии выполняют роли сопряженной пары. Например, фосфатный буфер (одна из буферных систем, регулирующих жизнедеятельность организма человека) состоит из солей щелочных металлов с анионами гидрофосфата и дигидрофосфата ортофосфорной кислоты. Кислотно-основной баланс такого буфера близок к нейтральному значению и соответствует $pH \approx 6,8 \div 7,2$. При этом устанавливаются следующие равновесия:

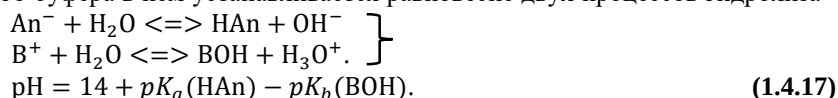
а) полная необратимая диссоциация солей $Na_2HPO_4 = 2Na^+ + HPO_4^{2-}$; $NaH_2PO_4 = Na^+ + H_2PO_4^-$, затем гидролиз гидрофосфат-иона по основному типу $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$,

а дигидрофосфат – иона по кислотному типу $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$.

Если в такую систему добавить сильной кислоты, то в реакцию нейтрализации вступает основная составляющая буфера по уравнению $HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$, а при добавлении щелочи гидроксил-ион отнимает протон от дигидроаниона – кислоты: $H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$. Кислотно-основной баланс при этом сохраняется и при равенстве концентрации обеих солей в составе буфера он равен

$$pH = 14 + pK_a(H_2PO_4^-) - pK_b(HPO_4^{2-}).$$

В общем виде для любого солевого буфера в нем устанавливается равновесие двух процессов гидролиза – по аниону и по катиону:



$$pH = 14 + pK_a(HAn) - pK_b(BOH). \quad (1.4.17)$$

Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H_3O^+) в работу вступает основной компонент буфера, связывая протоны водорода в слабую кислоту – компонент буфера: $An^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HAn + H_2O$. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть основной компонент, **буфер обладает емкостью по кислоте**.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) кислотный компонент буфера связывает её в слабое основание – компонент буфера, что не может повлиять на pH среды: $B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH$. Поэтому pH практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть кислотный компонент, **буфер обладает емкостью по основанию**.

Буферной емкостью β называют количество вещества сильного электролита, добавленного к единице объема буферной системы для изменения её pH на единицу.

Буферная емкость определяется как производная количества вещества сильной кислоты или щелочи, добавленных к 1 л буферного раствора, по изменению его pH: $\beta = \pm \frac{dn}{dpH}$. (1.4.18)

Особое внимание в этой теме следует уделить **поведению электролитов под действием электрического тока**. Сам по себе процесс электролитической диссоциации электролитов под действием растворителя является обратимым и равновесным при постоянных значениях внешних параметров. Но **если через равновесную систему пропустить электрический ток**, то она **выйдет из состояния равновесия** вследствие **направленного перемещения ионов под действием электрических сил**. Процесс становится **неравновесным**.

Особенностью этого процесса является то, что движущиеся ионы испытывают сопротивление как со стороны молекул растворителя, так и со стороны расположенных вблизи ионов – ионной атмосферы. Если **ионная атмосфера отсутствует**, то **тормозящее действие молекул растворителя** может быть уподоблено **силам трения**, действующим на недеформируемый шарик, перемещающийся в сплошной вязкой среде. Зависимость между **скоростью движения** такого шарика, его **размерами** и **вязкостью среды** определяется по **закону Стокса**:

$$v = f / 6\pi r \eta, \quad (1.4.19)$$

где v – скорость перемещения иона в растворителе;

f – действующая на ион сила сопротивления;

r – радиус иона;

η – вязкость среды.

Формула (1.4.19) справедлива, если размеры иона велики по сравнению с размерами молекул растворителя и нет направляющей силы электрического тока. В случае же растворов большинства электролитов, испытывающих влияние внешнего электрического поля, закон Стокса записывается по иному: $v = \frac{Eq_e z_i}{k_{\pm}}$, (1.4.20)

где E – напряженность электрического поля;

q_e – заряд электрона;

z_i – заряд движущегося иона;

$k_{\pm}$ – коэффициент трения иона.

Тормозящее действие ионной атмосферы, заряд которой противоположен по знаку и равен заряду движущегося центрального иона, обусловлено тем, что при перемещении иона из одной точки раствора в другую **ионная атмосфера**, окружающая центральный ион в данной точке, **рассеивается** и в другой точке вокруг иона **формируется новая ионная атмосфера**, ионы которой перемещаются навстречу центральному иону. Процесс рассеивания и формирования ионной атмосферы не происходит мгновенно, для этого требуется определенное время τ , которое связано с временем релаксации ионной атмосферы θ , т. е. временем, за которое исходная

избыточная концентрация ионов в ионной атмосфере уменьшается в e раз (e – основание натурального логарифма). Для электролитов с одинаковым зарядом ионов (симметричных или бинарных) $\tau = 2\theta$. (1.4.21)

В связи с тем, что формирование и рассеивание ионной атмосферы требует определенного времени, центр движущегося иона оказывается смещенным по отношению к центру самой ионной атмосферы. При этом возникает *электростатическое взаимодействие между ионной атмосферой и ионом*, называемое **релаксационным эффектом**. Это взаимодействие препятствует движению иона. Другими словами, *релаксационный эффект – смещение иона относительно своей ионной атмосферы, перемещающейся в противоположную сторону с меньшей скоростью, что вызывает торможение иона*.

Кроме того, при движении иона в одном направлении навстречу ему движутся ионы противоположного знака, которые увлекают за собой молекулы растворителя, как бы создавая *поток растворителя навстречу движущемуся иону*, что обуславливает дополнительное *тормозящее движение иона* – действие, носящее название электрофоретического (или катафоретического) эффекта.

Естественно, что все тормозящие движение ионов эффекты зависят от концентрации раствора, которая влияет и на строение ионной атмосферы.

Электролиты, находящиеся в электрическом поле, обладают дополнительными свойствами, среди которых наиболее важным является электрическая проводимость.

Электрическая проводимость растворов и расплавов электролитов.

Как уже было отмечено, электрические заряды в растворах переносятся ионами. При прочих равных условиях *количество перенесенного электричества зависит от величины заряда иона и от скорости, с которой он движется*. Если напряжение электрического поля остаётся постоянным, то и скорость перемещения ионов будет постоянной, т. к. силы, вызывающие движение ионов в этом случае будут равны силам их торможения.

Растворы и расплавы электролитов, также как и металлические проводники, обладают определенным сопротивлением прохождению тока.

Сопротивление слоя раствора (расплава) электролита, расположенного между противоположными гранями куба с ребром в 1 м, называется **удельным сопротивлением раствора (расплава)** и обозначается ρ . Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью (электропроводностью)*, обозначается κ (каппа):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (1.4.22)$$

где κ – удельная электропроводность, 1/Ом·м или См·м⁻¹ (См – симменс, 1 См = 1/Ом) ρ – удельное сопротивление, Ом·м рассчитываемое по закону Ома

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (1.4.23)$$

где R – общее сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника, м; S – поперечное сечение проводника, м². Из уравнений (1.4.22) и (1.4.23) вытекает:

$$\kappa = \frac{l}{RS}.$$

Повышение температуры на 1 К увеличивает удельную электропроводность примерно на 2–2,5 %. Это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением гидратации ионов, а для растворов слабых электролитов – увеличением их степени диссоциации.

Для характеристики скорости движения ионов в кинетике введено понятие «**подвижности ионов u** », представляющее собой *скорость перемещения иона в электролите на расстояние 1 м при условии падения напряжения на 1 В*, и определяется как частное от деления скорости v на напряженность поля E :

$$u = \frac{v}{E} = \frac{z_i}{6\pi\eta r}, \quad (1.4.24)$$

где z_i – заряд иона;

$6\pi\eta r$ – коэффициент торможения движению Стокса (r – радиус движущегося иона; η – вязкость электролита).

Подвижность ионов зависит также от концентрации электролита и, как следствие, – от изменения вязкости при изменении концентрации. Только в *бесконечно разбавленных растворах* подвижность ионов остается постоянной величиной u_0 , а произведение подвижности на постоянную Фарадея F называют *молярной электропроводностью отдельного вида ионов при бесконечном разбавлении* $\lambda_{\pm}^{\infty}$ или $\lambda_{\pm}^{\infty}$: $\lambda_{\pm}^{\infty} = u_0 \cdot F$. (1.4.25)

Величина электропроводности при бесконечном разбавлении λ^{∞} значительно больше молярной электропроводности ионов в реальном растворе λ и, согласно теории диссоциации, последняя будет зависеть не только от концентрации, но и от ионной силы раствора электролита, обусловленной его степенью диссоциации α :

$$\lambda = \lambda^{\infty} \cdot \alpha, \text{ и далее, с учетом закона Оствальда, } \lambda = \lambda^{\infty} \cdot \sqrt{\frac{K_d}{C_{\mu}}} \text{ или } K_d = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} C_{\mu}. \quad (1.4.26)$$

Такая **электропроводность** раствора называется **молярной**, она показывает *электрическую проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя плоскими электродами, расположенными параллельно на расстоянии 1 м друг от друга*. Молярная и удельная электропроводности раствора электролита связаны уравнением:

$$\lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{C_{\mu}}. \quad (1.4.27)$$

Эквивалентная электропроводность ионов в растворе определяется как *сумма электропроводностей катионов и анионов, из которых состоит химическая формула вещества*: $\lambda_{\pm} = \lambda_k + \lambda_a$, (1.4.28)

и для любого электролита, содержащего i -видов ионов, его электропроводность равна $\lambda = \sum \lambda_i$. (1.4.29)

Экспериментальные исследования показали, что для **слабых электролитов** с константой диссоциации 10^{-5} и меньше зависимость λ от концентрации электролита C_{μ} хорошо подчиняется логарифмическому уравнению:

$$\lg \lambda = B - \frac{1}{2} \lg C_{\mu}, \quad (1.4.30)$$

а для сильных электролитов, согласно уравнению Кольрауша, $\lambda = \lambda^\infty - B\sqrt{C_\mu}$ (1.4.31)

или в общем виде $\lambda = \lambda^\infty - B\sqrt{I}$, (1.4.32)

где I – ионная сила раствора;

B – константа (справочная величина).

Эффект Вина: при увеличении напряженности поля до десятков и сотен тысяч вольт электропроводность электролита λ возрастает и в пределе становится равной λ^∞ (рис. 1.4.1). Это связано с резким увеличением скорости движения иона и *полной потерей им своей ионной атмосферы*, что указывает на *исчезновение катафоретического эффекта*.

Эффект Дебая-Фалькенгагена: при очень высоких частотах переменного тока ω наблюдается увеличение эквивалентной электропроводности λ_z . Как следует из **теории Дебая-Хюккеля-Онзагера**, если частота используемого для измерений переменного тока $\omega > 2\pi/\tau$, то симметрия ионной атмосферы не нарушается, и *исчезает релаксационный эффект торможения*. В то же время *электрофоретический эффект торможения сохраняется*, и λ не выходит на свое предельное значение λ^∞ . Экспериментально доказано, что увеличение λ вследствие проявления эффекта Дебая-Фалькенгагена составляет 1/3 от увеличения λ , обусловленного эффектом Вина, что находится в согласии с теорией.

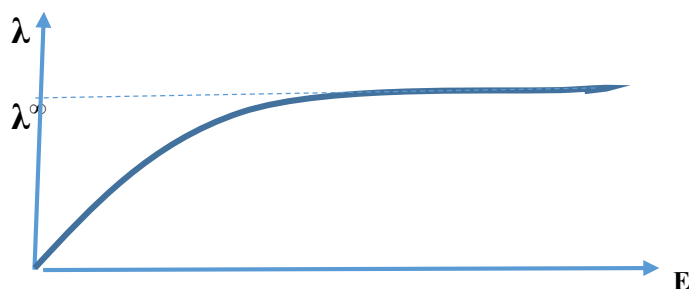


Рис. 1.4.1. Зависимость электропроводности λ от напряженности электрического поля E

Электропроводность расплавленных электролитов в значительной степени выше электропроводности растворов. Объясняется это тем фактом, что в расплаве при высокой температуре происходит разрушение ионной решетки кристалла и ионы перестают быть фиксированными в узлах кристаллической решетки, приобретают значительную подвижность, что и обуславливает скачкообразный рост электропроводности расплава. При дальнейшем повышении температуры жидкого расплава электропроводность возрастает плавно (рис. 1.4.2).

Электропроводность твердых электролитов, наоборот, на несколько порядков ниже электропроводности растворов, т. к. в твердых системах под действием сил внутримолекулярного и межмолекулярного ионного взаимодействия движение ионов крайне ограничено, что и сказывается на электропроводности таких систем. Учеными рассматриваются *два вида проводимости твердых электролитов: ионная* (перемещение ионов под действием тока на вакантные места, образовавшиеся при уходе других ионов) и *дырочная* (перемещение самих вакансий в противоположную направлению электрического поля сторону).

Способность расплавов и твердых электролитов проводить электрический ток характеризуется удельной κ и молярной λ_μ электропроводностями, которые аналогичны удельной κ и эквивалентной λ_z электропроводностям растворов и связаны между собой соотношением

$$\lambda_\mu = \kappa \frac{M}{\rho}, \quad (1.4.33)$$

где λ_μ – молярная электропроводность расплава или твердого электролита, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; κ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{м}$; M – молярная масса электролита, $\text{кг}/\text{моль}$; ρ – плотность расплава или твердого электролита, $\text{кг}/\text{м}^3$.

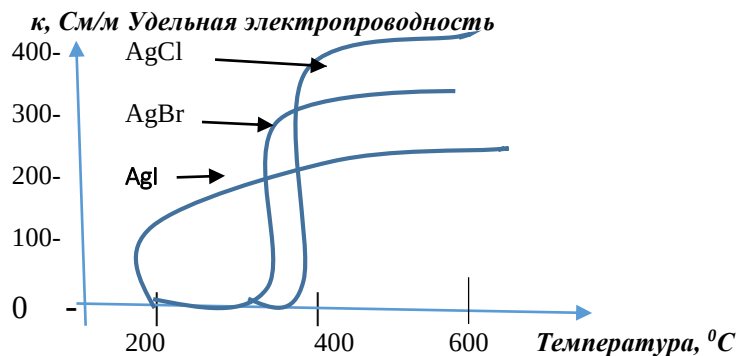


Рис. 1.4.2. Зависимость удельной электропроводности расплавов ионных кристаллов от температуры

Удельная электропроводность многих расплавленных и твердых электролитов находится в экспоненциальной зависимости от энергии активации ионов и температуры: $\kappa = k e^{-E_a/RT}$, (1.4.34) где κ – удельная электропроводность, См/м; k – константа, определяемая природой электролита; E_a – энергия активации электролита, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Остановимся также на вопросе о **влиянии физико-химических свойств электролитов на их электропроводность**. Ион-ионные взаимодействия в равновесных условиях *при диффузии электролита* в объеме раствора и в неравновесных *под действием электрического тока* имеют существенные различия, обусловленные двумя причинами:

- 1) в процессе электрической проводимости (под действием тока) катионы и анионы движутся в противоположных направлениях, а в процессе диффузии (под действием градиента концентрации) – в одну и ту же сторону;
- 2) скорости движения катионов и анионов под действием тока различны, они зависят от размеров и зарядов самих ионов, а в процессе диффузии электролита после установления стационарного состояния они одинаковы.

В результате названных причин *в процессе диффузии электролита симметрия ионной атмосферы не нарушается и эффект релаксации отсутствует, при этом благодаря движению ионов в одном направлении электрофоретический эффект также резко ослабевает.*

Эффекты, связанные с влиянием природы растворителя на сольватацию отдельных ионов. В водных растворах, а также в неводных растворах с высокой диэлектрической проницаемостью растворителя, **эквивалентная электропроводность обычно возрастает с разведением** (уменьшением концентрации электролита). Это объясняется увеличением подвижности ионов в разбавленных растворах, а для слабых электролитов – и увеличением степени диссоциации.

Однако *в неводных растворах с низкой диэлектрической постоянной растворителя ($\epsilon < 35$) эта закономерность нарушается*. В них электропроводность возрастает с ростом концентрации в определенных пределах (**аномальная электропроводность λ_a**). Это явление можно объяснить с позиций механизма образования ионных пар, и более сложных частиц – комплексных ионов, ионных тройников, квадруполов и т. п. В разбавленных растворах электролита (**CatAn**) электропроводность обусловлена ионами **Cat⁺** и **An⁻**. С ростом концентрации ионы противоположного знака превращаются в незаряженные ионные пары (**Cat⁺ · An⁻**), что приводит к падению электропроводности. При дальнейшем увеличении концентрации электропроводность может возрасти за счет образования ионных тройников **[CatAnCat]⁺** и **[AnCatAn]⁻**, непосредственно участвующих в переносе тока.

Р. Фуосс и Ч. Краус (1935) вывели уравнение зависимости *аномальной эквивалентной электропроводности растворов неводных слабых электролитов от их концентрации*:

$$\lambda_a = \frac{A}{\sqrt{c}} + B\sqrt{c}, \quad (1.4.35)$$

где **A** и **B** – константы, отражающие природу катиона и аниона. Объединение ионных тройников с другими ионами раствора или друг с другом в еще более сложные незаряженные кластеры, происходящее в концентрированных растворах, приводит снова к падению электропроводности.

Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксидов в водных растворах. Ионы водорода **H⁺** и гидроксидов **ОН⁻** обладают значительно более высокой подвижностью в водных растворах, чем другие ионы. Это явление объясняется *эстафетным механизмом* их перемещения под действием электрического тока. Известно, что из-за высокой энергии ионизации атома водорода (-1310 кДж/моль) существование свободных протонов в равновесии с другими водородсодержащими молекулами невозможно, поэтому в водных растворах его обозначают в виде аммоний-подобного иона **H₃O⁺** и называют *ионом гидроксония*.

Гидратация иона **H₃O⁺** сопровождается связыванием 3-4 молекул воды, а поэтому подвижность такого кластера, структурно близкого к тетраэдру, не должна превысить подвижность гидратированных ионов **K⁺** или **Cl⁻**, однако эксперимент доказывает обратное.

Для объяснения высокой подвижности ионов водорода предполагается непосредственный перескок протона от комплекса гидроксония к ориентированной соответствующим образом соседней молекуле воды, например, по следующей схеме:



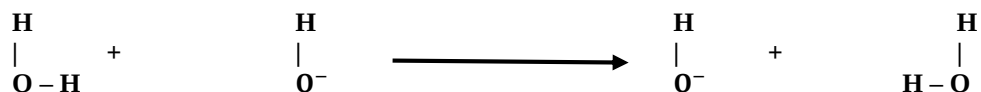
Обнаружить активированный комплекс и эстафетный процесс сложно, т. к. характерные времена перескока протона чрезвычайно малы (около 10^{-13} с).

Эстафетный перенос протона протекает в две стадии: реориентация молекулы воды вблизи иона гидроксония (медленная стадия) и последующее протонное туннелирование (т. е. квантово-механический перескок протона по туннельному механизму). Реориентация воды может быть представлена зигзагообразным движением протона вдоль направлений ребер тетраэдров – поэтому иногда этот процесс называют *туннелированием через качающийся мост*. Скорость классического переноса протона, заметим, не на много меньше, чем скорость туннелирования, поэтому в принципе возможно параллельное протекание этих стадий, следующих за реориентацией.

В спиртах вклад эстафетного механизма ниже, чем в воде, причем в высших спиртах фактически преобладает процесс классического переноса.

В структуре льда подвижность ионов водорода на два порядка выше, чем в воде, и превышает подвижность других катионов во льду *более чем на 8 порядков*. Это обусловлено благоприятной для перескока протона упорядоченностью структуры льда, а также тем, что концентрация протонов во льду существенно меньше, чем в воде, и молекулы H_2O успевают реориентироваться в период между двумя последовательными перескоками протона. В этих условиях весь процесс лимитируется стадией протонного туннелирования.

Аномально высокая подвижность иона гидроксила также объясняется процессом перескока протона по схеме:



Так как протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность иона гидроксила оказывается ниже, чем подвижность иона водорода. Экспериментально установлено, что ионы гидроксония и гидроксила практически не переносят воду при своем движении, что является прямым следствием эстафетного механизма электропроводности, несмотря на то, что статистические методы указывают на значительную гидратацию этих ионов.

В более концентрированных растворах кислот доля протонов, перемещающихся аномальным путем, уменьшается, и возрастает вклад переноса тока непосредственно ионами H_3O^+ .

Эстафетным механизмом объясняется также аномальная электропроводность безводного фторида водорода HF и серной кислоты H_2SO_4 .

Поведение растворов, содержащих сольватированные электроны. При контакте щелочных и щелочно-земельных металлов с жидким аммиаком и полярными органическими растворителями образуются необычные растворы, которые наряду с сольватированными ионами металлов содержат также и сольватированные электроны, например, $\bar{e}(\text{NH}_3)_x$: $\text{Me} + a\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Me}(\text{NH}_3)_{a-x}]^+ + \bar{e}(\text{NH}_3)_x$.

Сольватированный электрон – частица, **энергия** которой в полярной среде *понижена* в результате взаимодействия с дипольными моментами молекул растворителя. Электроны располагаются в создаваемых ими полостях с характерными размерами 0,30–0,35 нм, как бы «раздвигая» молекулы растворителя, поэтому *растворы сольватированных электронов имеют низкую плотность*.

Присутствие сольватированных электронов обуславливает интенсивно синий цвет растворов, их металлический блеск при больших концентрациях растворенного металла и высокую электропроводность. При этом растворимость металлов может быть значительной (например, растворимость лития в метиламине при температуре, близкой к температуре кипения (-7°C), составляет 7,4 моль/л) и зависит как от природы металла, так и от природы растворителя. Так, растворимость лития и цезия выше, чем калия и натрия. Определяющее влияние на растворимость оказывают три фактора: высокая донорная способность растворителя, сольватируемость катиона и не слишком высокая диэлектрическая проницаемость (например, $\epsilon(\text{NH}_3) = 20$).

Если на основе какого-либо из полярных растворителей с низкой ϵ приготовить раствор соли щелочного металла, погрузить в него электрод из Cu, Pt, или другого инертного металла и сообщить ему высокий отрицательный потенциал, то электроны переходят из металла в раствор с образованием сольватированных электронов. Этот способ называется *катодным генерированием сольватированных электронов*, его основное ограничение определяется необходимостью достижения высоких катодных потенциалов, при которых становятся термодинамически неустойчивыми все растворители.

Растворение щелочных металлов и электрохимическое генерирование позволяют получать сольватированные электроны в равновесии с окружающей средой в самых разнообразных растворителях, в том числе и в воде. Сольватированные электроны – чрезвычайно реакционноспособные частицы, они реагируют с молекулами растворителя со значительными скоростями (например, в воде время жизни сольватированного электрона составляет менее 1 мс), и играют центральную роль в многочисленных химических превращениях.

Сольватированные электроны, генерированные электрохимически, используются для проведения синтезов с участием органических и неорганических веществ.

Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах сказывается только при высоких концентрациях электролитов или в растворах полимеров, где размеры молекул соизмеримы с расстоянием между ними. В этом случае с увеличением концентрации увеличивается вязкость, а значит, резко падает электропроводность растворов. С ростом температуры влияние вязкости на электропроводность становится менее заметным, т. к. вязкость электролитов снижается с ростом температуры.

Разъясним также и понятие **рассеивающей способности электролита**, опираясь на его физико-химические свойства. На практике установлено, что ток распределяется по поверхности электрода неравномерно, фактическая плотность тока, а следовательно и толщина покрытия катода (или толщина съема металла на аноде), на различных участках неодинаковы: на одних – больше среднего значения, на других – меньше. Это свойство может отрицательно сказаться на защитных способностях катодного покрытия, или на оксидной пленке анодного покрытия, поскольку на отдельных участках его толщина может оказаться меньше минимально допустимой.

Качество и свойства электрохимических покрытий определяются не только структурой, но и равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. При электролизе

часто используются электроды различной формы, что приводит к неодинаковому расстоянию между анодом и катодом на разных участках поверхности. Следовательно, и сопротивление электролита на таких участках неодинаковое, и плотности тока разные. В результате покрытие металла на катоде, не подвергающемся поляризации, становится неоднородным. Вот почему в гальваностегии не используются электролиты с чрезвычайно высокой электропроводностью, из которых восстановление металлов протекает практически без поляризации. Если же сопротивление электролита достаточно высокое и электрод поляризуется, то отношение плотностей тока на разных участках становится пропорциональным разности потенциалов электрода на этих участках (рис. 1.4.3).

С учетом упомянутых выше факторов *распределение тока и металла по поверхности электрода зависят от:* а) *геометрических факторов* – размера и формы электродов и электролитической ячейке; расположения электродов относительно друг друга и стенок электролизера;

б) *электрохимических факторов* – электропроводности электролита, характера изменения катодной и анодной поляризации и выхода по току металла с изменением плотности тока.

Вот почему в гальванотехнике различают первичное и вторичное распределение тока.

Первичное распределение тока зависит только от соотношения геометрических параметров электролитической ванны и является *наименее равномерным*. Оно наблюдается при отсутствии зависимости катодной поляризации от плотности тока и одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба.

Вторичное, или действительное, распределение тока отклоняется от первичного, как правило, в сторону большей равномерности. Оно зависит от поляризуемости электрода $d\varphi/di$, удельной электропроводности раствора κ и геометрических размеров системы.

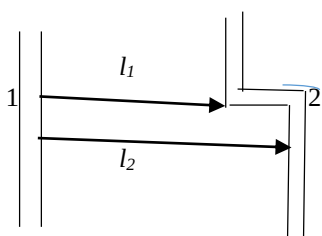


Рис. 1.4.3. Расположение электродов, поясняющее рассеивающую способность электролитов: 1– анод; 2– катод

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{l_2}{l_1} - \frac{\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2}{i_1 \rho l_2} \quad (1.4.36)$$

*Способность электролита выравнять плотность тока (толщину покрытия) по поверхности электрода за счет его неравномерной поляризации называется **рассеивающей способностью электролита (РС)***. Обычно этот термин употребляют и для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложного профиля. Поэтому принято различать соответственно ***рассеивающую способность по току (РС_т)*** и ***рассеивающую способность по металлу (РС_м)***.

Современные представления о механизме перераспределения тока в электролитах основываются на **теории полей поляризации**. Рассмотрим коротко её основные положения. При прохождении тока через электролитическую ячейку в ней возникает электрическое поле. Как и любое другое электрическое поле, поле в электролитической ячейке может быть охарактеризовано функцией распределения в нем потенциала, т. е. математическим уравнением, связывающим значение потенциала φ электрического поля в данной точке с координатами x и y этой точки: $\varphi = f(x, y)$.

В каждой электролитической ячейке это уравнение имеет свой конкретный вид. Обычно функцию распределения потенциала в электрическом поле называют просто **потенциалом** данного **поля**. При отсутствии зависимости поляризации от плотности тока в электролизере реализуется первичное поле, потенциал которого φ_1 определяется только соотношением геометрических параметров самого электролизера. Появление на электродах поляризации, зависящей от плотности тока, рассматривается как появление **поля поляризации** с потенциалом φ_0 . На значение φ_0 влияют как геометрические параметры электролизера, так и электрохимические характеристики электролита: *электропроводность и поляризуемость*. Это поле, суммируясь с первичным полем, дает реально существующее на практике **вторичное поле**, потенциал которого φ_2 определяется как $\varphi_2 = \varphi_1 + \varphi_0$.

Если поляризуемость стремится к бесконечности, то **поле поляризации** становится **предельным**. Потенциал его равен φ_0^∞ . **Вторичное поле** тогда тоже становится предельным с потенциалом φ^∞ .

Рассеивающая способность электролита количественно определяется как отношение потенциала поля поляризации к потенциалу предельного поля поляризации: $РС = (\varphi_0 / \varphi_0^\infty) \cdot 100\%$. (1.4.37)

На практике уравнение (1.4.37) рассчитывают по первичному и вторичному распределению тока:

$$РС_T = \left(1 - \frac{|b_n - 1|}{|a_n - 1|}\right) \cdot 100\%, \quad (1.4.38)$$

где $b_n - (i_n / i_{cp})_2$ – вторичное распределение тока; $a_n - (i_n / i_{cp})_1$ – первичное распределение тока. Заменяв $(i_n / i_{cp})_2$ на распределение металла $\Delta m_n / \Delta m_{cp}$ (где Δm_n – увеличение массы покрытия на секции, Δm_{cp} – увеличение массы всего катода), можно определить рассеивающую способность по металлу **РС_м**.

1.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ I

Тест № 1

к темам 1 и 2: «Электрохимические системы и процессы. Особенности электрохимических технологий, области их промышленного применения», «Типы электрохимических систем и процессов. Равновесный потенциал электрода. Уравнение Нернста. Методы определения равновесных потенциалов».

Трудоемкость – 5 баллов

A) Выберите правильный ответ.

1. Электрохимическим называется процесс ...
 - а) сопровождающийся изменением степени окисления входящих в химическую систему компонентов;
 - б) переноса электронов от одного химического объекта к другому на расстояние, превышающее атомно-молекулярный уровень;
 - в) взаимного превращения химической и электрической форм движения материи;
 - г) в котором окисление и восстановление протекают на пространственно разделённых поверхностях.
2. Окисленной формой редокс-системы всегда называется то вещество, в котором:
 - а) атомы элемента имеют большую степень окисления;
 - б) атомы элемента имеют положительную степень окисления;
 - в) атомы элемента имеют отрицательную степень окисления;
 - г) атомы элемента имеют меньшую степень окисления.
3. Продуктами окисления воды являются: ...
 - а) O_2 и H^+ ;
 - б) H_2 и OH^- ;
 - в) $2OH^-$;
 - г) $4H^+$.
4. Из перечисленных ниже реакций к окислительно-восстановительным относятся реакции:
 - а) $Cr_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Cr(OH)_3 + 3K_2SO_4$;
 - б) $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$;
 - в) $NH_4Cl + RbOH = RbCl + NH_3 + H_2O$;
 - г) $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$.
5. Химический эквивалент и молярная масса эквивалента сероводорода H_2S в реакции, протекающей по уравнению $H_2S + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$, равны, соответственно: ...
 - а) 0,25 моля и 17,0 г/моль;
 - б) $\frac{1}{2}$ моля и 8,5 г/моль;
 - в) $\frac{1}{8}$ моля и 4,25 г/моль;
 - г) 0,5 моля и 34,0 г/моль.
6. Потенциал водородного электрода в стандартных условиях при $pH = 10$ равен: ...
 - а) $-0,30\text{ В}$;
 - б) $+0,30\text{ В}$;
 - в) $+0,59\text{ В}$;
 - г) $-0,59\text{ В}$.
7. В гальваническом элементе $(Pt)H_2|HCl(C_1)||HCl(C_2)|H_2(Pt)$ можно увеличить ЭДС, если: ...
 - а) уменьшить концентрацию HCl у катода;
 - б) уменьшить концентрацию HCl у анода;
 - в) увеличить концентрацию HCl у катода;
 - г) увеличить концентрацию HCl у анода.
8. Электропроводность – это:
 - а) количественная характеристика способности вещества проводить электрический ток;
 - б) суммарный электрический заряд, проходящий через вещество за единицу времени при приложении к нему разности потенциалов в 1 В;
 - в) суммарный электрический заряд всех частиц вещества, содержащихся в 1 моле вещества и способных перемещаться под действием электрического тока;
 - г) качественная характеристика подвижности частиц вещества, способных перемещаться под действием внешнего электрического поля.
9. Под удельной электропроводностью раствора электролита в системе СИ подразумевают:
 - а) скорость перемещения ($\frac{M}{C}$) ионов при наложении внешнего электрического поля с разностью потенциалов 1 В;
 - б) электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь поверхности в 1 м^2 каждый и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга;
 - в) силу тока, возникающего в 1 м^3 раствора, расположенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, при наложении разности потенциалов 1 В;
 - г) суммарный электрический заряд проходящий за 1 сек. через 1 м^3 раствора, при наложении разности потенциалов 1 В.

10. Уменьшение удельной электропроводности сильных электролитов в концентрированных растворах по сравнению с разбавленными связано с:
- а) уменьшением степени диссоциации электролита;
 - б) увеличением сил электростатического взаимодействия между ионами;
 - в) образованием ассоциатов (ионных двойников, тройников и т. д.);
 - г) интенсификацией процесса образования ионных атмосфер.
11. Значительно большая скорость движения ионов H^+ и OH^- в водной среде по сравнению с другими ионами объясняется:
- а) малыми размерами этих ионов;
 - б) отсутствием у этих ионов гидратной оболочки;
 - в) эстафетным механизмом перемещения данных ионов;
 - г) большой плотностью электрического заряда у данных ионов.
12. В сильно разбавленных растворах электролитов λ_∞ приобретает наибольшее значение, т. к.:
- а) в этом случае количество ионов электролита достигает своей максимальной величины;
 - б) взаимодействия между ионами в растворе отсутствуют;
 - в) степень диссоциации как сильных так и слабых электролитов приближается к 1;
 - г) образования ионных атмосфер не происходит.
13. Согласно закону Кольрауша:
- а) $\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a$;
 - б) $\lambda_\infty = F \cdot (u_k + u_a)$;
 - в) $\lambda_V = C \cdot P \cdot V$;
 - г) $\lambda_V = U_k + U_a$.
14. В системе СИ эквивалентная электропроводность измеряется в:
- а) $\text{См} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}$;
 - б) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^3$;
 - в) $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$;
 - г) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$.
15. Величина электрического заряда, возникающего на единице площади металлической пластинки, опущенной в дистиллированную воду, зависит от:
- а) природы металла, из которого выполнена пластинка;
 - б) температуры системы;
 - в) объема воды;
 - г) формы металлической пластинки.
16. Переход катионов металла с поверхности металлической пластинки в воду обусловлен:
- а) тепловым движением ионов в металлическом образце;
 - б) действием молекул растворителя на кристаллическую решетку металла;
 - в) процессами диффузии;
 - г) гидратацией катионов металла, расположенных на поверхности кристаллической решетки.
17. Отрицательный заряд, возникающий на поверхности металлической пластинки, опущенной в дистиллированную воду, обусловлен:
- а) переходом анионов из жидкой фазы на пластинку;
 - б) присоединением атомами и ионами металлов, расположенных в узлах кристаллической решетки, электронов, высвобождающихся в ходе окисления молекул воды;
 - в) избыточным содержанием в кристаллической решетке металла свободных электронов, образующихся после перехода части катионов Me^{n+} в жидкую фазу;
 - г) переходом части свободных электронов из кристаллической решетки металла в воду.
18. Стандартным электродным потенциалом φ^0 для металлического электрода называется:
- а) потенциал, условно принятый за стандарт;
 - б) потенциал, который возникает на электроде при определённых стандартных значениях температуры и внешнего давления системы;
 - в) потенциал, который возникает на электроде при активности ионов металла соли в растворе равной 1 моль/дм^3 и температуре 25°C ;
 - г) потенциал, который возникает на электроде при активности ионов металла соли в растворе большей, чем 1 моль/дм^3 .
19. В уравнении Нернста-Петерса для расчета величины потенциала редокс-электрода символом N_e обозначается:
- а) величина заряда окисленной или восстановленной формы;
 - б) разность между величинами заряда окисленной и восстановленной форм;
 - в) число электронов переходящих от окисленной формы на металлическую пластинку;
 - г) число электронов, которые принимает одна молекула или ион окисленной формы, превращаясь в восстановленную форму.
20. Величина редокс-потенциала при температуре $T=298 \text{ К}$ может быть рассчитана по уравнению:

- а) $\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{N_e} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}};$
 б) $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}};$
 в) $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}};$
 г) $\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{N_e} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$

21. Сумма коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции, подчиняющейся уравнению $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, равна: ...

- а) 14;
 б) 6;
 в) 25;
 г) 12.

22. На раствор соли меди (II) сульфата действуют раствором калия хлорида или калия иодида. При этом медь (II) будет восстанавливаться до меди (I): ...

- а) в обоих случаях;
 б) при взаимодействии с KCl;
 в) при взаимодействии с KI;
 г) ни в одном из случаев.

23. Константа химического равновесия реакции $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при стандартных условиях равна: ...

- а) 0,79;
 б) 0,68;
 в) -0,44;
 г) 4,76.

24. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, один из которых стандартный, а второй для получения наибольшего значения ЭДС погружен в раствор: ...

- а) 0,1 М. HCl;
 б) 0,1 М. CH_3COOH ;
 в) 0,1 М. H_3PO_4 ;
 г) в воду.

25. При электролизе водного раствора едкого натра NaOH на аноде выделилось 2,8 л кислорода (измеренного при н. у.). Объем водорода, выделившегося на катоде, равен: ...

- а) 2,8 л;
 б) 5,6 л;
 в) 11,2 л;
 г) 22,4 л.

Б) Допишите необходимые слова (выражения).

26. Калия перманганат (_____), проявляя окислительные свойства, в кислотной среде _____ до иона _____.

27. Элементы, находящиеся в низшей степени _____, могут только _____, т. к. их атомы способны только _____ электроны.

28. В гальваническом элементе _____ сила равна разности _____ потенциалов _____ и _____.

29. Электрод, на котором при электролизе ионы _____, называется _____, он заряжен отрицательно.

30. _____ и _____ поляризация сопровождают _____ процессы из _____ электролитов.

Тест № 2

к темам 3 и 4: «Электрохимия электролитов. Свойства растворов, расплавов и твердых электролитов», «Протолитические равновесия в растворах электролитов. Поведение электролитов под действием электрического тока».

А) Выбрать правильный ответ.

1. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ соответствует реакции: ...

- а) железа (III) оксида с натрия гидроксидом;
 б) железа (III) хлорида с меди (II) гидроксидом;
 в) железа (III) сульфата с бария гидроксидом;

- г) железа (III) нитрата с калия гидроксидом.
2. Из приведенных ниже электролитов диссоциирует в одну ступень необратимо: ...
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
 - $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}_3$;
 - Na_2HPO_4 ;
 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
3. Ограниченно растворимому соединению $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ соответствует следующее выражение его произведения (коэффициента) растворимости: ...
- $\text{PP}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = C_\mu(\text{Ba}^{2+}) \cdot C_\mu(\text{PO}_4^{3-})$;
 - $\text{PP}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = C_\mu(\text{Ba}^{2+})^3 \cdot C_\mu(\text{PO}_4^{3-})^2$;
 - $\text{PP}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2]}{[\text{Ba}]^2 [\text{PO}_4]^3}$;
 - $\text{PP}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = C_\mu(\text{Ba}^{2+})^3 + C_\mu(\text{PO}_4^{3-})^2$.
4. Продуктами полного гидролиза соединений SiCl_4 ; Li_3N ; BeS являются следующие вещества:
- H_2SiO_3 ; NH_4OH ; $\text{Be}(\text{OH})_2$; H_2S ;
 - $\text{Si}(\text{OH})_4$; LiOH ; NH_4OH ; $\text{Be}(\text{OH})_2$; H_2S ;
 - $\text{Si}(\text{OH})_4$; HCl ; LiOH ; NH_4OH ; $\text{Be}(\text{OH})_2$; H_2S ;
 - H_2SiO_3 ; NH_3 ; $\text{Be}(\text{OH})_2$; H_2S .
5. При температуре 298 К концентрация гидроксид-анионов в растворе щелочи составила $1,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Водородный показатель такого раствора равен: ...
- 2;
 - 8;
 - 10;
 - 12.
6. Сумма коэффициентов в сокращенном ионном уравнении реакции алюминия гидроксида с избытком серной кислоты равна: ...
- 3;
 - 8;
 - 9;
 - 16.
7. В водном растворе хрома (3) нитрата среда: ...
- нейтральная;
 - кислотная;
 - основная;
 - кислотно-щелочная.
8. Массовая доля соли в 0,2 М. растворе аммония сульфата при плотности раствора, равной $1,015 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, составляет: ...
- 27 %;
 - 2,6 %;
 - 26,0 %;
 - 10,15 %.
9. Температура кипения водного раствора (эбуллиоскопическая константа воды равна $0,516^\circ$) глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ с массовой долей 15 % равна: ...
- 374 К;
 - 293 К;
 - 298 К;
 - 385 К.
10. Степень диссоциации по первой ступени сероводородной кислоты ($k_d^1(\text{H}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-7}$) в 0,1 М. растворе равна: ...
- 10,5 %;
 - $1,1 \cdot 10^{-8}$;
 - 0,1 %;
 - $1,1 \cdot 10^{-6}$.
11. Коэффициент (произведение) растворимости магния сульфида MgS при температуре 298 К равен $2,0 \cdot 10^{-15}$. Молярная концентрация ионов этой соли в насыщенном растворе при той же температуре составляет:
- $C_\mu(\text{Mg}^{2+}) > C_\mu(\text{S}^{2-})$;
 - $C_\mu(\text{Mg}^{2+}) < C_\mu(\text{S}^{2-})$;
 - $C_\mu(\text{Mg}^{2+}) = C_\mu(\text{S}^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-15} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$;
 - $C_\mu(\text{Mg}^{2+}) = C_\mu(\text{S}^{2-}) = 4,47 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.
12. В растворе с $\text{pH} = 2,5$ концентрация ионов OH^- равна ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$): ...

- а) $3,16 \cdot 10^{-12}$;
 б) $3,33 \cdot 10^{-4}$;
 в) $1,1 \cdot 10^{-14}$;
 г) 11,5.
13. Значению константы гидролиза аммония хлорида при $k_d(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$ соответствует: ...
 а) $1,77 \cdot 10^{-5}$;
 б) $6,21 \cdot 10^{-10}$;
 в) $1,0 \cdot 10^{-9}$;
 г) $1,1 \cdot 10^{-19}$.
14. Значение pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль CH_3COOH ($k_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$) и 0,1 моль CH_3COONa , равно: ...
 а) 4,76;
 б) 5,76;
 в) 3,76;
 г) 2,76.
15. Величина ионного произведения воды K_w численно равна ...
 а) $1,00 \cdot 10^{-14}$;
 б) $6,02 \cdot 10^{23}$;
 в) 0,059;
 г) $1,76 \cdot 10^{-5}$.
16. Силовой показатель константы основности водного раствора электролита имеет вид ...
 а) $pK_b = pK_w - pK_a$;
 б) $pK_a = pK_w - pK_b$;
 в) pK_w ;
 г) $K_b = \frac{K_w}{K_a}$.
17. Явление, при котором ионы растворенного вещества окружаются нейтральными молекулами растворителя, называется ...
 а) генерацией;
 б) активацией;
 в) нейтрализацией;
 г) сольватацией (гидратацией).
18. Произведение всех констант диссоциации электролита в растворе равно ...
 а) его полной константе диссоциации;
 б) ступенчатой константе диссоциации;
 в) константе устойчивости основания;
 г) ионному произведению воды.
19. Протолитическими реакциями и равновесиями называют любые реакции и равновесия с участием
 а) анионов;
 б) катионов;
 в) электронов;
 г) протонов.
20. Вещества, способные отдавать протоны, называются ...
 а) основаниями;
 б) амфотерными соединениями;
 в) электролитами;
 г) кислотами.
21. Самым слабым из оснований, сопряженных со следующими кислотами, является ...
 а) H_3PO_4 ;
 б) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
 в) HS^- ;
 г) HCOOH ;
 д) CH_3COOH .
22. Самой сильной из кислот, сопряженных со следующими основаниями, является ...
 а) KHSO_3 ;
 б) Na_2CO_3 ;
 в) K_2HPO_4 ;
 г) CH_3COONa ;
 д) NH_3 .
23. Основные свойства амфолитов выражены наиболее слабо у ...
 а) HS^- ;
 б) $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$;
 в) HCO_3^- ;

- г) H_2PO_4^- ;
д) HCrO_4^- .
24. Фактором, учитывающим коэффициент активности иона, если его значение меньше единицы, является
а) электростатическое ионное взаимодействие;
б) химическое ионное взаимодействие;
в) изменение диэлектрической проницаемости среды;
г) взаимодействие иона с водой;
д) изменение активности воды.
25. На величину коэффициента активности иона в наибольшей степени влияет ...
а) давление;
б) ионная сила;
в) температура;
г) диэлектрическая проницаемость растворителя;
д) заряд иона.
26. Размерностью константы кислотности K_a уксусной кислоты является ...
а) моль/л;
б) моль²/л²;
в) моль³·л³;
г) безразмерная величина.
27. Степень диссоциации хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH в присутствии соляной кислоты HCl изменится следующим образом ...
а) увеличится;
б) уменьшится;
в) не изменится.
28. Значения водородного показателя pH в равных объемах растворов (I) 0,1 М. CH_3COOH + 0,1 М. NaCl и (II) 0,1 М. CH_3COOH + 0,01 М. NaCl будут следующими ...
а) $\text{pH(I)} > \text{pH(II)}$;
б) $\text{pH(I)} < \text{pH(II)}$;
в) $\text{pH(I)} = \text{pH(II)}$;
г) $\text{pH(I)} \neq \text{pH(II)}$; д) $\text{pH(I)} \approx \text{pH(II)}$.
29. Ионная сила раствора магния сульфата MgSO_4 с общей концентрацией C равна ...
а) $I = C$;
б) $I = 2C$;
в) $I = 3C$;
г) $I = 4C$;
д) $I = 6C$.
30. Ионная сила раствора натрия сульфата Na_2SO_4 с общей концентрацией C равна ...
а) $I = C$;
б) $I = 2C$;
в) $I = 3C$;
г) $I = 4C$;
д) $I = 6C$.

1.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ГЛАВЕ I

1.3.1. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения по темам 1–2: «Электрохимические системы и процессы», «Типы электрохимических систем и процессов. Равновесный потенциал электрода и методы его определения. Уравнение Нернста»

А). Методические указания к решению химических задач.

При решении задач на процессы в окислительно-восстановительных системах, содержащих одновременно и окисленную и восстановленную формы, надо помнить, что в них окисление и восстановление являются сопряженными процессами, отсутствует градиент потенциала (разность зарядов), всегда соблюдается электронный баланс.

В ОВП выполняется закон эквивалентов, согласно которому физические массы окислителя (m_{Ox}) и восстановителя (m_{Red}) пропорциональны количеству вещества и молярным массам эквивалентов:

$$\frac{m_{Ox}}{m_{Red}} = \frac{n_{\Delta Ox} \cdot M_{\Delta Ox}}{n_{\Delta Red} \cdot M_{\Delta Red}} \quad \text{или} \quad C_{NOx} \cdot V_{Ox} = C_{NRed} \cdot V_{Red}. \quad (1)$$

Напомним, что эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такое его наименьшее количество, которое соответствует одному присоединенному (отданному) электрону в конкретном окислительно-восстановительном процессе. В расчетных задачах на эквиваленты используются следующие зависимости:

$$\Delta_{Ox} = \frac{n_{Ox}}{N_e}; M_{\Delta Ox} = \frac{M_{Ox}}{N_e}; n_{\Delta Ox} = \frac{m_{Ox} \cdot N_e}{M_{Ox}}; \Delta_{Red} = \frac{n_{Red}}{N_e}; M_{\Delta Red} = \frac{M_{Red}}{N_e} \quad \text{и} \quad n_{\Delta Red} = \frac{m_{Red} \cdot N_e}{M_{Red}}. \quad (2)$$

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности вещества является его равновесный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{Ox/Red}$, который рассчитывается по **уравнению Петерса**:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{N_e F} \cdot \lg \frac{Pa_{Ox}}{Pa_{Red}}, \quad (3)$$

где $\varphi_{Ox/Red}^0$ – равновесный окислительно-восстановительный потенциал вещества, измеренный при стандартных условиях ($T^0 = 298,15 \text{ K}$, $P^0 = 100 \text{ кПа}$, $a_{Ox} = a_{Red} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$); T – температура процесса; R – универсальная газовая постоянная Ридберга, $R = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$; N_e – число электронов, участвующих в окислительном или восстановительном процессе; F – постоянная Фарадея, $F = 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}}$. Pa_{Ox} и Pa_{Red} – произведения активных концентраций всех участников восстановительного или окислительного процессов, находящихся в окисленной и восстановленной формах, соответственно, с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнениях полу реакций. Физические константы R и F при T^0 с учетом коэффициента перехода от натурального логарифма $\ln$ к десятичному $\lg$, равного 2,303, можно объединить в одну постоянную, и тогда уравнение Петерса для равновесного потенциала примет упрощенный вид:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,0591}{N_e} \cdot \lg \frac{Pa_{Ox}}{Pa_{Red}}, \quad (4)$$

$$\text{а при любой иной температуре } T: \quad \varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot T}{N_e} \cdot \lg \frac{Pa_{Ox}}{Pa_{Red}}. \quad (5)$$

В сильно разбавленных растворах вместо активностей компонентов можно использовать их моляльную концентрацию и тогда уравнение для расчета потенциала системы преобразуется в

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{N_e F} \cdot \lg \frac{PC_m(Ox)}{PC_m(Red)}. \quad (6)$$

Для определения направления ОВП следует помнить, что *чем больше алгебраическая величина равновесного окислительно-восстановительного потенциала конкретного вещества, атома или иона, тем больше выражены его окислительные свойства, а чем меньше величина равновесного потенциала, тем больше восстановительная способность вещества, атома или иона.*

Для обратимых и равновесных ОВП, согласно уравнению Вант-Гоффа, константа химического равновесия $K_{\text{равн}}$ связана со значениями равновесных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов системы соотношением:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{N_e F}{RT} \cdot (\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0). \quad (7)$$

$$\text{При } T = 298 \text{ K} \quad \lg K_{\text{равн}} = \frac{N_e}{0,0591} \cdot (\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0), \quad (8)$$

$$\text{а при любой иной температуре} \quad \lg K_{\text{равн}} = \frac{N_e}{2 \cdot 10^{-4} \cdot T} \cdot (\varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0). \quad (9)$$

$$\text{Согласно уравнению Вант-Гоффа,} \quad \Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}}, \quad (10)$$

и при $\Delta G < 0$ процесс протекает **самопроизвольно**. Окислительно-восстановительный процесс протекает **самопроизвольно** и в том случае, если разность потенциалов реагентов, участвующих в процессе, положительная $\Delta \varphi = \varphi_{Ox_1/Red_2} - \varphi_{Red_1/Ox_2}$, $\Delta \varphi > 0$. Следует также помнить, что **химическое равновесие** в окислительно-восстановительной системе устанавливается при равенстве потенциалов окислителя и восстановителя, т. е. когда $\varphi_{Ox} = \varphi_{Red}$ и $\Delta G = 0$.

Электрохимическая система (ЭХС) отличается от окислительно-восстановительной (ОВС) тем, что процессы окисления и восстановления являются *гетерогенными* и *протекают на пространственно разделённых поверхностях* с переносом заряда на расстояния, превышающие атомно-молекулярный уровень.

Электрохимическим потенциалом гетерогенной системы называют работу по переносу единичного заряда – иона или электрона через границу раздела электрод|электролит. Этот потенциал зависит от природы электрода, условий процесса и активности (концентрации в разбавленных растворах) потенциалопределяющих ионов.

Электрод представляет собой двух или трехфазную систему, состоящую из окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, находящихся в равновесии.

Электроды первого рода:

а) *металлические* (электроды из металла, опущенные в электролит с ионами этого же металла). В такой системе $Me|Me^{n+}$ протекает электродная реакция $Me - n\bar{e} \rightleftharpoons Me^{n+}$, её электрохимический (электродный) потенциал $\varphi_{Me/Me^{n+}}$ вычисляется по уравнению Нернста: $\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Me^{n+})$. (11)

Металлический электрод первого рода называют *электродом, обратимым относительно катиона*;

б) *неметаллические* (электрод из неметалла погружен в электролит с анионами этого неметалла). Например, селеновый электрод $Se^{2-}|Se$, на нем протекает реакция $Se + 2\bar{e} \rightleftharpoons Se^{2-}$. Потенциал такого электрода будет равен $\varphi_{Se^{2-}|Se} = \varphi_{Se^{2-}|Se}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(Se^{2-})$. Неметаллический электрод первого рода называют *электродом, обратимым относительно аниона*;

в) *газовые* (состоят из инертного металла, находящегося в одновременном контакте с газом и с раствором, содержащим ионы этого газа). Газовые электроды могут быть обратимы относительно катионов (водородный) и анионов (хлорный, кислородный).

Газовый водородный электрод бывает двух типов:

а) в *кислотной среде* при $pH < 7$ электрод $2H^+|H_2, Pt$ с электродной реакцией $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$. Для него уравнение Нернста принимает вид: $\varphi_{2H^+|H_2} = \varphi_{2H^+|H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(H^+)}{P(H_2)}$. (12)

а при температуре 298 К $\varphi_{2H^+|H_2}^0 = 0$ и $\varphi_{2H^+|H_2} = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(H^+)}{P(H_2)}$. (13)

В этих уравнениях $P(H_2)$ – относительное парциальное давление газообразного водорода (безразмерная величина), равное отношению его парциального давления к стандартному атмосферному давлению:

$$P(H_2) = P(H_2)/P^0;$$

б) в *основной или нейтральной среде* при $pH \geq 7$ электрод $H_2O|H_2, Pt$, для реакции на электроде, соответствующей уравнению $2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$, значение электродного потенциала ($T = 298,15$ К) рассчитывается по-иному:

$$\varphi_{H_2O|H_2} = \varphi_{H_2O|H_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{P(H_2) \cdot a^2(OH^-)}. \quad (14)$$

Потенциал стандартного водородного электрода в щелочной или нейтральной среде отличен от нуля, он равен $\varphi_{H_2O|H_2}^0 = -0,828$ В.

Газовый кислородный электрод также зависит от кислотности среды:

а) в *кислотной среде* электрод $Pt, O_2|2H_2O$, электродная реакция $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$ и для неё уравнение Нернста

$$\varphi_{O_2|2H_2O} = \varphi_{O_2|2H_2O}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{P(O_2) \cdot a^4(H^+)}{a^2(H_2O)}, \quad (15)$$

причем активность молекул воды постоянна и приравнивается к единице, $\varphi_{O_2|2H_2O}^0 = 1,229$ В при $a(H^+) = 1$ моль/кг и $\bar{P}(O_2) = 1$;

б) в *нейтральной или основной среде* электрод имеет вид $Pt, O_2|4OH^-$, электродная реакция соответствует уравнению $2H_2O + O_2 + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4OH^-$, формула для расчета электродного потенциала

$$\varphi_{O_2|4OH^-} = \varphi_{O_2|4OH^-}^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{P(O_2)}{a^4(OH^-)}. \quad (16)$$

На *газовом хлорном электроде* $2Cl^-|Cl_2, Pt$ протекает реакция $Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-$ и электродный потенциал равен

$$\varphi_{2Cl^-|Cl_2} = \varphi_{2Cl^-|Cl_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{P(Cl_2)}{a^2(Cl^-)}. \quad (17)$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем ограниченно растворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, содержащей такой же анион, что и у ограниченно растворимого соединения. Например, хлорид-серебряный электрод $Cl^-|AgCl, Ag$. На нём протекает реакция $AgCl + \bar{e} \rightarrow Ag + Cl^-$. Потенциал этого электрода записывается так:

$$\varphi_{Cl^-|AgCl, Ag} = \varphi_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(AgCl)}{a(Ag) \cdot a(Cl^-)} = \varphi_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(Cl^-). \quad (18)$$

Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1. Определение направления окислительно-восстановительного процесса по величине окислительно-восстановительных потенциалов реагентов и энергии Гиббса.

1. Составьте уравнения возможных реакций окисления-восстановления и уравняйте их, если в процессе приняли участие следующие реагенты: азотистая кислота HNO_2 и пероксид водорода H_2O_2 . Определите наиболее вероятный процесс при стандартных условиях.

Решение. Степень окисления азота в азотистой кислоте равная +3 является для этого элемента промежуточной, а значит, HNO_2 может выступить и в роли окислителя, и в роли восстановителя. Степень окисления кислорода в пероксиде водорода равная –1 также является промежуточной для этого элемента, следовательно, H_2O_2 также присуща двойственность. Чтобы определить роль каждого из реагентов в окислительно-восстановительном процессе, необходимо сравнить их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Из данных справочных таблиц термодинамических потенциалов систем при стандартных условиях находим:

а) восстановление азотистой кислоты HNO_2 (ок-ль) возможно до свободного азота N_2 и тогда потенциал окислителя $\varphi_{\text{HNO}_2/\text{N}_2}^0 = +1,45 \text{ В}$; или до оксида азота (II) NO при потенциале окислителя $\varphi_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = +0,99 \text{ В}$;

б) окисление азотистой кислоты HNO_2 (вос-ль) возможно до аниона NO_3^- при потенциале восстановителя $\varphi_{\text{HNO}_2/\text{NO}_3^-}^0 = -0,87 \text{ В}$;

в) окисление пероксида водорода H_2O_2 (вос-ль) возможно до свободного кислорода O_2 , потенциал восстановителя $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}^0 = -0,68 \text{ В}$;

г) восстановление пероксида водорода H_2O_2 (ок-ль) до воды H_2O при потенциале окислителя $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,78 \text{ В}$.

Запишем схемы возможных процессов и рассчитаем разность их окислительно-восстановительных потенциалов:

а) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

$\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} = \varphi_{\text{HNO}_2/\text{N}_2}^0 - \varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}^0 = 1,45 - (-0,68) = 2,03 \text{ В}$; $\Delta\varphi^0 > 0$, процесс самопроизволен при стандартных условиях;

б) $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;

$\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} = \varphi_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 - \varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}^0 = 0,99 - (-0,68) = 1,67 \text{ В}$; $\Delta\varphi^0 > 0$, процесс самопроизволен при стандартных условиях;

в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

$\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}^0 - \varphi_{\text{HNO}_2/\text{N}_2}^0 = 1,78 - (-0,87) = 2,65 \text{ В}$; $\Delta\varphi^0 > 0$, процесс самопроизволен при стандартных условиях.

Как видим, все процессы при стандартных условиях возможны. Уравняем эти реакции:

а)	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$				
ок-ль	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+6	6	1	вос-ние
вос-ль	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	-2	6	3	ок-ние
	$2\text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 3\text{O}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$				
б)	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$				
ок-ль	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1\text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1	2	2	вос-ние
вос-ль	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	-2	2	1	ок-ние
	$2\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$				
в)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$				
ок-ль	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+2	2	1	вос-ние
вос-ль	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	-2	2	1	ок-ние
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$				

Как показывает анализ, из всех возможных окислительно-восстановительных процессов с участием азотистой кислоты и пероксида водорода наиболее вероятным будет процесс, соответствующий реакции в), для которого разность потенциалов окислителя и восстановителя максимальная, $\Delta\varphi^0 = 2,65 \text{ В}$.

Ответ: наиболее вероятным при стандартных условиях является процесс окисления азотистой кислоты до азотной кислоты пероксидом водорода.

2. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал системы, в которой совершается процесс, соответствующий уравнению $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, если при температуре 298 К молярные концентрации её компонентов равны, соответственно: $C_{\mu}(\text{MnO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{\mu}(\text{Mn}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{\mu}(\text{H}^+) = 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Решение. Значение окислительно-восстановительного потенциала рассчитывается по уравнению Петерса: $\varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod C_{\mu}(\text{Ox})}{\prod C_{\mu}(\text{Red})}$. В данной системе в окисленной форме находятся водород в катионе H^+ и марганец (VII) в анионе MnO_4^- , а в восстановленной форме – марганец (II) в катионе Mn^{2+} . Уравнение для потенциала заданной системы имеет вид: $\varphi_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\mu}(\text{MnO}_4^-) \cdot C_{\mu}^8(\text{H}^+)}{C_{\mu}(\text{Mn}^{2+})}$.

В этом уравнении концентрация воды постоянна и в расчетах принимается за единицу; N_e – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, в данном случае $N_e = 5$; $\varphi_{Ox/Red}^0 = 1,51$ В – значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы MnO_4^-/Mn^{2+} , найденное в справочной таблице. При стандартной температуре и при пересчете натурального логарифма на десятичный $\frac{RT}{F} \ln = 0,0591$. Подставим известные и найденные значения и рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал системы:

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,0591}{5} \cdot \lg \frac{(1,0 \cdot 10^{-5}) \cdot (0,2)^8}{(1,0 \cdot 10^{-2}) \cdot 1^4} = 1,51 + 0,0118 \cdot \lg 2,56 \cdot 10^{-9} = 1,408 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,408 \text{ В.}$

3. Потенциал водородного электрода в растворе электролита при стандартных условиях равен $-0,145$ В. Определите pH этого раствора и молярную концентрацию ионов водорода в нём, если коэффициент активности иона H^+ γ равен $0,975$.

Решение. Согласно уравнению Петерса, при стандартных условиях потенциал водородного электрода для системы $H_2 - 2e \rightleftharpoons 2H^+$ вычисляется по формуле $\varphi_{H_2/2H^+} = \varphi_{H_2/2H^+}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(H^+)}{P(H_2)}$.

Учитывая нулевое значение стандартного водородного электрода ($\varphi_{H_2/2H^+}^0 = 0$ В), а также значение относительного парциального давления газообразного водорода при стандартных условиях $P(H_2) = 1$, и используя данные условия задачи, получим: $-0,145 = (0,0591) \cdot \lg a(H^+)$, и далее $\lg a(H^+) = -\frac{0,145}{0,0591} = -2,453$. Отсюда $a(H^+) = 10^{-2,453} = 3,52 \cdot 10^{-3}$ (моль/кг).

$$\text{Зная, что } a(H^+) = \gamma(H^+) \cdot C_m(H^+), \text{ находим } C_m(H^+) = \frac{a(H^+)}{\gamma(H^+)} = \frac{3,52 \cdot 10^{-3}}{0,975} = 3,61 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right).$$

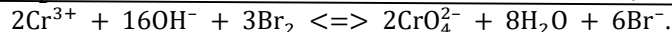
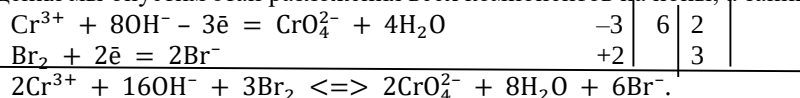
И, наконец, $pH = -\lg a(H^+)$, а значит, $pH = -(-2,453) = 2,45$.

Ответ: $pH = 2,45$; $C_m(H^+) = 3,61 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

4. По изменению энергии Гиббса и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов сделайте вывод о том, в каком направлении наиболее вероятно протекание следующего окислительно-восстановительного процесса при стандартном состоянии системы:



Решение. Необходимо начать с уравнивания этой реакции, используя метод электронно-ионного баланса. Для упрощения мы опустим этап разложения всех компонентов на ионы, а запишем сразу уравнения полу реакций:



И тогда $2CrCl_3 + 3Br_2 + 16KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O + 6KCl$.

Примечание: введение в продукты реакции калия хлорида необходимо для связывания высвободившихся хлорид-ионов Cl^- .

С учетом уравнений полу реакций значения окислительно-восстановительных потенциалов Ox и Red находим по уравнению Петерса: (1) $\varphi_{Br_2/2Br^-} = \varphi_{Br_2/2Br^-}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a^6(Br^-)}{a^3(Br_2)}$ и

$$(2) \varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}} = \varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a^2(CrO_4^{2-}) \cdot a^8(H_2O)}{a^2(Cr^{3+}) \cdot a^{16}(OH^-)}.$$

В уравнениях (1 и 2): число участвующих в процессах окисления и восстановления электронов равно 6 ($N_e = 6$), на это указывают уравнения полу реакций; отношения произведений концентраций реагентов и продуктов равны единице $\frac{a^6(Br^-)}{a^3(Br_2)} = 1$ и $\frac{a^2(CrO_4^{2-}) \cdot a^8(H_2O)}{a^2(Cr^{3+}) \cdot a^{16}(OH^-)} = 1$, так как в условиях стандартного протекания процесса концентрации реагентов приняты равными $1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$, и тогда $\varphi_{Br_2/2Br^-} = \varphi_{Br_2/2Br^-}^0$; $\varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}} = \varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}}^0$. Для того чтобы выяснить, в каком направлении окислительно-восстановительный процесс наиболее вероятен, необходимо рассмотреть два случая.

Случай 1-й. Пусть в роли окислителя выступает бром, а в роли восстановителя катион хрома (III), т. е. вводится предположение, что реакция идет в прямом направлении (вправо). Тогда $\varphi_{Ox} = \varphi_{Br_2/2Br^-}^0$; $\varphi_{Red} = \varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}}^0$. Теперь, используя справочные данные, выпишем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реагентов и продуктов этой реакции: $\varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}}^0 = 0,12$ В; $\varphi_{Br_2/2Br^-}^0 = 1,07$ В. Разность потенциалов окислителя и восстановителя $\Delta\varphi = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red} = 1,07 - 0,12 = 0,95$ (В).

Изменение изобарного потенциала Гиббса связано с изменением окислительно-восстановительного потенциала системы уравнением: $\Delta G^0 = -N_e F \Delta\varphi$. Произведя соответствующие расчеты, получим:

$$\Delta G^0 = -(6 \cdot 96500 \cdot 0,95) = -550050 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -550 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Случай 2-й. Пусть в роли окислителя выступает хромат-ион, а в роли восстановителя – бромид-анион, т. е. вводится предположение, что реакция идет в обратном направлении (влево). Тогда

$$\varphi_{Ox} = \varphi_{CrO_4^{2-}/Cr^{3+}}^0 = -\varphi_{Cr^{3+}/CrO_4^{2-}}^0; \varphi_{Red} = \varphi_{2Br^-/Br_2}^0 = -\varphi_{Br_2/2Br^-}^0$$

и значения стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя будут равны:

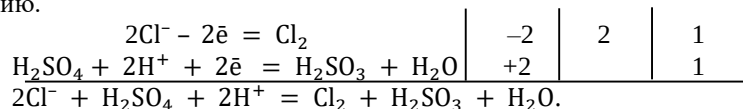
$\varphi_{Ox} = \varphi_{CrO_4^{2-}/Cr^{3+}}^0 = -0,12 \text{ В}$; $\varphi_{Red} = \varphi_{2Br^-/Br_2}^0 = -1,07 \text{ В}$. А разность потенциалов окислителя и восстановителя $\Delta\varphi = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red} = (-0,12) - (-1,07) = 0,95 \text{ (В)}$ не изменилась, значит, не изменилось и значение $\Delta G^0 = -550 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Поскольку в обоих направлениях реакций $\Delta\varphi > 0$, а $\Delta G^0 < 0$, то окислительно-восстановительный процесс равновероятен как в прямом, так и в обратном направлении, то есть, он является обратимым и равновесным: $2CrCl_3 + 3Br_2 + 16KOH \rightleftharpoons 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O + 6KCl$.

Ответ: процесс равновероятен в обоих направлениях ($\Delta\varphi > 0$, а $\Delta G^0 < 0$), является обратимым и равновесным.

5. Проанализируйте, можно ли при стандартных условиях окислить водорода хлорид (HCl) до свободного хлора (Cl₂) с помощью концентрированной серной кислоты. Ответ подтвердите расчетом изменения свободной энергии системы ΔG^0 .

Решение. Процесс окисления водорода хлорида концентрированной серной кислотой можно выразить схемой: $H_2SO_4 + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O$. Перед тем, как производить расчеты $\Delta\varphi$ и ΔG^0 , необходимо уравнивать эту реакцию.



И тогда окончательно $H_2SO_4 + 2HCl \rightleftharpoons Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O$.

В предыдущей задаче мы уже установили, что при стандартном состоянии системы окислительно-восстановительные потенциалы $\varphi_{Ox} = \varphi_{Ox}^0$; $\varphi_{Red} = \varphi_{Red}^0$. Окислителем в данном процессе выступает серная кислота, восстановителем – водорода хлорид. Найдем значения соответствующих потенциалов в справочнике: $\varphi_{Ox}^0 = \varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^0 = 0,23 \text{ В}$; $\varphi_{Red}^0 = \varphi_{2Cl^-/Cl_2}^0 = -1,39 \text{ В}$. Их разность

$$\Delta\varphi = \varphi_{Ox}^0 - \varphi_{Red}^0 \text{ и тогда } \Delta\varphi = 0,23 - (-1,39) = 1,62 \text{ (В)} > 0.$$

Расчет ΔG^0 показывает: $\Delta G^0 = -n_e F \Delta\varphi$, $\Delta G^0 = -(2 \cdot 96500 \cdot 1,62) = -312660 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -312,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$; $\Delta G^0 < 0$.

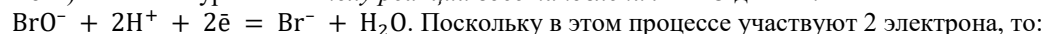
Поскольку $\Delta\varphi > 0$, а $\Delta G^0 < 0$, то данный процесс возможен при стандартных условиях.

Ответ: процесс возможен при стандартных условиях, т. к. $\Delta\varphi > 0$, а $\Delta G^0 < 0$.

2. Расчеты химических эквивалентов реагентов окислительно-восстановительного процесса.

1. Вычислите химический эквивалент, молярную массу эквивалента и молярную концентрацию эквивалента калия гипобромита KBrO в 0,5 М. растворе: а) как окислителя при восстановлении до калия бромида KBr; б) как восстановителя при окислении до калия пербромата KBrO₃.

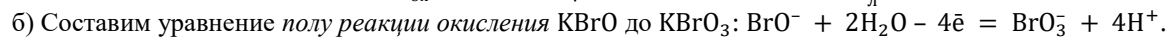
Решение. а) Составим уравнение *полу реакции восстановления* KBrO до KBr:



– химический эквивалент KBrO $\mathcal{E}_{Ox}(KBrO) = \frac{1}{2} KBrO = 0,5 KBrO$;

– молярная масса эквивалента $M_{\mathcal{E}_{Ox}}(KBrO) = \frac{1}{2} M(KBrO) = \frac{135}{2} = 67,5 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$;

– молярная концентрация эквивалента $C_{N_{Ox}}(KBrO) = C_{\mu} \cdot n_e = 0,5 \cdot 2 = 1,0 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$.



В этом процессе участвуют 4 электрона, поэтому:

– химический эквивалент KBrO $\mathcal{E}_{Red}(KBrO) = \frac{1}{4} KBrO = 0,25 KBrO$;

– молярная масса эквивалента $M_{\mathcal{E}_{Red}}(KBrO) = \frac{1}{4} M(KBrO) = \frac{135}{4} = 33,75 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$;

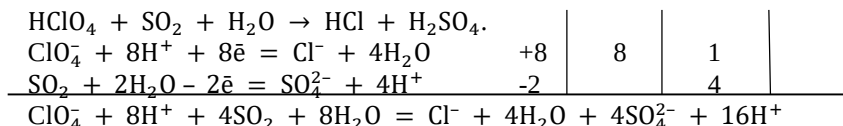
– молярная концентрация эквивалента $C_{N_{Red}}(KBrO) = C_{\mu} \cdot n_e = 0,5 \cdot 4 = 2,0 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$.

Ответ: а) $\mathcal{E}_{Ox}(KBrO) = 0,5 KBrO$, $M_{\mathcal{E}_{Ox}}(KBrO) = 67,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, $C_{N_{Ox}}(KBrO) = 1,0 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$;

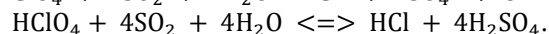
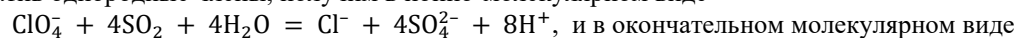
б) $\mathcal{E}_{Red}(KBrO) = 0,25 KBrO$, $M_{\mathcal{E}_{Red}}(KBrO) = 33,75 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, $C_{N_{Red}}(KBrO) = 2,0 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

2. В 1 л раствора содержится 10 г хлорной кислоты HClO₄. Определите молярную концентрацию эквивалентов этого окислителя в реакции с диоксидом серы.

Решение. Составим уравнение реакции взаимодействия HClO₄ с SO₂ и уравнием его:



Сократив однородные члены, получим в ионно-молекулярном виде

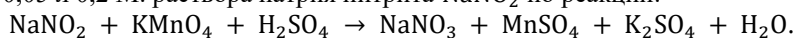


В процессе принимают участие 8 электронов, следовательно, химический эквивалент хлорной кислоты в этой реакции равен $\frac{1}{8} HClO_4$, или $n_{HClO_4} = \frac{1}{8} \cdot n$, а $M_{\mathcal{E}}(HClO_4) = \frac{M(HClO_4)}{8} = \frac{100,5}{8} = 12,6 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$. Молярная

концентрация эквивалента хлорной кислоты определяется по формуле: $C_N(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{HClO}_4)}{M_3(\text{HClO}_4) \cdot V_{\text{p-ра}}}$ и тогда $C_N(\text{HClO}_4) = \frac{10}{12,6 \cdot 1} = 0,79 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)$.

Ответ: $C_N(\text{HClO}_4) = 0,79 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

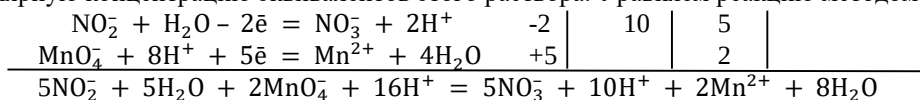
3. Определите объем 0,25 н. раствора калия перманганата KMnO_4 , необходимый для окисления в кислотной среде 0,05 л 0,2 М. раствора натрия нитрита NaNO_2 по реакции:



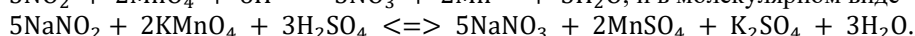
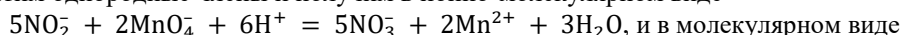
Решение. Объем раствора KMnO_4 определим по закону эквивалентов:

$$V_{\text{p-ра}}(\text{KMnO}_4) \cdot C_N(\text{KMnO}_4) = V_{\text{p-ра}}(\text{NaNO}_2) \cdot C_N(\text{NaNO}_2), \text{ откуда } V_{\text{p-ра}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_{\text{p-ра}}(\text{NaNO}_2) \cdot C_N(\text{NaNO}_2)}{C_N(\text{KMnO}_4)},$$

Чтобы применить эту формулу для расчетов, необходимо установить число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе и преобразовать молярную концентрацию раствора натрия нитрита в молярную концентрацию эквивалентов этого раствора. Уравняем реакцию методом электронно-ионного баланса:



Сократим однородные члены и получим в ионно-молекулярном виде



Как показывает уравнение электронно-ионного баланса, в реакции участвуют 10 электронов ($N_e = 10$), значит, химический эквивалент восстановителя – натрия нитрита в этой реакции равен $\frac{1}{10}$ моля, а молярная масса

эквивалентов равна $\frac{1}{10}$ от молярной массы натрия нитрита: $M_3(\text{NaNO}_2) = \frac{M(\text{NaNO}_2)}{10} = \frac{69}{10} = 6,9 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)$.

Теперь рассчитаем молярную концентрацию эквивалентов NaNO_2 :

$$C_N(\text{NaNO}_2) = C_M(\text{NaNO}_2) \cdot N_e = 0,2 \cdot 10 = 2,0 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

Подставим найденное значение в формулу для объема раствора калия перманганата и получим:

$$V_{\text{p-ра}}(\text{KMnO}_4) = \frac{0,05 \cdot 2,0}{0,25} = 0,4 \text{ (л)}.$$

Ответ: Объем раствора калия перманганата равен 400 мл.

3. Расчеты константы равновесия окислительно-восстановительного процесса.

1. Рассчитайте при температуре 298 К константу равновесия окислительно-восстановительной системы: $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$.

Решение. Равновесие в окислительно-восстановительной системе наступает при равенстве потенциалов окислителя и восстановителя. В данной реакции окислитель – катион железа (III) восстанавливается до катиона железа (II), а восстановитель – катион олова (II) окисляется до катиона олова (IV). Схемы полу реакций имеют вид: $\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{4+}$. Им соответствует общее уравнение: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$.

Согласно Петерсу, потенциалы окислителя и восстановителя определяются по формулам:

$$\varphi_{\text{Ox}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(\text{Fe}^{3+})}{a^2(\text{Fe}^{2+})}; \varphi_{\text{Red}} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})}.$$

Нам известно, что в состоянии равновесия $\varphi_{\text{Ox}} = \varphi_{\text{Red}}$, тогда

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(\text{Fe}^{3+})}{a^2(\text{Fe}^{2+})} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})}.$$

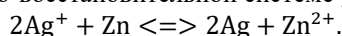
Из справочных таблиц Приложения находим значения стандартных потенциалов $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}^0 = 0,15 \text{ В}$, и тогда $0,77 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(\text{Fe}^{3+})}{a^2(\text{Fe}^{2+})} = 0,15 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})}$ или $0,77 - 0,15 = \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot a(\text{Sn}^{2+})}{a^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{Sn}^{4+})}$.

Под знаком логарифма находится выражение для константы равновесия изучаемой реакции, что позволяет решить уравнение относительно $K_{\text{равн}}$: $\lg K_{\text{равн}} = \frac{0,62 \cdot 2}{0,0591} = 21,0$ и $K_{\text{равн}} = 1 \cdot 10^{21}$.

Высокое значение константы равновесия указывает на то, что данная окислительно-восстановительная реакция практически идет до конца, т. е. является необратимой.

Ответ: $K_{\text{равн}} = 1 \cdot 10^{21}$, процесс $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ практически необратим.

2. Определите, при каком соотношении концентраций (активностей) ионов серебра и цинка при стандартных условиях в следующей окислительно-восстановительной системе установится равновесие:



Решение. Связь между константой равновесия окислительно-восстановительной системы и разностью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов выражается уравнением:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{N_e}{0,0591} (\varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0). \text{ По таблице значений стандартных ОВП Приложения находим}$$

$$\varphi_{\text{Ox}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}; \varphi_{\text{Red}}^0 = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,76 \text{ В}, \text{ откуда } \lg K_{\text{равн}} = \frac{2}{0,0591} (0,80 - 0,76) = 1,35 \text{ и}$$

$$K_{\text{равн}} = 10^{1,35} = 22,4.$$

С другой стороны, согласно закону действующих масс $K_{\text{равн}} = \frac{a^2(\text{Ag}) \cdot a(\text{Zn}^{2+})}{a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Zn})}$. Поскольку концентрации твердых металлов в такой системе не меняются, то их можно приравнять к единице и тогда $K_{\text{равн}} = \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a^2(\text{Ag}^+)} = 22,4$. Таким образом, равновесие в данной окислительно-восстановительной системе установится лишь тогда, когда активность катионов цинка превысит активность ионов серебра в 3,35 раза ($\sqrt{22,4}$).

Ответ. $a(\text{Zn}^{2+}) > a(\text{Ag}^+)$ в 3,35 раза.

4. Расчеты равновесного электродного потенциала.

1. Вычислите потенциал цинкового электрода при температуре 298 К, если в 150 мл раствора содержится 1,2 г цинка сульфата ZnSO_4 . Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 60 %.

Решение. Вначале составим уравнение реакции электродного равновесия и рассчитываем молярную концентрацию раствора цинка сульфата: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$; $C_{\mu}(\text{ZnSO}_4) = \frac{n(\text{ZnSO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{M(\text{ZnSO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}}$;

$$C_{\mu}(\text{ZnSO}_4) = \frac{1,2 \text{ (г)}}{161,4 \text{ (г)} \cdot 150 \cdot 10^{-3} \text{ (л)}} = 0,0496 \text{ моль/л.}$$

В данном примере молярная концентрация раствора цинка сульфата не совпадает с молярной концентрацией ионов Zn^{2+} , т. к. кажущаяся степень диссоциации соли равна 0,6. С учетом степени электролитической диссоциации молярная концентрация ионов цинка в растворе составит:

$$C_{\mu}(\text{Zn}^{2+}) = \alpha \cdot C_{\mu}(\text{ZnSO}_4), \text{ или } C_{\mu}(\text{Zn}^{2+}) = 0,6 \cdot 0,0496 = 0,0298 \text{ (моль/л).}$$

Потенциал цинкового электрода определяется уравнением Нернста: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln a(\text{Zn}^{2+})$. В случае разбавленных растворов при вычислении электродного потенциала в уравнении Нернста вместо активности потенциалопределяющего иона можно использовать его молярную концентрацию. Учтем также значение равновесного стандартного потенциала цинкового электрода ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$) и стандартные условия измерения электродного потенциала, тогда: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg C_{\mu}(\text{Zn}^{2+})$;

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,763 + 0,0296 \cdot \lg 0,0298 = -0,763 - (0,0296 \cdot 1,526) = -0,808 \text{ В.}$$

Примечание: значение стандартного электродного потенциала цинка $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$ взято из справочника.

Ответ: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,808 \text{ В.}$

2. Потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор соли серебра бромида при температуре 298 К, равен 0,435 В (измерен относительно стандартного водородного электрода). Вычислите активность ионов серебра в растворе, если $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$.

Решение. Потенциал серебряного электрода определяется из уравнения Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{0,0591}{1} \lg a(\text{Ag}^+) \text{ и } \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = 0,799 + 0,0591 \lg a(\text{Ag}^+).$$

Преобразуем полученное уравнение относительно логарифма активности ионов серебра и рассчитаем их активность: $\lg a(\text{Ag}^+) = \frac{0,435 - 0,799}{0,0591} = -6,159$, отсюда $a(\text{Ag}^+) = 10^{-6,159} = 6,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Ответ: $a(\text{Ag}^+) = 6,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

3. Рассчитайте равновесный потенциал хлорного газового электрода, на котором при температуре 298 К установилось равновесие $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ при парциальном давлении газообразного хлора $P_{\text{парц}}(\text{Cl}_2) = 10 \text{ кПа}$ и активности хлорид-ионов $a(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$.

Решение. Величина равновесного электродного потенциала электрохимической системы рассчитывается по уравнению Нернста, причем, для газообразного электрода оно имеет вид: $\varphi_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{\bar{P}(\text{Cl}_2)}{a^2(\text{Cl}^-)}$.

Решим это уравнение, предварительно найдя в справочной таблице значение стандартного электродного потенциала хлора ($\varphi_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-}^0 = 1,39 \text{ В}$) и рассчитав относительное парциальное давление хлора газообразного $\bar{P}(\text{Cl}_2)$ по уравнению $\bar{P}(\text{Cl}_2) = \frac{P_{\text{парц}}(\text{Cl}_2)}{P^0}$; $\bar{P}(\text{Cl}_2) = 10 \text{ кПа} / 100,0 \text{ кПа} = 0,1$ и далее

$$\varphi_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-} = 1,39 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{0,1}{(1 \cdot 10^{-2})^2} = 1,39 + \frac{0,0591 \cdot 3}{2} = 1,48 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{Cl}_2|2\text{Cl}^-} = 1,48 \text{ В.}$

4. Рассчитайте равновесный потенциал стандартного водородного электрода, погруженного при температуре 298 К в кислотный раствор с рН, равным 3,5.

Решение. Для измерения рН водных растворов используют в качестве электрода сравнения стандартный водородный электрод $\text{H}_2|2\text{H}^+$, потенциал которого при стандартных условиях $\varphi_{\text{H}_2|2\text{H}^+}^0(T^0 = 298 \text{ К}, P^0 = 100,0 \text{ кПа})$ принят равным нулю. Если активность ионов водорода в исследуемом растворе отлична от 1 моль/кг, то значение равновесного электродного потенциала водородного электрода можно определить по уравнению Нернста: $\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ и $\varphi_{\text{H}_2|2\text{H}^+} = \varphi_{\text{H}_2|2\text{H}^+}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a^2(\text{H}^+)}{\bar{P}(\text{H}_2)}$. Относительное парциальное давление водорода в стандартных условиях равно единице и тогда $\varphi_{\text{H}_2|2\text{H}^+} = \frac{0,0591}{2} \lg a^2(\text{H}^+)$.

Из уравнения $\text{рН} = -\lg a(\text{H}^+)$ найдем активность ионов водорода в электролите: $\lg a(\text{H}^+) = -\text{рН} = -3,5$, следовательно, $a(\text{H}^+) = 10^{-3,5} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$. Теперь решим уравнение Нернста: $\varphi_{\text{H}_2|2\text{H}^+} = 0,0295 \cdot \lg (0,3 \cdot 10^{-3})^2 = -0,208 \text{ (В)}$.

Ответ: $\varphi_{\text{H}_2|\text{2H}^+} = -0,208 \text{ (В)}$.

5. Определите, при какой концентрации (моль/кг) ионов Fe^{2+} потенциал железного электрода $\varphi_{\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}}$ при стандартных условиях станет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала. Коэффициент активности ионов железа Fe^{2+} равен 0,752.

Решение. Для равновесного процесса $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ потенциал железного электрода определяется по уравнению Нернста: $\varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a(\text{Fe}^{2+})$. Отсюда $\frac{0,0591}{2} \lg a(\text{Fe}^{2+}) = \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0$.

Поскольку величина потенциала стандартного железного электрода равна 0,44 В, то уменьшение величины потенциала на 0,015 В приходится на правую часть указанной формулы, следовательно, $\frac{0,0591}{2} \lg a(\text{Fe}^{2+}) = -0,015$. Решая это уравнение, найдем значение активности ионов железа (2) в электролите:

$$\lg a(\text{Fe}^{2+}) = -\frac{0,015 \cdot 2}{0,0591} = -0,508; a(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-0,508} = 0,31 \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right).$$

Зная, что активность ионов в растворе равна произведению коэффициента активности на моляльную концентрацию, несложно рассчитать теперь искомую концентрацию ионов железа в растворе:

$$a(\text{Fe}^{2+}) = f(\text{Fe}^{2+}) \cdot C_m(\text{Fe}^{2+}), C_m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{f(\text{Fe}^{2+})} \text{ и тогда } C_m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0,31}{0,752} = 0,41 \text{ (моль/кг)}.$$

Ответ: При уменьшении концентрации ионов Fe^{2+} в растворе до 0,41 моль/кг потенциал электрода уменьшится на 0,015 В.

1.3.2. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения по темам 3 и 4: «Электрохимия электролитов: свойства растворов, расплавов, твердых электролитов. Основы ТЭД, её приложения. Гомогенные и гетерогенные равновесия в растворах электролитов», «Протолитические равновесия в водных растворах электролитов. Поведение электролитов под действием электрического тока»

А). Методические указания к решению химических задач.

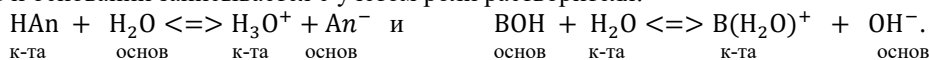
Согласно теории Аррениуса, все слабые электролиты диссоциируют обратимо и в них устанавливается равновесие: $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$ (в растворах слабых кислот) и $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$ (в растворах слабых оснований).

Степень диссоциации $\alpha = N/N_0$, где N_0 – число частиц растворенных, N – число частиц подвергшихся диссоциации. По закону Оствальда константа диссоциации электролита K_d связана со степенью диссоциации α и молярной концентрацией раствора C_m уравнением $K_d = \frac{\alpha^2 C_m}{1-\alpha}$, а для очень слабых электролитов $K_d = \alpha^2 \cdot C_m$. И тогда для слабых электролитов – кислот $C_m(\text{H}^+) = \alpha \cdot C_m(\text{HAn}) = \frac{K_d(\text{HAn})}{\alpha}$; следовательно, в растворах слабых кислот $pH = -\lg C_m(\text{H}^+) = -\lg K_d(\text{HAn}) + \lg \alpha = pK_d(\text{HAn}) + \lg \alpha$,

для слабых электролитов – оснований $C_m(\text{OH}^-) = \alpha \cdot C_m(\text{BOH}) = \frac{K_d(\text{BOH})}{\alpha}$, $C_m(\text{H}^+) = \frac{K_w}{C_m(\text{OH}^-)} = \frac{K_w \cdot \alpha}{K_d(\text{BOH})}$; и

$$pH = -\lg(\text{H}^+) = -\lg K_w - \lg \alpha + \lg K_d(\text{BOH}) = 14 - pK_d(\text{BOH}) - \lg \alpha.$$

С другой стороны, согласно протолитической теории о сопряженных парах, процесс диссоциации слабых кислот и оснований записывается с учетом роли растворителя:



В состоянии химического равновесия

$$K_d(\text{HAn}) = K_a = \frac{C_m(\text{An}^-) \cdot C_m(\text{H}_3\text{O}^+)}{C_m(\text{HAn})} \text{ и } K_d(\text{BOH}) = K_b = \frac{C_m(\text{OH}^-) \cdot C_m(\text{B}(\text{H}_2\text{O})^+)}{C_m(\text{BOH})}.$$

Здесь K_a – константа кислотности, K_b – константа основности, и для них $K_a \cdot K_b = K_w$; $pK_a = -\lg K_a$ – силовой показатель кислотности, $pK_b = -\lg K_b$ – силовой показатель основности электролита, при этом $pK_a + pK_b = pK_w$ и тогда в кислотном растворе $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_m(\text{HAn})$; (1)

$$\text{в основном растворе } pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_m(\text{BOH}). \quad (2)$$

В растворах **сильных электролитов** диссоциация полная необратимая одноступенчатая, поэтому к ним понятия константы и степени диссоциации неприменимы. Однако в концентрированных растворах вследствие частичной ассоциации ионов с образованием ионных атмосфер истинная концентрация раствора не соответствует свойствам электролита. Возникает подобие неполной диссоциации как в слабых электролитах. Для таких систем вводится понятие «*кажущейся степени диссоциации*» и на них можно распространить закон Оствальда и закон действующих масс для равновесного процесса. Однако и в данном случае вместо молярной концентрации раствора следует применять **активность раствора** $a = \gamma \cdot C_m$, где γ – коэффициент активности молекулы или иона, C_m – моляльная концентрация соответствующего компонента, моль/кг.

Для расчета коэффициентов активности необходимо определить **ионную силу** раствора. Например, сильный электролит A_nB_m при растворении распадается на ионы $\text{A}_n\text{B}_m = n\text{A}^{m+} + m\text{B}^{n-}$ и для него ионная сила $I(\text{A}_n\text{B}_m)$ будет равна

$$I(\text{A}_n\text{B}_m) = \frac{1}{2}[C_m^n(\text{A}^{m+}) + C_m^m(\text{B}^{n-})]. \quad (3)$$

В соответствии величине ионной силы по справочным таблицам устанавливаются значения коэффициентов активности всех ионов, а затем рассчитывается средний коэффициент активности по уравнению:

$$\gamma^{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma^n(A^{m+}) \cdot \gamma^m(B^{n-})}. \text{ Отсюда активность раствора } a(A_n B_m) = \gamma^{\pm} \cdot C_m(A_n B_m). \quad (4)$$

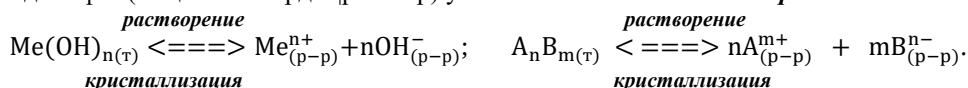
Если в системе содержится несколько растворенных веществ, то ионная сила рассчитывается как полу сумма произведения моляльной концентрации всех ионов на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2}[\sum C_m(Cat_i) \cdot Z_i^2(Cat_i) + \sum C_m(An_i) \cdot Z_i^2(An_i)]. \quad (5)$$

И тогда *активность раствора смеси электролитов* будет равна произведению активностей всех его ионов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов. Например, для раствора, содержащего 5 моль катионов и 3 моля анионов $a = C_m^5(Cat) \cdot C_m^3(An)$.

Кислотность или основность раствора сильного электролита определяется по концентрации ионов водорода или гидроксидов с учетом полной диссоциации сильной кислоты или щелочи: $pH = -\lg a(H^+)$; $pOH = -\lg a(OH^-)$.

Ограниченно растворимые соединения образуют гетерогенную систему со своим насыщенным раствором, на границе раздела фаз (вещество твердое|раствор) устанавливается **подвижное равновесие**:



Процессы гетерогенные, их скорость не зависит от концентрации осадка, а лишь от состава электролита, следовательно, закон действующих масс преобразуется для таких равновесий в следующий вид:

$$k_{\text{равн}}(\text{Me(OH)}_n = a(\text{Me}^{n+}) \cdot a^n(\text{OH}^-) \quad \text{и} \quad k_{\text{равн}}(\text{A}_n\text{B}_m) = a^n(\text{A}^{m+}) \cdot a^m(\text{B}^{n-}), \quad (6)$$

где $k_{\text{равн}}$ – константа химического равновесия, $a(\text{Me}^{n+})$; $a^n(\text{OH}^-)$; $a^n(\text{A}^{m+})$ и $a^m(\text{B}^{n-})$ действующие активности ионов Me^{n+} ; OH^- ; A^{m+} и B^{n-} в электролите над осадком. С помощью полученных формул определяют **константу растворимости (K_s)** или **произведение растворимости (ПР)** ограниченно растворимого соединения. Таким образом, коэффициент (произведение) растворимости ограниченно растворимого соединения $K_s(\text{Me(OH)}_n)$, $K_s(\text{A}_n\text{B}_m)$ или $\text{ПР}(\text{Me(OH)}_n)$, $\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m)$ определяется по формулам:

$$K_s(\text{Me(OH)}_n) = \text{ПР}(\text{Me(OH)}_n) = a(\text{Me}^{n+}) \cdot a^n(\text{OH}^-) \quad \text{и} \quad (7)$$

$$K_s(\text{A}_n\text{B}_m) = \text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m) = a^n(\text{A}^{m+}) \cdot a^m(\text{B}^{n-}). \quad (8)$$

Речь идёт о гетерогенных равновесиях ограниченно растворимых соединений, а для них $f_a = 1$,

$a(\text{Me}^{n+}) = C_{\mu}(\text{Me}^{n+})$; $a(\text{B}^{n-}) = C_{\mu}(\text{B}^{n-})$, $a(\text{A}_n\text{B}_m) = C_{\mu}(\text{A}_n\text{B}_m)$, и тогда

$$K_s(\text{Me(OH)}_n) = \text{ПР}(\text{Me(OH)}_n) = C_{\mu}(\text{Me}^{n+}) \cdot C_{\mu}^n(\text{OH}^-); \quad K_s(\text{A}_n\text{B}_m) = \text{ПР}_{\text{A}_n\text{B}_m} = C_{\mu}^n(\text{A}^{m+}) \cdot C_{\mu}^m(\text{B}^{n-}). \quad (9)$$

Правило коэффициента (произведения) растворимости: произведение действующих масс ионов ограниченно растворимого соединения в электролите над осадком всегда постоянно при заданных значениях внешних параметров (T, P).

Растворимость ограниченно растворимого бинарного соединения (s , моль/кг, моль/л, г/л) связана с коэффициентом (произведением) растворимости его ионов уравнением: $s = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}_{\text{A}_n\text{B}_m}}{n^m \cdot m^n}}. \quad (10)$

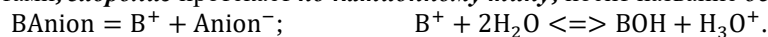
Если произведение активностей (концентраций) ионов в растворе над осадком больше K_s , то раствор является *пересыщенным*, равновесие в системе $\text{A}_n\text{B}_{m(t)} \rightleftharpoons n\text{A}_{(p-p)}^{m+} + m\text{B}_{(p-p)}^{n-}$ смещается влево и из раствора выпадет определенное количество осадка. Наоборот, если произведение активностей (концентраций) ионов меньше K_s , то раствор *ненасыщенный* и осадок выпадать не будет.

Процесс обменного разложения вещества при растворении в воде, приводящий к изменению pH раствора, называется **гидролизом**. Процесс гидролиза является обратимым, а потому равновесным. Он зависит от природы реагентов, их концентрации и температуры. Гидролизу подвергаются сложные соединения, состоящие из ионов сильного и слабого или двух слабых электролитов.

При разложении солей, образованных слабыми электролитами – кислотами и сильными электролитами – щелочами, **гидролиз** протекает **по анионному типу**, носит название **кислотного гидролиза**, подчиняется уравнениям: $\text{CatAn} = \text{Cat}^+ + \text{An}^-$; $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$.

Образуется слабый электролит – кислота и среда приобретает основной характер ($pH > 7$). В состоянии равновесия константа гидролиза (k_h) подчиняется закону действующих масс, она и pH раствора равны соответственно: $k_h = \frac{k_W}{k_a(\text{HAn})}$, $pH = 7 + \frac{1}{2}\lg C_{\mu}(\text{CatAn}) + \frac{1}{2}pk_a(\text{HAn}). \quad (11)$

При разложении солей, образованных слабыми электролитами – основаниями и сильными электролитами – кислотами, **гидролиз** протекает **по катионному типу**, носит название **основного гидролиза** и для него



Образуется слабый электролит – основание и катион сильного электролита – кислоты. Константа гидролиза и pH раствора вычисляются по уравнениям:

$$k_h = \frac{k_W}{k_b(\text{BOH})}, \quad pH = 7 - \frac{1}{2}\lg C_{\mu}(\text{BAnion}) - \frac{1}{2}pk_b(\text{BOH}). \quad (12)$$

При **гидролизе по катионно-анионному типу (кисотно-основный гидролиз)** образуются два слабых электролита – кислота и основание и от их взаимного влияния зависит кислотно-основный баланс:

$$\text{BAn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{HAn}; \quad k_h = \frac{k_W}{k_b(\text{BOH}) \cdot k_a(\text{HAn})} \quad \text{и} \quad pH = 7 + \frac{1}{2}pk_a(\text{HAn}) - \frac{1}{2}pk_b(\text{BOH}). \quad (13)$$

Показателем глубины протекания гидролиза является **степень гидролиза (β – бетта)**, как *доля подвергшихся гидролизу частиц по отношению к общему числу растворенных частиц* (полная аналогия со степенью электролитической диссоциации α). *Степень гидролиза равна $\beta = \frac{N_{\text{(гидр)}}}{N_0}$ или $\beta = \frac{C_{\mu(\text{гидр})} \cdot 100 \%}{C_{\mu}}$* . (14)

Уравнение Оствальда для гидролиза отражает связь между константой, степенью гидролиза и концентрацией раствора: $k_h = \frac{\beta^2 \cdot C_{\mu}}{1 - \beta}$. Из уравнения следует, что с разбавлением гидролиз всегда усиливается. При незначительном гидролизе, когда $\beta \rightarrow 1$, $k_h = \beta^2 C_{\mu}$.

При гидролизе **многозарядных ионов** процесс становится многоступенчатым и в растворе возникает конкуренция между константами гидролиза и ионизации (диссоциации): если $k_a > k_h$, то равновесие сдвигается в сторону ионизации, и наоборот, если $k_a < k_h$ – в растворе преобладает гидролиз. Общая константа гидролиза, как и при диссоциации, равна произведению констант по ступеням: $k_h = k_h^1 \cdot k_h^2$.

Буферные системы – это растворы, способные поддерживать постоянное значение pH в определенном интервале концентраций его компонентов. Способность системы поддерживать практически неизменным значение pH называется **буферным действием**, а количество кислоты или щелочи, добавленное к 1 л буферной системы для изменения pH на единицу, называется **буферной емкостью** системы.

Буферная система состоит из двух сопряженных электролитов – сильного и слабого. В зависимости от состава различают кислотные, основные и солевые буферные системы.

В кислотной буферной системе, состоящей из слабого электролита – кислоты и сильного электролита – соли этой кислоты с сильной щелочью, одновременно протекают три процесса:

- 1) $\text{CatAn} = \text{Cat}^+ + \text{An}^-$;
- 2) $\text{HAn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{An}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
- 3) $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$.

Полная диссоциация сильного электролита подавляет ионизацию слабого электролита – кислоты и гидролиз по аниону. Для кислотного буфера

$$\text{pH} = \text{p}k_a(\text{HAn}) - \lg \frac{a(\text{HAn})}{a(\text{An}^-)}. \quad (15)$$

Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H_3O^+) в работу вступает основной компонент буфера, связывая протоны водорода в слабую кислоту – компонент буфера: $\text{An}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в буферной системе сохраняется основной компонент. Другими словами, буфер обладает определенной емкостью по кислоте.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) в работу вступает кислотный компонент буфера, и, меняя свои H_3O^+ на OH^- , связывает их в воду, что не может повлиять на pH среды: $\text{HAn} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{An}^- + \text{H}_2\text{O}$. В то же время кислотный компонент буфера превращается в сопряженное основание – компонент буфера. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буферной системе присутствует кислотный компонент. Другими словами, буфер обладает определенной емкостью по основанию.

Основная буферная система состоит из слабого основания и сопряженной с ним соли этого основания с сильной кислотой. Три процесса – полная диссоциация сильного электролита и два равновесия:

- 1) $\text{BAnion} = \text{B}^+ + \text{Anion}^-$;
- 2) $\text{BOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH}_2)^+ + \text{OH}^-$;
- 3) $\text{B}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{H}_3\text{O}^+$.

Полная диссоциация сильного электролита подавляет ионизацию слабого электролита и гидролиз по катиону, и тогда

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b(\text{BOH}) + \lg \frac{C_m(\text{BOH})}{C_m(\text{B}^+)}. \quad (16)$$

Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H_3O^+) в работу вступает основной компонент буферной системы, связывая протоны водорода в воду: $\text{BOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{B}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. При этом основной компонент буфера превращается в катион сопряженной пары этой же буферной системы. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в системе сохраняется основной компонент. Другими словами, буфер обладает определенной емкостью по кислоте.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) в работу вступает кислотный компонент буфера, связывая гидроксил-ионы в слабое основание – компонент буфера, что не может повлиять на pH среды: $\text{B}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BOH}$. Поэтому pH практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буфере есть кислотный компонент. Другими словами, буфер обладает определенной емкостью по основанию.

Солевая буферная система состоит из двух сильных электролитов со сложными многозарядными ионами, образующими сопряженную пару. Для любого солевого буфера в нем устанавливается равновесие двух процессов гидролиза – по аниону и по катиону: $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$ и $\text{B}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{H}_3\text{O}^+$.

$$\text{pH} = 14 + \text{p}K_a(\text{HAn}) - \text{p}K_b(\text{BOH}). \quad (17)$$

Защита от кислоты: при добавлении сильной кислоты (H_3O^+) в работу вступает основной компонент буфера, связывая протоны водорода в слабую кислоту – компонент буфера: $\text{An}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому pH среды практически не меняется. Защита от кислоты будет продолжаться до тех пор, пока в буфере сохраняется основной компонент, буфер обладает емкостью по кислоте.

Защита от щелочи: при добавлении щелочи (OH^-) в работу вступает кислотный компонент буфера, связывая гидроксил-ионы в слабое основание – компонент буфера, что не может повлиять на pH среды: $\text{B}^+ +$

$\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ВОН}$. Поэтому pH практически не меняется. Защита от щелочи будет продолжаться до тех пор, пока в буфере присутствует кислотный компонент, *буфер обладает емкостью по основанию*.

Буферная емкость β – количество вещества сильного электролита, добавленного к единице объема буферной системы для изменения её pH на единицу. Буферная емкость определяется как производная от количества вещества сильной кислоты или щелочи, добавленных к 1 л буферного раствора, по изменению его pH:

$$\beta = \pm \frac{dn}{dpH}. \quad (18)$$

Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1). Свойства растворов слабых электролитов.

1. Рассчитайте степень диссоциации водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, если в 1 л 1 н. раствора содержится $6,045 \cdot 10^{23}$ растворенных частиц.

Решение. Диссоциация слабого электролита подчиняется уравнению $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Раствор 1 н., следовательно, в 1 л растворено один моль эквивалентов или $6,022 \cdot 10^{23}$ частиц, значит $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$. Если из каждой молекулы при диссоциации образуется 2 иона, то из N молекул образовалось $2N$ ионов. В растворе останутся недиссоциированными $(6,022 \cdot 10^{23} - N)$ молекул, а всего частиц с учетом распавшихся на ионы станет: $(6,022 \cdot 10^{23} - N) + 2N = 6,045 \cdot 10^{23}$. Решая это уравнение относительно N , получим: $N = 6,045 \cdot 10^{23} - 6,022 \cdot 10^{23} = 0,023 \cdot 10^{23}$. Эта величина соответствует числу распавшихся молекул при диссоциации. И тогда степень диссоциации $\alpha = \frac{N}{N_0}$; $\alpha = \frac{0,023 \cdot 10^{23}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 0,0038$, $\alpha = 0,38 \%$.

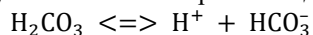
Ответ: $\alpha = 0,38 \%$.

2. Концентрация ионов водорода в 0,005 М. растворе угольной кислоты H_2CO_3 равна $4,25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Определите константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени.

Решение. Задача может быть решена двумя способами.

1-й способ: угольная кислота будучи слабым электролитом диссоциирует ступенчато и уравнение первой ступени диссоциации имеет вид:



Количество вещества кислоты H_2CO_3 , введенное в растворитель для образования 1 л 0,005 М. раствора, $n_0 = 0,005$ моль. Если в растворе образовалось количество вещества ионов H^+ , равное $4,25 \cdot 10^{-5}$ моль, значит, такое же количество вещества кислоты разложилось на ионы. Отсюда легко рассчитать степень электролитической диссоциации угольной кислоты: $\alpha = \frac{4,25 \cdot 10^{-5}}{0,005} = 0,0085$ или $\alpha = 0,85 \%$.

Связь между степенью и константой диссоциации слабых электролитов устанавливается законом Оствальда $k_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_\mu}{1 - \alpha}$. Поскольку рассчитанное значение $\alpha \ll 1$, то в знаменателе можно пренебречь α , и уравнение примет окончательный вид: $k_d = \alpha^2 \cdot C_\mu$. Подставим в это выражение значения α и C_μ и рассчитаем константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени: $k_d = (0,0085)^2 \cdot 0,005 = 3,5 \cdot 10^{-7}$.

2-й способ: согласно условию задачи в растворе угольной кислоты устанавливается протолитическое равновесие $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$. Для него справедливо равенство $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_\mu(\text{HAn})$ или $2pH = pK_a - \lg C_\mu(\text{H}_2\text{CO}_3)$, отсюда $pK_a = 2pH + \lg C_\mu(\text{H}_2\text{CO}_3)$, $pK_a = 2(-\lg C_\mu(\text{H}^+)) + \lg C_\mu(\text{H}_2\text{CO}_3)$.

Решим это уравнение: $pK_a = 2(-\lg 4,25 \cdot 10^{-5}) + \lg 0,005 = 2 \cdot 4,4 - 2,3 = 6,5$. Поскольку $pK_a = -\lg K_a$, то $K_a = 10^{-6,5} = 3,5 \cdot 10^{-7}$.

Ответ: $k_d = K_a = 3,5 \cdot 10^{-7}$.

3. Рассчитайте водородный показатель раствора электролита с молярной концентрацией ионов гидроксила OH^- , равной $4,92 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Решение. Согласно уравнению ионного произведения воды, равному произведению молярных концентраций ионов H^+ и OH^- в конкретном растворе: $k_W = C_\mu(\text{H}^+) \cdot C_\mu(\text{OH}^-) = 1,1 \cdot 10^{-14}$. Отсюда,

$$C_\mu(\text{H}^+) = \frac{k_W}{C_\mu(\text{OH}^-)}; \quad C_\mu(\text{H}^+) = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{4,92 \cdot 10^{-3}} = 2,24 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

Водородный показатель раствора $pH = -\lg C_\mu(\text{H}^+)$; $pH = -\lg(2,24 \cdot 10^{-10}) = 10 - \lg(2,24) = 10 - 0,35 = 9,65$.

Ответ: $pH = 9,65$.

4. Определите кислотность 0,1 М. раствора борной кислоты H_3BO_3 , если её константа кислотности при диссоциации по первой ступени равна $5,83 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Борная кислота является слабым электролитом и её протолитическое равновесие при диссоциации по первой ступени соответствует уравнению: $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$. Для определения молярной концентрации ионов водорода (ионов гидроксония) в таком растворе необходимо рассчитать степень диссоциации слабого электролита по закону Оствальда: $k_a = \frac{\alpha^2 C_\mu}{1 - \alpha}$. Поскольку электролит очень слабый, $\alpha \ll 1$ (об этом свидетельствует низкое значение k_a), $k_a = \alpha^2 \cdot C_\mu$. Преобразуем его относительно степени диссоциации

$$\alpha = \sqrt{k_a / C_\mu} \text{ и решим это уравнение: } \alpha = \sqrt{\frac{5,83 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,63 \cdot 10^{-5}.$$

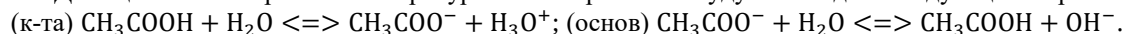
Теперь рассчитаем молярную концентрацию ионов водорода в растворе и его водородный показатель: $C_\mu(\text{H}^+) = \alpha \cdot C_\mu(\text{H}_3\text{BO}_3)$, $C_\mu(\text{H}^+) = (7,63 \cdot 10^{-5}) \cdot 0,1 \text{ (моль/л)} = 7,63 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$. $pH = -\lg C_\mu(\text{H}^+)$,

$$pH = -\lg(7,63 \cdot 10^{-6}) = 6 - \lg(7,63) = 5,12.$$

Ответ: $pH = 5,12$, среда слабокислотная.

5. Определите силовые константы кислотности и основности сопряженной пары уксусная кислота|ацетат-ион, а также pH раствора с концентрацией кислоты 0,001 М. Составьте уравнения протолитического равновесия.

Решение. Для ацетатной сопряженной пары уравнения протолитического равновесия будут выглядеть следующим образом:



Силовая константа кислотности $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\lg K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$. По справочной таблице Приложения найдем значение константы диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$, тогда $pK_a = -\lg 1,7 \cdot 10^{-5} = 4,77$.

Силовая константа основности ацетат-иона $pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = pK_w - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 14 - pK_a$, тогда $pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,77 = 9,23$.

Кислотность раствора рассчитаем по формуле $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_\mu(\text{CH}_3\text{COOH})$ и получим:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,77 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,001 = 2,38 + 1,50 = 3,88.$$

Ответ: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,77$; $pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 9,23$; $pH = 3,88$.

6. Смешали два протолита: 100 мл гидразина N_2H_4 с концентрацией 0,1 М. и 250 мл хлорида гидразина $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ с концентрацией 0,01 М. Определите pH полученного раствора и составьте уравнения протолитического равновесия.

Решение. В полученной системе гидразин N_2H_4 является слабым основанием, его константа диссоциации равна $3,0 \cdot 10^{-6}$ (справочная величина), а катион гидрозония N_2H_5^+ – слабой кислотой. Тогда уравнения протолитического равновесия будут следующими:



Определим концентрации компонентов сопряженной пары в полученном растворе по уравнению $C_{\mu 1} V_1 = C_{\mu 2} V_2$, принимая объем смеси как $V_2 = 100 \text{ мл} + 250 \text{ мл} = 350 \text{ мл} = 0,35 \text{ л}$. Тогда

$$C_\mu(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,35} = 0,028 \text{ (моль/л)}; C_\mu(\text{N}_2\text{H}_5^+) = \frac{0,01 \cdot 0,25}{0,35} = 0,007 \text{ (моль/л)}.$$

Найдем силовые показатели кислотности и основности компонентов электролита:

$$pK_b(\text{N}_2\text{H}_4) = -\lg K_b(\text{N}_2\text{H}_4), pK_b(\text{N}_2\text{H}_4) = -\lg 3,0 \cdot 10^{-6} = 5,52;$$

$$pK_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) = pK_w - pK_b, pK_a = 14 - 5,52 = 8,48.$$

Напишем выражения для pH кислоты и основания и результирующую этих значений:

$$pH_1 = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_\mu(\text{N}_2\text{H}_5^+); pH_2 = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_\mu(\text{N}_2\text{H}_4); pH = pH_1 + pH_2 \text{ и тогда}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg \frac{C_\mu(\text{N}_2\text{H}_4)}{C_\mu(\text{N}_2\text{H}_5^+)}.$$

Решив это уравнение, получим $pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 5,52 + \frac{1}{2} \cdot 8,48 + \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{0,028}{0,007} = 6,7$.

Ответ: в смешанном электролите кислотно-основный баланс близок к нейтральному, $pH = 6,7$.

2). Свойства растворов сильных электролитов.

1. Концентрация нитрат-ионов NO_3^- в растворе свинца (II) нитрата $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равна $2,232 \frac{\text{г}}{\text{л}}$.

Кажущаяся степень диссоциации этой соли 72 %. Определите молярную концентрацию раствора свинца (II) нитрата.

Решение. Определим молярную концентрацию нитрат-ионов по уравнению $C_\mu(\text{NO}_3^-) = \frac{m(\text{NO}_3^-)}{M(\text{NO}_3^-) \cdot V}$ при $V = 1 \text{ л}$, $M(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ г/моль}$: $C_\mu(\text{NO}_3^-) = \frac{2,232}{62 \cdot 1} = 0,036 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Соль свинца (II) нитрат как сильный электролит диссоциирует полностью и в одну ступень по уравнению $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$. Уравнение показывает, что из 1 моля соли образуются 2 моля анионов NO_3^- , а всего разложению подвергается 72 % молекул. Тогда, молярная концентрация раствора электролита определится из уравнения: $C_\mu(\text{NO}_3^-) = \alpha \cdot N \cdot C_\mu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ при $N = 2$, откуда $C_\mu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{C_\mu(\text{NO}_3^-)}{\alpha \cdot N}$, и

$$C_\mu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,036}{2 \cdot 0,72} = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Поскольку концентрация раствора низкая, можно пренебречь погрешностью при переходе от молярной концентрации к моляльной (принять плотность раствора электролита $\rho = 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}}$, тогда $C_m = \frac{C_\mu}{\rho}$ и $C_m = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Ответ: $C_\mu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,025 \text{ моль/кг}$.

2. Рассчитайте активную концентрацию натрия ортофосфата в водном растворе, содержащем 0,82 г Na_3PO_4 в 200 мл воды.

Решение. Натрия ортофосфат является сильным электролитом и поэтому в растворе диссоциирует на ионы полностью по уравнению $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$. Активная концентрация сильного электролита $a = \gamma_\pm \cdot C_m$. Молярная концентрация раствора C_m равна: $C_m = \frac{m_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}}$; $C_m = \frac{0,82}{164 \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 0,03 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Среднее значение коэффициента активности ионов раствора определим по уравнению:

$\gamma_\pm = \sqrt[4]{\gamma^3(\text{Na}^+) \cdot \gamma(\text{PO}_4^{3-})}$. Для поиска коэффициентов активности ионов Na^+ и PO_4^{3-} по справочным таблицам необходимо вначале определить ионную силу раствора по уравнению: $I = \frac{C_m(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + C_m(\text{PO}_4^{3-}) \cdot (-3)^2}{2}$.

Уравнение электролитической диссоциации соли показывает, что $n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = n(\text{PO}_4^{3-}) = 3n(\text{Na}^+)$, следовательно, $C_m(\text{PO}_4^{3-}) = C_m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,03 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; $C_m(\text{Na}^+) = 3C_m(\text{PO}_4^{3-}) = 3 \cdot 0,03 = 0,09 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Тогда ионная сила раствора будет равна: $I = \frac{0,09 + 0,03 \cdot 9}{2} = 0,18 \approx 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

По таблице Приложения находим, что при ионной силе раствора, равной $0,2 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$, значения коэффициентов активности однозарядных ионов, в том числе $\gamma(\text{Na}^+) = 0,80$; а для трехзарядных ионов, в том числе $\gamma(\text{PO}_4^{3-}) = 0,18$. По найденным значениям определим среднее значение коэффициента активности ионов в растворе ортофосфата натрия: $\gamma_{\pm} = \sqrt[4]{0,80^3 \cdot (0,18)} = 0,55$. Теперь рассчитаем активную концентрацию раствора натрия ортофосфата: $a = 0,55 \cdot 0,03 = 0,02 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Ответ: активная концентрация раствора натрия ортофосфата равна $0,02 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

3. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 2,08 г BaCl_2 и 5,85 г NaCl в 1000 г воды, и его активную концентрацию.

Решение. Поскольку хлорид бария и хлорид натрия – сильные электролиты, то их диссоциация в растворе будет полной и необратимой, согласно уравнениям: $\text{BaCl}_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Ионная сила раствора для сильных электролитов применительно к нашей задаче примет вид:

$$I = \frac{C_m(\text{Ba}^{2+}) \cdot 2^2 + C_{m1}(\text{Cl}^-) \cdot (-1)^2 + C_m(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + C_{m2}(\text{Cl}^-) \cdot (-1)^2}{2}.$$

Рассчитаем моляльные концентрации ионов в растворе, принимая во внимание полную диссоциацию сильных электролитов: $C_m(\text{Ba}^{2+}) = C_m(\text{BaCl}_2) = \frac{m_{\text{BaCl}_2}}{M_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}}$; $C_{m1}(\text{Cl}^-) = 2C_m(\text{Ba}^{2+})$;

$$C_m(\text{Na}^+) = C_{m2}(\text{Cl}^-) = C_m(\text{NaCl}) = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}}.$$

$$\text{И далее: } C_m(\text{Ba}^{2+}) = \frac{2,08}{208 \cdot 1000 \cdot 10^{-3}} = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}; C_m(\text{Na}^+) = \frac{5,85}{58,5 \cdot 1000 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}};$$

$$C_m(\text{Cl}^-) = C_{m1}(\text{Cl}^-) + C_{m2}(\text{Cl}^-); C_m(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 0,01 + 0,1 = 0,12 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

$$\text{Теперь определим ионную силу раствора: } I = \frac{0,01 \cdot 4 + 0,1 \cdot 1 + 0,12 \cdot 1}{2} = 0,13 \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right).$$

Активную концентрацию ионов раствора рассчитаем с использованием справочных данных Приложения, по которым мы установим коэффициенты активности ионов Ba^{2+} , Na^+ и Cl^- для найденного нами значения ионной силы раствора ($I = 0,13$): $\gamma(\text{Ba}^{2+}) = 0,46$; $\gamma(\text{Na}^+) = 0,825$; $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,81$. Тогда активность этих ионов будет равна: $a(\text{Ba}^{2+}) = \gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot C_m(\text{Ba}^{2+})$, $a(\text{Ba}^{2+}) = 0,46 \cdot 0,01 = 0,0046 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$;

$$a(\text{Na}^+) = \gamma(\text{Na}^+) \cdot C_m(\text{Na}^+), a(\text{Na}^+) = 0,825 \cdot 0,1 = 0,0825 \frac{\text{моль}}{\text{кг}};$$

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma(\text{Cl}^-) \cdot C_m(\text{Cl}^-), a(\text{Cl}^-) = 0,81 \cdot 0,13 = 0,1053 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Активная концентрация всего раствора рассматривается как произведение активностей всех ионов с учетом их количества при диссоциации: $a = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{Na}^+) \cdot a^3(\text{Cl}^-)$,

$$a = (0,0046) \cdot (0,0825) \cdot (0,1053)^3 = 4,4 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right).$$

Ответ: $I = 0,13 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; $a = 4,04 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

4. Определите водородный показатель раствора сильного электролита, содержащего 0,205 М. соляной кислоты HCl в 1000 мл воды.

Решение: В растворах сильных электролитов pH определяют как отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода: $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$. В свою очередь, активность рассчитывается как произведение коэффициента активности на моляльную концентрацию ионов водорода с учетом полной диссоциации сильной кислоты: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $a(\text{H}^+) = \gamma(\text{H}^+) \cdot C_m(\text{H}^+)$. Сначала рассчитаем моляльную концентрацию протонов в растворе: $C_m(\text{H}^+) = C_m(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}}$ и $C_m(\text{H}^+) = \frac{0,205}{1000 \cdot 10^{-3}} = 0,205 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Для определения коэффициента активности $\gamma(\text{H}^+)$ необходимо рассчитать ионную силу раствора, принимая во внимание, что $C_m(\text{H}^+) = C_m(\text{Cl}^-)$: $I = \frac{C_m(\text{H}^+) \cdot (+1)^2 + C_m(\text{Cl}^-) \cdot (-1)^2}{2}$, тогда ионная сила электролита

$I = \frac{0,205 + 0,205}{2} = 0,205 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$. По таблице Приложения находим, что значению $I = 0,205 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ соответствует коэффициент активностей для однозарядных ионов, в том числе и для H^+ , равный 0,83. Рассчитаем активность ионов водорода в растворе и его pH: $a(\text{H}^+) = (0,83) \cdot (0,205) = 0,170 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; $\text{pH} = -\lg(0,17) = 0,77$.

Ответ: $\text{pH} = 0,77$.

5. Определите активность ионов H^+ и OH^- в некотором растворе при температуре 293 К, если его $\text{pH} = 4,6$.

Решение. Данная задача является обратной по отношению к предыдущей. Нам известно, что $\text{pH} = 4,6$, или $\lg a(\text{H}^+) = -4,6$. Тогда $a(\text{H}^+) = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Для определения активности гидроксил-ионов OH^- найдем сначала значение pOH по уравнению:

$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH} \text{ и } \text{pOH} = 14 - 4,6 = 9,4. \text{ Тогда } a(\text{OH}^-) = 10^{-9,4} = 4,0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Ответ: $a(\text{H}^+) = 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; $a(\text{OH}^-) = 4,0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

6. Раствор содержит в 500 г воды 0,025 моль натрия сульфата и 0,03 моль натрия гидроксида. Рассчитайте водородный показатель этого раствора. Определите, как изменится его величина, если раствор разбавить в 10 раз.
Решение. Из условия задачи следует, что раствор состоит из сильных электролитов, диссоциирующих необратимо по уравнениям: $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Расчет pH таких растворов производится с использованием активностей ионов и правила ионной силы раствора. Учитывая основность среды, можно использовать зависимости: $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$;

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) = -\lg[\gamma(\text{OH}^-) \cdot C_m(\text{OH}^-)].$$

Молярная концентрация ионов OH^- легко определяется из условия задачи и уравнения диссоциации натрия гидроксида: $C_m(\text{OH}^-) = C_m(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}}$. Тогда $C_m(\text{OH}^-) = \frac{0,03}{500 \cdot 10^{-3}} = 0,06 \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right)$.

Для определения коэффициента активности $\gamma(\text{OH}^-)$ необходимо рассчитать ионную силу раствора по уравнению: $I = \frac{C_{m1}(\text{Na}^+) \cdot (+1)^2 + C_m(\text{SO}_4^{2-}) \cdot (-2)^2 + C_{m2}(\text{Na}^+) \cdot (+1)^2 + C_m(\text{OH}^-) \cdot (-1)^2}{2}$; или

$$I = \frac{2 \cdot C_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + C_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 4 + C_m(\text{NaOH}) + C_m(\text{NaOH})}{2} = \frac{6 \cdot C_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 2C_m(\text{NaOH})}{2} = 3 \cdot C_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + C_m(\text{NaOH}).$$

$$\text{Произведем расчет ионной силы раствора: } I = \frac{3 \cdot 0,025}{500 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,03}{500 \cdot 10^{-3}} = 0,15 + 0,06 = 0,21 \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right).$$

Найденному значению ионной силы соответствует (согласно таблице Приложения) значение коэффициента активности для однозарядных ионов (в том числе для OH^-), равное 0,76. Теперь рассчитаем значение pOH:

$$\text{pOH} = -\lg(0,76 \cdot 0,06) = 1,34. \text{ Тогда } \text{pH} = 14,1 - 1,34 = 12,76.$$

При разбавлении раствора в 10 раз увеличивается количество воды H_2O от 500 г до 5000 г и, соответственно, в 10 раз уменьшается молярная концентрация всех ионов в растворе. Тогда $C_m(\text{OH}^-) = 0,006 \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right)$; $I = 0,021 \left(\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right)$. Такому значению ионной силы соответствует значение коэффициента активности для OH^- , равное 0,90 (см. таблицу Приложения). Следовательно, $\text{pOH} = -\lg(0,90 \cdot 0,006) = 2,27$. И $\text{pH} = 14,1 - 2,27 = 11,83$.

Ответ: $\text{pH} = 12,76$; при разбавлении в 10 раз концентрация H^+ увеличивается до значения $\text{pH} = 11,83$.

3). Константа растворимости и активность ионов в насыщенном растворе.

1. Коэффициент растворимости кальция ортофосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре 25 °С равен $1,0 \cdot 10^{-25}$. Рассчитайте концентрацию ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе соли кальция ортофосфата при этой температуре.

Решение. Ограниченно растворимое соединение кальция ортофосфат в растворе над осадком присутствует в виде ионов, диссоциация происходит по уравнению: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$. Согласно правилу произведения растворимости, для данного равновесия применимо равенство:

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \text{PP}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = C_\mu^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot C_\mu^2(\text{PO}_4^{3-}).$$

Для расчета молярной концентрации ионов в растворе над осадком (а это и есть концентрация насыщенного раствора) введем следующее допущение: пусть подверглось диссоциации на ионы $x \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$ кальция ортофосфата.

Тогда, согласно уравнению диссоциации, в растворе образовалось $3x \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$ ионов кальция Ca^{2+} и $2x \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$ фосфат-ионов PO_4^{3-} . Перепишем правило произведения растворимости с учетом введенных обозначений и решим его относительно неизвестного x : $\text{PP}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 1,0 \cdot 10^{-25}$; $x^5 = 9,26 \cdot 10^{-28}$; $x = 0,39 \cdot 10^{-5}$.

Теперь рассчитаем концентрации ионов в растворе над осадком:

$$C_\mu(\text{Ca}^{2+}) = 3 \cdot (0,39 \cdot 10^{-5}) = 1,18 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right); C_\mu(\text{PO}_4^{3-}) = 2 \cdot (0,39 \cdot 10^{-5}) = 0,78 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right).$$

Ответ: $C_\mu(\text{Ca}^{2+}) = 1,18 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$; $C_\mu(\text{PO}_4^{3-}) = 0,78 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$.

2. Насыщенный раствор серебра иодата AgIO_3 объемом 3 л содержит в виде ионов 0,176 г серебра. Вычислите коэффициент растворимости серебра иодата в этом растворе.

Решение. Эта задача является обратной по отношению к предыдущей. Между осадком и насыщенным раствором серебра иодата при постоянной температуре сохраняется равновесие, подчиняющееся правилу произведения растворимости: $\text{AgIO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$; $\text{PP}_{\text{AgIO}_3} = C_\mu(\text{Ag}^+) \cdot C_\mu(\text{IO}_3^-)$. Если в 3 л насыщенного раствора содержится 0,176 г ионов серебра, то молярная концентрация этих ионов $C_\mu(\text{Ag}^+) = \frac{m(\text{Ag}^+)}{M(\text{Ag}^+) \cdot V_{\text{р-ра}}}$; и

$$C_\mu(\text{Ag}^+) = \frac{0,176}{108 \cdot 3} = 5,43 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right).$$

Из уравнения диссоциации видно, что число катионов и анионов, на которые распадается одна молекула серебра иодата, равны между собой, значит, $C_\mu(\text{IO}_3^-) = C_\mu(\text{Ag}^+) = 5,43 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$.

Теперь рассчитаем константу (произведение) растворимости ограниченно растворимого соединения:

$$K_s(\text{AgIO}_3) = \text{PP}_{\text{AgIO}_3} = (5,43 \cdot 10^{-4}) \cdot (5,43 \cdot 10^{-4}) = 1,09 \cdot 10^{-7}.$$

Ответ: $K_s(\text{AgIO}_3) = \text{PP}_{\text{AgIO}_3} = 1,09 \cdot 10^{-7}$.

3. Расположите в ряд сульфиды металлов в порядке увеличения их растворимости в воде $\left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)$ при температуре 298 К, используя справочные данные о произведении (коэффициенте) растворимости (см. Приложение).

Решение. Выпишем из Приложения значения коэффициентов (произведений) растворимости всех содержащихся в ней сульфидов металлов:

$$\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1,60 \cdot 10^{-49}; \text{PP}_{\text{CdS}} = 1,20 \cdot 10^{-28}; \text{PP}_{\text{CuS}} = 4,00 \cdot 10^{-38}; \text{PP}_{\text{FeS}} = 3,70 \cdot 10^{-19};$$

$$\begin{aligned} \text{PP}_{\text{Cu}_2\text{S}} &= 2,60 \cdot 10^{-49}; \text{PP}_{\text{CoS}} = 3,10 \cdot 10^{-23}; \text{PP}_{\text{HgS}} = 4,00 \cdot 10^{-53}; \text{PP}_{\text{MgS}} = 2,00 \cdot 10^{-15}; \\ \text{PP}_{\text{Fe}_2\text{S}_3} &= 1,00 \cdot 10^{-88}; \text{PP}_{\text{MnS}} = 1,40 \cdot 10^{-15}; \text{PP}_{\text{SnS}} = 1,00 \cdot 10^{-28}; \text{PP}_{\text{NiS}} = 1,10 \cdot 10^{-27}; \\ \text{PP}_{\text{Sb}_2\text{S}_3} &= 3,00 \cdot 10^{-27}; \text{PP}_{\text{PbS}} = 6,80 \cdot 10^{-29}; \text{PP}_{\text{ZnS}} = 7,40 \cdot 10^{-27}; \text{PP}_{\text{Hg}_2\text{S}} = 1,00 \cdot 10^{-45}. \end{aligned}$$

Зависимость растворимости малорастворимого бинарного соединения от произведения растворимости его ионов выражается уравнением: $s = \sqrt[n+m]{\frac{\text{PP}_{\text{A}_n\text{B}_m}}{n^m \cdot m^n}}$. Применим его к нашим соединениям и произведем соответствующие расчеты растворимости солей в воде ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$):

$$1) \quad s_{\text{Ag}_2\text{S}} = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{2^1 \cdot 1^2}}, \quad s_{\text{Ag}_2\text{S}} = \sqrt[3]{\frac{1,60 \cdot 10^{-49}}{2}} = 0,43 \cdot 10^{-16}; \text{аналогично и для других подобных сульфидов:}$$

$$s_{\text{Cu}_2\text{S}} = \sqrt[3]{\frac{2,60 \cdot 10^{-49}}{2}} = 0,51 \cdot 10^{-16}; \quad s_{\text{Hg}_2\text{S}} = \sqrt[3]{\frac{1,00 \cdot 10^{-45}}{2}} = 0,79 \cdot 10^{-15};$$

$$2) \quad s_{\text{CdS}} = \sqrt{\text{PP}_{\text{CdS}}}, \quad s_{\text{CdS}} = \sqrt{1,20 \cdot 10^{-28}} = 1,10 \cdot 10^{-14}; \text{аналогично и для других подобных сульфидов:}$$

$$s_{\text{CoS}} = \sqrt{3,10 \cdot 10^{-23}} = 0,56 \cdot 10^{-11}; \quad s_{\text{MgS}} = \sqrt{2,00 \cdot 10^{-15}} = 0,45 \cdot 10^{-7};$$

$$s_{\text{CuS}} = \sqrt{4,00 \cdot 10^{-38}} = 2,00 \cdot 10^{-14}; \quad s_{\text{FeS}} = \sqrt{3,7 \cdot 10^{-19}} = 0,61 \cdot 10^{-9};$$

$$s_{\text{MnS}} = \sqrt{1,40 \cdot 10^{-15}} = 0,37 \cdot 10^{-7}; \quad s_{\text{SnS}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-28}} = 1,00 \cdot 10^{-14};$$

$$s_{\text{NiS}} = \sqrt{1,10 \cdot 10^{-27}} = 0,33 \cdot 10^{-13}; \quad s_{\text{PbS}} = \sqrt{6,80 \cdot 10^{-29}} = 0,82 \cdot 10^{-14};$$

$$s_{\text{ZnS}} = \sqrt{7,40 \cdot 10^{-27}} = 0,86 \cdot 10^{-13}; \quad s_{\text{HgS}} = \sqrt{4,00 \cdot 10^{-53}} = 2,00 \cdot 10^{-26};$$

$$3) \quad s_{\text{Fe}_2\text{S}_3} = \sqrt[5]{\frac{\text{PP}_{\text{Fe}_2\text{S}_3}}{2^3 \cdot 3^2}}, \quad s_{\text{Fe}_2\text{S}_3} = \sqrt[5]{\frac{1,00 \cdot 10^{-88}}{72}} = 1,07 \cdot 10^{-18}. \text{ Для } \text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ расчет аналогичен:}$$

$$s_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \sqrt[5]{\frac{3,00 \cdot 10^{-27}}{72}} = 2,11 \cdot 10^{-6}.$$

Ответ. Согласно расчетам, ряд растворимости сульфидов металлов в воде выглядит следующим образом: $\text{HgS} < \text{Fe}_2\text{S}_3 < \text{Ag}_2\text{S} < \text{Cu}_2\text{S} < \text{Hg}_2\text{S} < \text{SnS} < \text{CdS} < \text{CuS} < \text{NiS} < \text{PbS} < \text{ZnS} < \text{CoS} < \text{FeS} < \text{MnS} < \text{MgS} < \text{Sb}_2\text{S}_3$.

4. Определите, выпадет ли осадок при сливании 300 мл 0,001 М. раствора стронция нитрата $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и 600 мл 0,0001 М. раствора натрия сульфата Na_2SO_4 .

Решение. При смешивании растворов стронция нитрата и натрия сульфата возможно выпадение осадка стронция сульфата, но при условии, что произведение молярных концентраций ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} превысит коэффициент (произведение) растворимости PP ограниченно растворимого соединения SrSO_4 : $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 3,20 \cdot 10^{-7}$ (см. Приложение). Проверим это предположение соответствующими расчетами.

С небольшой долей погрешности можно предположить, что при смешивании названных растворов общий объем увеличится до 900 мл. Тогда изменятся молярные концентрации солей, а, следовательно, и их ионов в растворе. Рассчитаем концентрации после смешения:

$$C_\mu(\text{Sr}^{2+}) = C_{\mu 2}(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = \frac{C_{\mu 1}(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) \cdot V_1}{V_2}; \quad C_\mu(\text{Sr}^{2+}) = \frac{0,001 \cdot 0,3}{0,9} = 3,33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right);$$

$$C_\mu(\text{SO}_4^{2-}) = C_{\mu 2}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\mu 1}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V_1}{V_2}; \quad C_\mu(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0,0001 \cdot 0,6}{0,9} = 0,67 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right).$$

Произведение концентраций ионов в растворе стало равным:

$$C_\mu(\text{Sr}^{2+}) \cdot C_\mu(\text{SO}_4^{2-}) = (3,33 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,67 \cdot 10^{-4}) = 2,23 \cdot 10^{-8},$$

и оно меньше произведения растворимости SrSO_4 . А это означает, что раствор ненасыщенный относительно ионов стронция и сульфата, поэтому осадок из такого раствора выпадать не будет.

Ответ: осадок SrSO_4 не образуется из-за низкой концентрации ионов в растворе.

5. Сравните растворимость кальция карбоната CaCO_3 в воде и в 0,005 М. растворе кальция хлорида CaCl_2 при температуре 293 К.

Решение. Растворимость ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$) кальция карбоната в воде можно определить по концентрации его ионов в насыщенном растворе над осадком при постоянной температуре. Поскольку $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,80 \cdot 10^{-9}$ (см. Приложение) и $C_\mu(\text{Ca}^{2+}) = C_\mu(\text{CO}_3^{2-})$, то $s_1(\text{CaCO}_3) = C_\mu(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}}$ и

$$s_1(\text{CaCO}_3) = \sqrt{4,80 \cdot 10^{-9}} = 6,93 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right).$$

В растворе, содержащем в 1 л 0,005 моль ионов кальция за счет полной диссоциации CaCl_2 по уравнению $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, равновесие в системе $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ сместится влево (по принципу Ле Шателье-Брауна), что приведет к уменьшению концентрации анионов CO_3^{2-} . В этом случае растворимость CaCO_3 будет рассчитываться по концентрации CO_3^{2-} следующим образом: $s_2(\text{CaCO}_3) = C_\mu(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\text{PP}_{\text{CaCO}_3}}{C_\mu(\text{Ca}^{2+})}$. И тогда

$$s_2(\text{CaCO}_3) = \frac{4,80 \cdot 10^{-9}}{0,005} = 0,96 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right). \text{ Как видим, растворимость кальция карбоната в растворе, содержащем}$$

$$\text{одноименные ионы, уменьшилась в 72 раза: } \frac{s_1}{s_2} = \frac{6,93 \cdot 10^{-5}}{0,96 \cdot 10^{-6}} = 72.$$

Ответ: растворимость CaCO_3 в растворе CaCl_2 в 72 раза ниже, чем в воде.

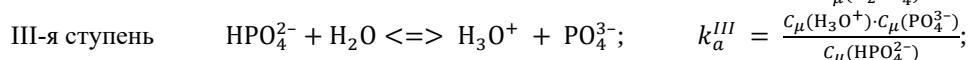
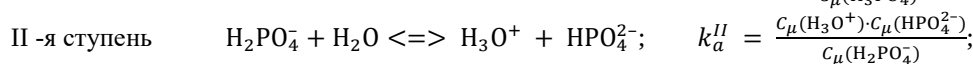
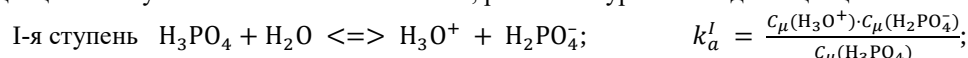
4). Молекулярно-ионные уравнения обменных реакций в растворах электролитов.

1. Определите, какие из приведенных ниже электролитов являются сильными и слабыми, и какие слабые электролиты диссоциируют при растворении в воде ступенчато. Составьте уравнения диссоциации и выражения для констант диссоциации по каждой ступени: 1) AlCl_3 ; 2) H_3PO_4 ; 3) $\text{Pb}(\text{OH})_2$; 4) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Решение. 1) Сильными электролитами является достаточно ограниченное число неорганических соединений, среди них – соли с ионным типом связи, в частности, алюминия хлорид AlCl_3 . Вещество диссоциирует при растворении необратимо, полностью и в одну ступень. Закон действующих масс на этот процесс не распространяется и поэтому выражение для константы диссоциации отсутствует. Уравнение диссоциации имеет вид: $\text{AlCl}_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$.

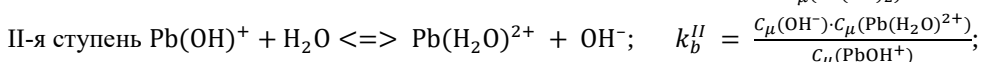
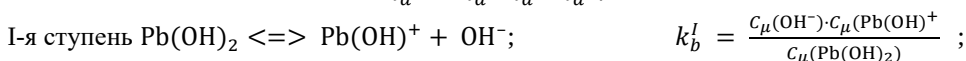
2) Аммония ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – вещество с ковалентной полярной связью, диссоциирует в одну ступень обратимо по уравнению $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{H}^+$. Протолитическое равновесие полностью смещено в сторону молекул двух слабых электролитов, а поэтому выражение для константы его диссоциации имеет вид: $K_{\text{равн}} = \frac{K_W}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_b(\text{NH}_4\text{OH})}$.

3) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 и свинца (II) гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$ являются электролитами слабыми, процесс диссоциации обратим, проходит несколькими ступенями, каждой ступени соответствует выражение для константы диссоциации. Общая константа диссоциации слабого электролита равна произведению констант диссоциации по ступеням. Учитывая сказанное, распишем уравнения диссоциации кислоты и основания:



суммарное уравнение диссоциации $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$; $k_a = \frac{c_{\mu}^3(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c_{\mu}(\text{PO}_4^{3-})}{c_{\mu}(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ или

$$k_a = k_a^I \cdot k_a^{II} \cdot k_a^{III}.$$



суммарное уравнение диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{H}_2\text{O})^{2+} + 2\text{OH}^-$; $k_b = \frac{c_{\mu}^2(\text{OH}^-) \cdot c_{\mu}(\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})^{2+})}{c_{\mu}(\text{Pb}(\text{OH})_2)}$;

$$\text{или } k_b = k_b^I \cdot k_b^{II}.$$

2. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих солей: а) гидроксоолова (II) нитрат $(\text{SnOH})\text{NO}_3$; б) уранила нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; в) аммония тиосульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; г) диртуты (2+) гидросульфат $\text{Hg}_2(\text{HSO}_4)_2$; д) хрома (III) – калия дигидрофосфат $\text{KCr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$; е) галлия (III) селенат-бисульфат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_2\text{SeO}_4$; ж) калия гексатиоцианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$.

Решение. Все соли являются сильными электролитами при диссоциации по месту разрыва ионных связей и слабыми электролитами при диссоциации по месту разрыва ковалентных полярных и неполярных связей. С учетом сказанного, распишем уравнения диссоциации:

а) $(\text{SnOH})\text{NO}_3 = \text{SnOH}^+ + \text{NO}_3^-$ (диссоциация необратимая по месту ионной связи),

$\text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{OH}^-$ (процесс обратим, равновесие смещено влево, т. к. SnOH^+ – более слабый электролит, чем $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$);

б) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ (диссоциация необратимая, катион далее не диссоциирует),

$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{UO}_2\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ (процесс обратим, равновесие гидролиза смещено вправо в сторону образования двух слабых электролитов);

в) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (процесс обратим, равновесие смещено вправо, в сторону ионов слабых электролитов);

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ (равновесие смещено вправо в сторону более слабых электролитов);

г) $\text{Hg}_2(\text{HSO}_4)_2 = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{HSO}_4^-$ (диссоциация необратимая, разрыв ионной связи),

$\text{HSO}_4^- + \text{Hg}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Hg}_2(\text{OH})^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (процесс обратим, равновесие смещено влево);

д) $\text{KCr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 = \text{K}^+ + \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (диссоциация необратимая, разрыв ионной связи),

$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CrOH}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ (процесс обратим, равновесие смещено вправо),

$\text{CrOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (процесс обратим, равновесие смещено влево);

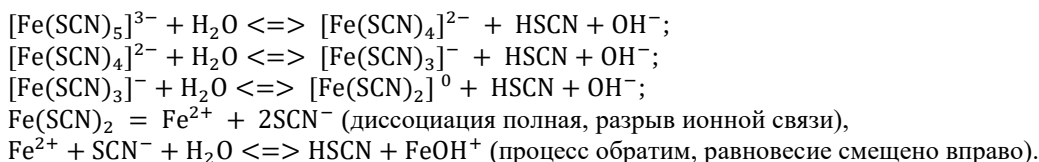
е) $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_2\text{SeO}_4 = 2\text{Ga}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{SeO}_4^{2-}$ (диссоциация необратимая, разрыв ионных связей),

$\text{Ga}^{3+} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GaOH}^{2+} + \text{HSeO}_4^-$ (процесс обратим, равновесие смещено влево),

$\text{GaOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ (процесс обратим, равновесие смещено влево);

ж) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6] = 4\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{4-}$ (диссоциация необратимая, разрыв ионной связи),

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{3-} + \text{HSCN} + \text{OH}^-$; (процесс обратим, по мере понижения заряда комплексного иона диссоциация усиливается)

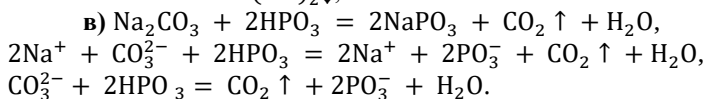
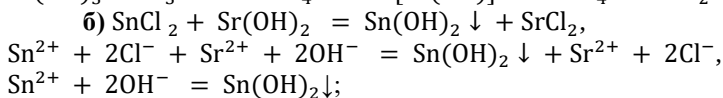
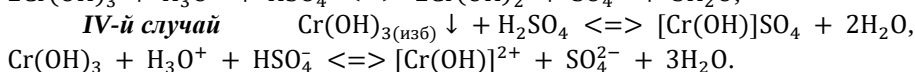
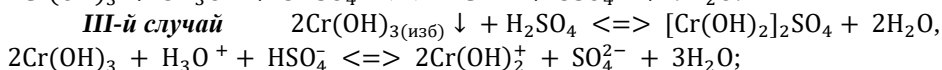
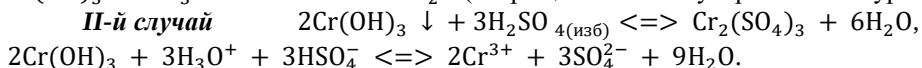
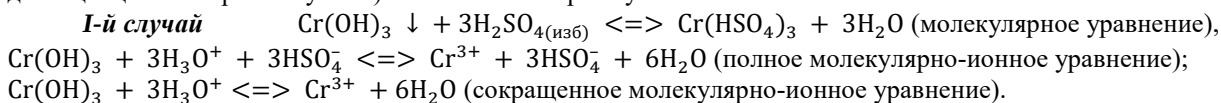


3. Представьте в молекулярном и молекулярно-ионном виде реакции взаимодействия между: а) хрома (III) гидроксидом и разбавленной серной кислотой; б) олова (II) хлоридом и стронция гидроксидом; в) натрия карбонатом и метафосфорной кислотой.

Решение. Обменные реакции между электролитами практически необратимы и идут до конца в случае образования ограниченно растворимых или газообразных продуктов, и обратимы в случае образования мало диссоциирующих слабых электролитов. При составлении молекулярно-ионных уравнений реакций ограниченно растворимые, газообразные и мало диссоциирующие вещества записываются в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов.

С учетом сказанного, запишем требуемые условием задачи уравнения реакций, проверяя по справочным данным (см. таблицы приложений) силу электролитов и растворимость веществ в воде.

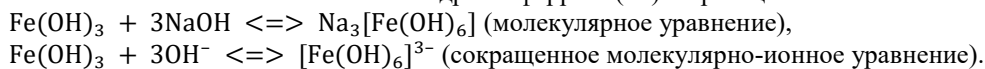
а) При взаимодействии ограниченно растворимого соединения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и сильного электролита H_2SO_4 (при диссоциации по первой ступени) возможны четыре случая:



4. Проанализируйте, можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ: а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH ; б) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и NaOH ; в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и NH_4OH . Свой ответ обоснуйте соответствующими молекулярно-ионными уравнениями.

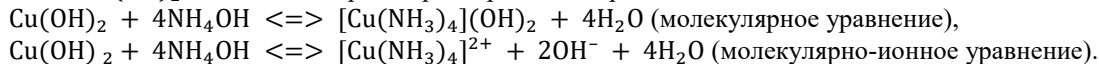
Решение: а) сильные электролиты – гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов не взаимодействуют друг с другом, поэтому раствор, содержащий одновременно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH приготовить можно;

б) железа (III) гидроксид является амфолитом, способным растворяться в щелочах с образованием устойчивого комплексного аниона – гексагидроксоферрата (III) по реакции



Следовательно, нельзя приготовить раствор, в котором будут присутствовать одновременно $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и NaOH ;

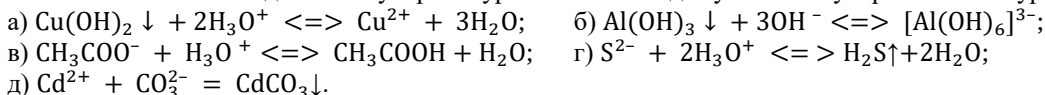
в) аммонийные комплексы меди (II) намного прочнее её нерастворимых соединений, поэтому при смешивании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с аммиачным раствором произойдет реакция



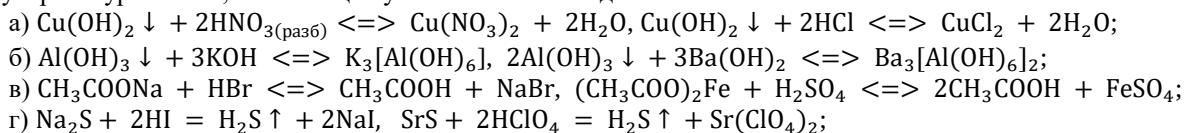
Таким образом, и в этом случае нельзя приготовить раствор, в котором будут присутствовать одновременно $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и NH_4OH .

Ответ: а) да, б) нет, в) нет.

5. Составьте по два молекулярных уравнения к каждому из молекулярно-ионных уравнений:



Решение. Эта задача является обратной по отношению к задаче № 3. Указанные в левой части молекулярно-ионных уравнений свободные ионы образуются при диссоциации только сильных электролитов, поставщиками ионов H_3O^+ могут быть только сильные кислоты, а ионов OH^- – только щелочи. Учитывая изложенное, составим молекулярные уравнения, отвечающие условиям нашей задачи:

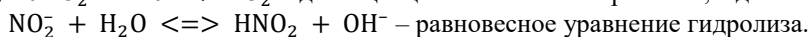




5). Равновесие реакций гидролиза. Константа и степень гидролиза.

1. Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей NaNO_2 , K_2CO_3 , FeSO_4 , ZnCl_2 по всем возможным ступеням. Укажите реакцию среды полученных растворов. Напишите выражения и рассчитайте значения констант гидролиза этих соединений. Сделайте выводы по полученным величинам.

Решение. Все соли, независимо от их природы, при растворении в воде диссоциируют на ионы, а затем некоторые из них способны химически взаимодействовать с растворителем, отнимая у него ионы H^+ или OH^- . Из перечисленных в условии задачи солей два соединения (натрия нитрит NaNO_2 и калия карбонат K_2CO_3) образованы слабыми электролитами – кислотами, они гидролизуются по анионному типу. В состав двух других соединений (железа (II) сульфата FeSO_4 и цинка хлорида ZnCl_2) входят катионы слабых электролитов – оснований, следовательно, они гидролизуются по катионному типу. Составим соответствующие уравнения диссоциации и гидролиза солей. 1) $\text{NaNO}_2 = \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$ – диссоциация полная и необратимая, а далее

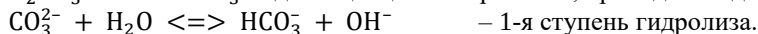


Гидролиз обратим, т. к. образуется слабый электролит – азотистая кислота. Константа гидролиза характеризует состояние химического равновесия этого процесса и, согласно закону действующих масс, определяется следующим выражением: $k_h = \frac{a(\text{HNO}_2) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{NO}_2^-) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_a(\text{HNO}_2)}$.

Значение ионного произведения воды при стандартных условиях равно, как мы знаем, $1,1 \cdot 10^{-14}$, а значение k_a азотистой кислоты найдем по соответствующей таблице Приложения: $k_a(\text{HNO}_2) = 6,9 \cdot 10^{-4}$. Подставим эти значения в выражение для k_h и рассчитаем константу: $k_h = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{6,9 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \cdot 10^{-11}$.

Расчеты показали, что для азотистой кислоты $k_a \gg k_h$, поэтому *равновесие в уравнении гидролиза будет смещено влево*, т. е. гидролиз будет подавлен, $\text{pH} \approx 7$.

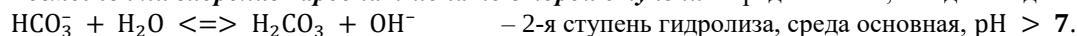
2) $\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ – диссоциация необратимая, проходит в одну ступень, а далее



Уравнение указывает на слабоосновный характер среды в результате связывания карбонат-ионов протонами воды, $\text{pH} \geq 7$. Для этой ступени $k_h^I = \frac{a(\text{HCO}_3^-) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{CO}_3^{2-}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_a^I(\text{H}_2\text{CO}_3)}$. Рассчитаем k_h^I , воспользовавшись справочными данными Приложения: $k_h^I = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,34 \cdot 10^{-4}$.

Как видно, $k_h^I \gg k_h^{II}$, *равновесие смещено вправо в сторону гидролиза*.

Возможен ли гидролиз карбонат-иона по второй ступени? Предположим, что да. Тогда



Константа гидролиза по второй ступени будет определяться выражением: $k_h^{II} = \frac{a(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{HCO}_3^-) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_a^I(\text{H}_2\text{CO}_3)}$.

Рассчитаем вторую константу гидролиза, используя справочные данные: $k_h^{II} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,44 \cdot 10^{-8}$.

Расчеты показали, что $k_h^{II} < k_a^I$, а поэтому *равновесие в уравнении гидролиза по второй ступени смещается влево*. Процесс остановится на первой ступени и $\text{pH} \geq 7$.

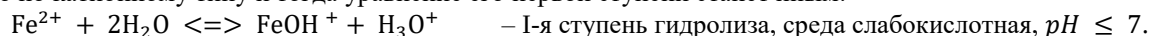
3) $\text{FeSO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ – диссоциация односторонняя необратимая.

Зная, что $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – нерастворимое соединение, а серная кислота H_2SO_4 при диссоциации по 2-й ступени является слабым электролитом, предполагаем возможность протекания I-й ступени гидролиза по катионно-анионному типу: $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{HSO}_4^-$.

Выражение для константы гидролиза будет иметь вид: $k_h^I = \frac{a(\text{FeOH}^+) \cdot a(\text{HSO}_4^-)}{a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_2) \cdot k_a^I(\text{H}_2\text{SO}_4)}$.

Рассчитаем значение первой константы гидролиза железа (II) сульфата, используя данные соответствующих таблиц Приложения: $k_h^I = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{(5,5 \cdot 10^{-8}) \cdot (1,2 \cdot 10^{-2})} = 1,67 \cdot 10^{-5}$.

Так как $k_h^I > k_a^I(\text{Fe}(\text{OH})_2)$, катион Fe^{2+} будет полностью связан в гидроксид-катион FeOH^+ , что же касается гидролиза аниона SO_4^{2-} , то он невозможен, т. к. $k_a^I(\text{H}_2\text{SO}_4) > k_h^I$. Делаем вывод: гидролиз соли протекает только по катионному типу и тогда уравнение его первой ступени станет иным:



Уточним для неё и значение константы гидролиза:

$$k_h^I = \frac{a(\text{FeOH}^+) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_2)}, \quad k_h^I = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{5,5 \cdot 10^{-8}} = 0,2 \cdot 10^{-6}.$$

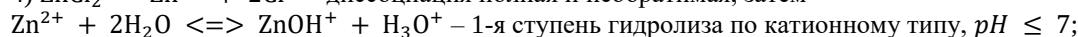
Равновесие гидролиза по I-й ступени смещено вправо, т. к. $k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_2) \ll k_h^I$.

Проверим теперь, возможен ли более глубокий гидролиз катиона Fe^{2+} .

$\text{FeOH}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ – II-я ступень гидролиза, среда кислотная, $\text{pH} < 7$. Рассчитаем значение второй константы гидролиза: $k_h^{II} = \frac{a(\text{Fe}(\text{OH})_2) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{FeOH}^+) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_2)}$, $k_h^{II} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 9,17 \cdot 10^{-13}$.

Сравнивая полученное значение константы гидролиза и константы диссоциации железа (II) гидроксида по первой ступени, легко сделать вывод о том, что $k_h^{II} \ll k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_2)$, следовательно, *второй ступени гидролиза не будет, он остановится на первой ступени*, среда останется слабокислотной, $\text{pH} \leq 7$.

4) $\text{ZnCl}_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ – диссоциация полная и необратимая, затем



$$k_h^I = \frac{a(\text{ZnOH}^+) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^I(\text{Zn}(\text{OH})_2)}.$$

Рассчитаем константу гидролиза, используя данные таблицы Приложения: $k_h^I = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-7}} = 2,24 \cdot 10^{-8}$. Поскольку значения констант гидролиза и диссоциации не сильно отличаются, то гидролиз по первой ступени будет незначительным, избыток ионов H_3O^+ почти не будет заметным, $pH \approx 7$.

$\text{ZnOH}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ – 2-я ступень гидролиза, для неё $k_h^{II} = \frac{a(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{ZnOH}^+) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^{II}(\text{Zn}(\text{OH})_2)}$.

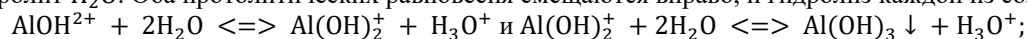
Расчеты показывают, что $k_h^{II} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 8,46 \cdot 10^{-10}$. При этом $k_h^{II} \ll k_b^I(\text{Zn}(\text{OH})_2)$, следовательно, равновесие в уравнении гидролиза полностью смещено влево, фактически гидролиза по второй ступени не будет.

Ответ: а) NaNO_2 диссоциирует необратимо, но гидролиз по аниону подавлен, среда близка к нейтральной $pH \approx 7$, т. к. $k_a \gg k_h$; б) K_2CO_3 диссоциирует необратимо, гидролиз по аниону проходит только по первой ступени, среда слабословная $pH \geq 7$; в) FeSO_4 диссоциирует необратимо, гидролиз идет только по катиону и останавливается на первой ступени, среда слабокислотная $pH \leq 7$; г) ZnCl_2 диссоциирует необратимо, слабый гидролиз по катиону по первой ступени т. к. k_h^I и k_b^{II} отличаются незначительно, среда близкая к нейтральной, $pH \approx 7$.

2. Определите возможные продукты при смешивании растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S . Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза. Определите константы гидролиза солей при их совместном присутствии в растворе.

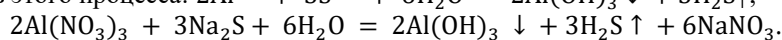
Решение. Как мы уже запомнили, процессу гидролиза предшествует диссоциация сильных электролитов, протекающая необратимо и в одну ступень. В нашем случае: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{NO}_3^-$ и $\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$. Гидролизу подвергается катион алюминия Al^{3+} и сульфид-анион S^{2-} . Уравнения их гидролиза по первой ступени имеют вид: $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$.

В предыдущей задаче мы убедились в том, что если бы эти соли существовали в растворах отдельно, то гидролиз, по всей вероятности, остановился бы на первой ступени. Однако их присутствие в одном сосуде приводит к взаимному усилению гидролиза за счет связывания между собой высвобождающихся ионов H_3O^+ и OH^- в слабый электролит H_2O . Оба протолитических равновесия смещаются вправо, и гидролиз каждой из солей идет до конца:



то же и в случае аниона $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} \uparrow + \text{OH}^-$.

Образование ограниченно растворимых и газообразных продуктов гидролиза делает его фактически необратимым, поэтому суммарное уравнение гидролиза можно записать в ионно-молекулярном и молекулярном виде и указать на необратимость этого процесса: $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$;



Выражения для констант полного гидролиза солей имеют вид: $k_h(\text{Al}^{3+}) = \frac{k_W}{k_b^{III} \cdot k_b^{II} \cdot k_b^I(\text{Al}(\text{OH})_3)}$; $k_h(\text{S}^{2-}) = \frac{k_W}{k_a^{II} \cdot k_a^I(\text{H}_2\text{S})}$.

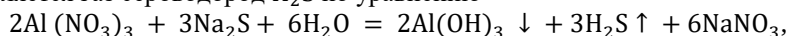
В таблицах для k_a Приложения находим соответствующие значения констант диссоциации по всем ступеням для алюминия гидроксида и сероводорода, они равны: $k_b^I(\text{Al}(\text{OH})_3) = 8,3 \cdot 10^{-9}$; $k_b^{II}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2,1 \cdot 10^{-9}$; $k_b^{III}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,0 \cdot 10^{-9}$; $k_a^I(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $k_a^{II}(\text{H}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-13}$. Подставив найденные значения в уравнения для констант гидролиза, и помня, что $k_W = 1,1 \cdot 10^{-14}$, рассчитаем величины констант гидролиза катиона Al^{3+} и аниона S^{2-} :

$$k_h(\text{Al}^{3+}) = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{(1,0 \cdot 10^{-9}) \cdot (2,1 \cdot 10^{-9}) \cdot (8,3 \cdot 10^{-9})} = 6,31 \cdot 10^{11};$$

$$k_h(\text{S}^{2-}) = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{(2,5 \cdot 10^{-13}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-7})} = 4,40 \cdot 10^5.$$

Высокие значения констант гидролиза свидетельствуют о необратимости этих процессов.

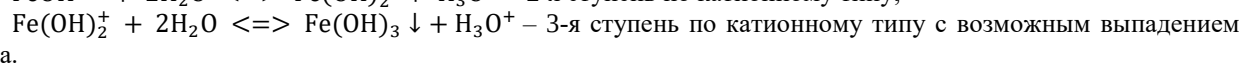
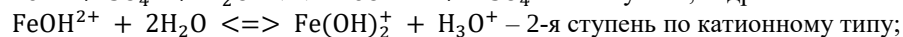
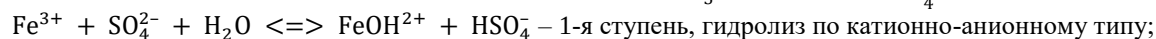
Ответ: при смешивании растворов в результате необратимого и полного гидролиза образуется осадок алюминия гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяется газ сероводород H_2S по уравнению



значения констант гидролиза $k_h(\text{Al}^{3+}) = 6,31 \cdot 10^{11}$; $k_h(\text{S}^{2-}) = 4,40 \cdot 10^5$.

3. Определите глубину гидролиза, рассчитайте степень гидролиза и pH 0,001 М. раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. Вначале по уже разработанной нами схеме составим уравнение необратимой диссоциации и уравнения гидролиза железа (III) сульфата по возможным ступеням: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$;



Чтобы определить, на какой ступени гидролиз прекратится, нужно рассчитать константы гидролиза и сравнить их с константами диссоциации. Выражение для константы гидролиза по 1-й ступени (катионно-анионный тип гидролиза) будет иметь вид: $k_h^I = \frac{a(\text{FeOH}^{2+}) \cdot a(\text{HSO}_4^-)}{a(\text{Fe}^{3+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^{III}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot k_a^{II}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$. Рассчитаем значение первой

константы гидролиза железа (III) сульфата, используя данные таблиц Приложения: $k_b^{III}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,5 \cdot 10^{-12}$; $k_a^{II}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}$ и тогда $k_h^I = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{(1,5 \cdot 10^{-12}) \cdot (1,2 \cdot 10^{-2})} = 0,61$.

Учитывая то, что $k_h^I \gg k_b^{III}(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ и $k_h^I > k_a^{II}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, катион Fe^{3+} и анион SO_4^{2-} будут полностью связаны в гидроксид-катион FeOH^{2+} и гидро-анион HSO_4^- , т. е. гидролиз по первой ступени будет полным.

Гидролиз по второй ступени соответствует выражение для константы гидролиза:

$$k_h^{II} = \frac{a(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^{II}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}. \text{ Из таблицы Приложения находим } k_b^{II}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,8 \cdot 10^{-11}, \text{ тогда}$$

$$k_h^{II} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-11}} = 0,61 \cdot 10^{-3}. \text{ И в данном случае } k_h^{II} \gg k_b^{II}(\text{Fe}(\text{OH})_3), \text{ следовательно, и по второй ступени гидролиз будет полным.}$$

$$\text{Выражению для константы гидролиза по третьей ступени } k_h^{III} = \frac{a(\text{Fe}(\text{OH})_3) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k_W}{k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_3)}$$

при $k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$ соответствует значение $k_h^{III} = \frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 0,23 \cdot 10^{-3}$. И в данном случае $k_h^{III} \gg k_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, следовательно, гидролиз Fe^{3+} будет полным и необратимым. Суммарное ионно-молекулярное уравнение гидролиза будет иметь вид: $\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{HSO}_4^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$, или в молекулярном виде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

Общая константа гидролиза определяется, как и в случае общей константы диссоциации, по формуле:

$$k_h = k_b^I \cdot k_h^{II} \cdot k_h^{III}; k_h = (0,61) \cdot (0,61 \cdot 10^{-3}) \cdot (0,23 \cdot 10^{-3}) = 8,56 \cdot 10^{-4}.$$

Связь между константой гидролиза k_h и степенью гидролиза β установлена законом Оствальда: $k_h = \frac{\beta^2 C_\mu}{1 - \beta}$.

Решим его относительно степени гидролиза: $\beta^2 \cdot 10^{-3} = (8,56 \cdot 10^{-4})(1 - \beta)$ или $\beta^2 + 8,56\beta - 0,856 = 0$, тогда $\beta = 0,1$ или $\beta = 10\%$.

Для расчета pH такого раствора используем уравнение:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pk_a^I(\text{H}_2\text{SO}_4) - \frac{1}{2}pk_b^I(\text{Fe}(\text{OH})_3).$$

Подставим соответствующие значения и произведем расчеты: $pH = 7 - \frac{1}{2}\lg(1,2 \cdot 10^{-2}) + \frac{1}{2}\lg(4,8 \cdot 10^{-11}) = 7 - \frac{1}{2}(-2 + 0,08) + \frac{1}{2}(-11 + 0,68) = 7 + 0,96 - 5,12 = 2,84$.

Ответ: гидролиз полный с образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\beta = 10\%$; $pH = 2,84$.

4. При нагревании раствора гидролизующейся соли его pH увеличился с 10,5 до 11. Рассчитайте, во сколько раз изменилась степень гидролиза и константа гидролиза соли.

Решение. Если среда основная, значит, гидролиз протекает по анионному типу. Составим возможные уравнения диссоциации и гидролиза, упрощая выражения: $\text{MeAn} = \text{Me}^+ + \text{An}^-$ и $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$.

Из уравнения гидролиза следует, что $C_\mu(\text{OH}^-) = C_\mu(\text{HAn})$ и тогда по закону действующих масс для состояния равновесия $k_h = \frac{C_\mu^2(\text{OH}^-)}{C_\mu(\text{An}^-)}$. С другой стороны, используя физический смысл понятия степени гидролиза, можно записать $C_\mu(\text{OH}^-) = \beta \cdot C_\mu(\text{An}^-)$, а из ионного произведения воды следует, что $C_\mu(\text{H}^+) = \frac{k_W}{C_\mu(\text{OH}^-)}$ и тогда $C_\mu(\text{H}^+) = \frac{k_W}{\beta \cdot C_\mu(\text{An}^-)}$. Поскольку k_W и молярная концентрация растворенной соли $C_\mu(\text{An}^-)$ остаются практически неизменными, то справедливо следующее равенство: $\frac{C_{\mu 1}(\text{H}^+)}{C_{\mu 2}(\text{H}^+)} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$.

По условию задачи $C_{\mu 1}(\text{H}^+) = 10^{-10,5}$ и $C_{\mu 2}(\text{H}^+) = 10^{-11}$, тогда $\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{10^{-10,5}}{10^{-11}} = 3,16$. Следовательно, при нагревании степень гидролиза возросла в 3,16 раза.

Согласно закону Оствальда, константа гидролиза прямо пропорциональна квадрату степени гидролиза, т. е. $k_h = \beta^2 C_\mu$, откуда следует $\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)^2 = \frac{k_{h2}}{k_{h1}}$. Решим это равенство относительно $\frac{k_{h2}}{k_{h1}}$ и получим: $\frac{k_{h2}}{k_{h1}} = (3,16)^2 = 9,99 \approx 10$.

Таким образом, при нагревании раствора константа гидролиза возросла в 10 раз.

Ответ: при нагревании раствора степень гидролиза соли увеличилась в 3,16 раза, а константа гидролиза – в 10 раз.

6). Равновесие в буферных системах. Буферная емкость.

1. Вычислите pH 0,2 М. раствора муравьиной кислоты, к 1 л которого добавлено 3,4 г натрия формиата, если степень диссоциации соли равна 93 %, а константа кислотности $k_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Объясните механизм буферного действия такой системы.

Решение. К раствору слабого электролита – муравьиной кислоты HCOOH добавлен сильный электролит – натрия формиат HCOONa . Смесь представляет собой кислотную буферную систему. Образующиеся при её диссоциации формиат-ионы способны гидролизоваться, изменяя pH всей системы. В общей сложности в данной системе одновременно происходят три взаимосвязанных процесса:

- (1) $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$,
- (2) $\text{HCOONa} = \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$,
- (3) $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$.

Полная диссоциация соли по уравнению (2) подавляет диссоциацию кислоты по уравнению (1) и гидролиз HCOO^- по уравнению (3). pH буферной системы в случае кислотного буфера определяется по уравнению:

$pH = pk_a(\text{HCOOH}) - \lg \frac{C_{\mu}(\text{HCOOH})}{C_{\mu}(\text{HCOO}^-)}$. Для расчета pH по этому уравнению следует предварительно рассчитать молярную концентрацию раствора соли и анионов HCOO^- : $C_{\mu}(\text{HCOONa}) = \frac{m(\text{HCOONa})}{M(\text{HCOONa}) \cdot V_{\text{р-ра}}}$; $C_{\mu}(\text{HCOONa}) = \frac{3,4}{67 \cdot 1} = 0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. И тогда $C_{\mu}(\text{HCOO}^-) = \alpha \cdot C_{\mu}(\text{HCOONa}) = (0,93) \cdot (0,05) = 0,046 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Теперь рассчитаем pH раствора буферной системы: $pH = -\lg(1,8 \cdot 10^{-4}) - \lg \frac{0,2}{0,046} = 3,11$.

Механизм буферного действия заключается в том, что при добавлении небольших количеств сильного электролита (кислоты или щелочи) и значительным увеличением концентрации H_3O^+ или OH^- соответственно смещаются равновесия (3) или (1) вправо в связи с образованием более слабого электролита – воды. При этом образуется некоторое избыточное количество муравьиной кислоты (по уравнению 3), либо анионов соли (по уравнению 1), но pH раствора останется на прежнем уровне.

Ответ: $pH = 3,11$.

2. Рассчитайте буферную ёмкость по отношению к HCl и к NaOH раствора, содержащего в 1 л 1 моль аммония хлорида и 2 моль аммония гидроксида.

Решение. Буферная ёмкость системы характеризует способность буфера поддерживать постоянное значение pH при добавлении кислоты или щелочи. Эта способность выражается количеством вещества n кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы понизить (при добавлении кислоты) или повысить (при добавлении щелочи) pH раствора на единицу.

Для основного буфера pH вычисляется по уравнению $pH = 14 - pk_b(\text{NH}_4\text{OH}) + \lg \frac{C_{\mu}(\text{NH}_4\text{OH})}{C_{\mu}(\text{NH}_4\text{Cl})}$. Воспользуемся справочными данными соответствующей таблицы Приложения для определения константы диссоциации аммония гидроксида $k_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, и данными условия задачи $C_{\mu}(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{\mu}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, подставим их в выражение для pH и произведем расчеты:

$$pH = 14 + \lg(1,8 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{2}{1} = 14 - 5 + 0,25 + 0,30 = 9,55.$$

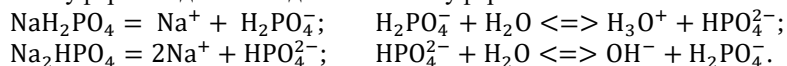
Обозначим буферную ёмкость раствора по отношению к HCl через x моль. Тогда при добавлении x моль HCl к 1 л буферного раствора произойдет реакция $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. При этом концентрация соли увеличится до $C_{\mu}(\text{NH}_4\text{Cl}) = (1 + x) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а концентрация основания уменьшится до $C_{\mu}(\text{NH}_4\text{OH}) = (2 - x) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. И тогда pH раствора должен понизиться на единицу, т. е. $pH = 8,55$. Подставим найденные значения в уравнение для pH и решим его относительно x : $8,55 = 14 + \lg(1,8 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{2-x}{1+x}$; $\lg \frac{2-x}{1+x} = -0,7$; $\frac{2-x}{1+x} = 10^{-0,7} = 0,2$; $2 - x = 0,2(1 + x)$; $x = 1,50$. Таким образом, буферная ёмкость аммиачного буфера по отношению к кислоте HCl равна $1,50 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Обозначим буферную ёмкость раствора по отношению к NaOH через y моль. Тогда при добавлении y моль NaOH к 1 л буферного раствора произойдет реакция $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl}$. При этом концентрация соли уменьшится до $C_{\mu}(\text{NH}_4\text{Cl}) = (1 - y) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а концентрация основания увеличится до $C_{\mu}(\text{NH}_4\text{OH}) = (2 + y) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, и pH раствора увеличится на единицу, т. е. $pH = 10,55$. Подставим найденные значения в уравнение для pH и решим его относительно y : $10,55 = 14 + \lg(1,8 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{2+y}{1-y}$; $\lg \frac{2+y}{1-y} = 1,3$; $\frac{2+y}{1-y} = 10^{1,3} = 19,95$; $2 + y = 19,95(1 - y)$; $y = 0,86$. Следовательно, буферная ёмкость по отношению к щелочи NaOH равна $0,86 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Ответ: ёмкость буферной системы по отношению к кислоте n_{HCl} равна 1,50 моль на 1 л буферного раствора, а по отношению к щелочи n_{NaOH} равна 0,86 моль на 1 л буферного раствора.

3. Вычислите объемы растворов натрия гидрофосфата с концентрацией 0,1 моль/л и натрия дигидрофосфата с концентрацией 0,15 моль/л для приготовления буферного раствора объемом 1 л с pH = 7,0.

Решение. Запишем механизм буферного действия для солевой буферной системы:



Наличие свободных ионов сопряженной пары $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ за счет полной диссоциации солей подавляет гидролиз этих ионов, и итоговое уравнение протолитического равновесия: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$.

Выведем уравнение для pH этой системы в состоянии равновесия: $pH = pk_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{C_{\mu}(\text{HPO}_4^{2-})}{C_{\mu}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$, где $k_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,3 \cdot 10^{-8}$ (см. Приложение). Преобразуем уравнение относительно логарифмической функции и решим его: $\lg \frac{C_{\mu}(\text{HPO}_4^{2-})}{C_{\mu}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = pH - pk_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$; $\lg \frac{C_{\mu}(\text{HPO}_4^{2-})}{C_{\mu}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 7 - (-\lg 6,3 \cdot 10^{-8}) = -0,20$, и, наконец,

$$\frac{C_{\mu}(\text{HPO}_4^{2-})}{C_{\mu}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 10^{-0,2} = 0,631.$$

Обозначим требуемый объем соли – основания Na_2HPO_4 через x (л), тогда объем соли, выполняющей роль кислоты (NaH_2PO_4) в буферной смеси будет равен $1 - x$ (л). количество вещества смешиваемых соединений в приготовленном растворе определятся, соответственно, как $0,1x$ моль и $0,15(1 - x)$ моль. Поскольку эти

количества вещества находятся в одном и том же объеме, отношение концентраций будет соответствовать отношению количеств веществ, и тогда $\frac{c_{\mu}(\text{HPO}_4^{2-})}{c_{\mu}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{0,1x}{0,15(1-x)} = 0,631$.

Решим это уравнение относительно x : $0,195x = 0,095$; $x = 0,49$ л. Таким образом, для приготовления 1 л буферной смеси необходимо смешать 0,49 л 0,1 М. раствора натрия гидрофосфата и 0,51 л 0,15 М. раствора натрия дигидрофосфата.

Ответ: $V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,49$ л; $V_{\text{р-ра}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,51$ л.

1.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ПО ГЛАВЕ I

1.4.1. Задание для закрепления навыков решения задач по темам 1 и 2: «Электрохимические системы и процессы», «Типы электрохимических систем и процессов. Равновесный потенциал электрода и методы его определения. Уравнение Нернста»

1. По приведенным ниже электронно-ионным схемам составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярно-ионном и молекулярном виде: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте химические эквиваленты окислителя и восстановителя в этом процессе.

(Ответ: $M_3(\text{Cu}) = 32,0$ г/моль; $M_3(\text{NO}_3^-) = 20,7$ г/моль)

2. Докажите, можно ли окислить ион Fe^{2+} до иона Fe^{3+} дихромат-ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который при восстановлении в кислотном растворе превращается в ион Cr^{3+} (состояния всех веществ стандартные). Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, рассчитайте разность окислительно-восстановительных потенциалов и изобарно-изотермического потенциала этого процесса.

(Ответ: $\Delta\varphi^0 = 0,559$ В; $\Delta G^0 = -323,612$ кДж)

3. Определите объем 2 н. раствора бромистоводородной кислоты HBr , необходимый для восстановления 0,25 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по реакции: $\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{KBr} + \text{CrBr}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$. (Ответ: $V = 1,75$ л)

4. Марганцевый электрод $\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}$ в растворе его соли имеет потенциал $-1,23$ В при температуре 25°C . Вычислите концентрацию (моль/кг) ионов Mn^{2+} в этом растворе, если коэффициент активности ионов равен 0,683.

(Ответ: $C_m(\text{Mn}^{2+}) = 0,03$ моль/кг)

5. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы при 25°C , если $\varphi_{\text{Ox/Red}} = 0,17$ В и в этой системе содержится 40% окисленной и 60% восстановленной формы. В окислительно-восстановительной реакции принимает участие один электрон.

(Ответ: $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0 = 0,18$ В)

6. Определите число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, если $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0 = 0,188$ В, $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0 = 0,150$ В при температуре 25°C и в этой системе окисленной формы в 10 раз больше, чем восстановленной.

(Ответ: $N_e = 2$)

7. Определите массу аммония оксалата $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, окисленного 0,2 н. раствором калия перманганата KMnO_4 объемом 100 мл в кислотной среде.

(Ответ: $m[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1,24$ г)

8. Определите массу йода и измеренный при нормальных условиях объем оксида азота (II) NO , выделившихся при добавлении 30 мл 0,2 н. раствора калия нитрита KNO_2 к избытку подкисленного раствора калия йодида KI .

(Ответ: $m(\text{I}_2) = 0,3807$ г; $V_0(\text{NO}) = 0,1362$ л)

9. Составьте уравнение реакции взаимодействия гидрида мышьяка (III) AsH_3 (арсина) с концентрированной азотной кислотой HNO_3 , считая окисление восстановителя и восстановление окислителя предельно полными. Рассчитайте константу равновесия этой системы при стандартных условиях.

(Ответ: $K_{\text{равн}} = 1,541 \cdot 10^{79}$)

10. Потенциал свинцового электрода в 0,01 М. растворе свинца (II) нитрата равен $-0,469$ В при температуре 298 К. Вычислите стандартный потенциал этого электрода, если средний коэффициент активности ионов в электролите равен 0,69.

(Ответ: $\varphi_{\text{Pb/Pb}^{2+}}^0 = -0,405$ В)

1.4.2. Задание для закрепления навыков решения задач по темам 3 и 4: «Электрохимия электролитов: свойства растворов, расплавов, твердых электролитов. Основы ТЭД, её приложения. Гомогенные и гетерогенные равновесия в растворах электролитов», «Протолитические равновесия в водных растворах электролитов. Поведение электролитов под действием электрического тока»

1. Определите степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,01 н. растворе, если в 1 мл этого раствора содержится $6,82 \cdot 10^{18}$ растворенных частиц. (Ответ: $\alpha = 13,3\%$)

2. Раствор приготовлен смешиванием 10 мл 0,1 М. натрия гидроксида и 5 мл 0,05 М. уксусной кислоты. Определите pH полученного раствора. Объясните, возможно ли образование сопряженной пары в данном растворе. (Ответ: $pH = 12,7$)

3. Рассчитайте, какой из перечисленных ниже электролитов имеет максимальную, а какой – минимальную степень диссоциации при условии, что каждый из них находится в растворе с концентрацией 0,1 моль/л: синильная кислота; карболовая кислота (фенол); анилин; гидроксиламин. Составьте для них уравнения протолитических равновесий и укажите сопряженные пары.

(Ответ: анилин ($\alpha = 0,66 \cdot 10^{-1}$), гидразин ($\alpha = 0,3 \cdot 10^{-5}$))

4. К 10 мл 0,1 н. раствора иодноватистой кислоты со степенью диссоциации 0,1 % добавили 1 мл 0,01 н. раствора иодноватой кислоты. Объясните направление смещения равновесия слабого электролита. Рассчитайте изменение его степени диссоциации.

(Ответ: $\alpha = 0,05\%$, уменьшилась в 2 раза; равновесие сместилось влево)

5. К раствору, содержащему 5,35 г аммония хлорида NH_4Cl добавили 40 мл раствора натрия гидроксида NaOH с концентрацией 0,5 моль/л. Объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 0,5 л. Вычислите pH конечного раствора. (Ответ: $\text{pH} = 8,65$)

6. Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей Na_3PO_4 , CuSO_4 , Cr_2S_3 по всем возможным ступеням. Укажите реакцию среды полученных растворов. Напишите выражения и рассчитайте значения констант гидролиза этих соединений. Сделайте выводы о глубине протекания гидролиза.

(Ответ: Na_3PO_4 ($k_{h1} = 0,02$; $k_{h2} = 0,16 \cdot 10^{-6}$; $k_{h3} = 0,13 \cdot 10^{-11} < k_{a1}$, гидролиз завершается на 2-й ступени); CuSO_4 ($k_{h1} = 0,3 \cdot 10^{-7}$; $k_{h2} = 0,2 \cdot 10^{-9} < k_{a1}$; гидролиз завершается на первой ступени);

Cr_2S_3 ($k_{h1} = 0,8 \cdot 10^9$; $k_{h2} = 0,8 \cdot 10^2$; $k_{h3} = 0,3 \cdot 10^{-5} > k_{a1}$; полный гидролиз)

7. Определите степень гидролиза и pH 0,005 н. раствора калия цианида KCN , если константа кислотности цианистой кислоты $k_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$. (Ответ: $\beta = 0,066$; $\text{pH} = 8,0$)

8. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1 н. раствора соли аммония гипохлорида NH_4ClO , зная, что константа кислотности хлорноватистой кислоты $k_a(\text{HClO}) = 3,0 \cdot 10^{-8}$, а константа основности аммония гидроксида $k_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. (Ответ: $K_h = 1,85 \cdot 10^{-2}$; $\alpha = 13,6\%$; $\text{pH} = 14,39$).

9. Вычислите pH и буферную ёмкость по отношению к HCl раствора, полученного при смешивании 1,2 л 0,2 М. раствора уксусной кислоты и 0,6 л 0,3 М. раствора натрия ацетата. (Ответ: $\text{pH} = 4,63$; $\beta = 0,15$ моль/л)

10. Рассчитайте молярное соотношение компонентов ацетатной буферной системы в растворе с концентрацией гидроксид-ионов, равной $1,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. (Ответ: $C_\mu(\text{COONa})/C_\mu(\text{COOH}) = 2,51$)

11. В 500 мл раствора с $\text{pH} = 4,0$ находится 5 ммоль одноосновной кислоты и 7 ммоль её калиевой соли. Вычислите силовой показатель кислоты. (Ответ: $\text{p}K_a = 1,4 \cdot 10^{-4}$)

12. Рассчитайте силовую константу основности раствора, содержащего 0,02 моля KOH в 2 л воды.

(Ответ: $\text{p}K_b = 2,08$)

13. Растворимость ортофосфата серебра в воде при 20°C равна 0,0065 г/л. Определите константу растворимости этой соли при заданных условиях. (Ответ: $K_s = 1,56 \cdot 10^{-18}$)

14. В лабораторной биохимической практике часто используют фосфатный буфер с $\text{pH} = 7,0$. Определите, в каком соотношении нужно взять компоненты фосфатного буфера (гидро- и дигидрофосфат калия) для приготовления некоторого объема данного буфера. (Ответ: $C_\mu(\text{K}_2\text{HPO}_4)/C_\mu(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1,613$)

15. Определите, выпадет ли осадок магния оксалата MgC_2O_4 , если к 0,1 л 0,01 М. раствора магния нитрата $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ прибавлено 0,4 л 0,001 н. раствора натрия оксалата $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

(Ответ: осадок не выпадет, т. к. $\text{ПК}(\text{MgC}_2\text{O}_4) < K_s(\text{MgC}_2\text{O}_4)$)

1.5. ЗАДАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО ГЛАВЕ I

Тема: Основы кондуктометрического анализа. Исследование свойств электролитов.

1.5.1. Лабораторная работа № 1.

Измерение электрической проводимости растворов. Определение постоянной сосуда (кондуктометрической ячейки Аррениуса).

1. Цель работы:

- изучить устройство и порядок работы кондуктометра КЭЛ-1М2;
- определить постоянную сосуда (ячейки кондуктометра).

2. Теоретическое обоснование:

Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении электрической проводимости растворов. Прохождение электрического тока через проводник 2-го рода (раствор электролита) обеспечивается заряженными частицами – ионами и связано с преодолением сопротивления сталкивающимися с ними молекулами растворителя. Поэтому **общая электрическая проводимость** раствора обратно пропорциональна омическому сопротивлению этого раствора:

$$L = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1} \text{ или См).} \quad (1)$$

В свою очередь, по закону Ома сопротивление электролита зависит от количества заряженных частиц в растворе, т. е. от концентрации и от конструкции ячейки:

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (2)$$

где ρ – удельное сопротивление,

ℓ – расстояние между электродами,

S – площадь поверхности электродов.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита κ – величина, обратная удельному сопротивлению раствора, следовательно:

$$\kappa = 1/\rho = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S} = L\phi, \text{ или } \phi = \kappa/L \quad (3)$$

где ϕ – постоянная сосуда, в котором измеряется электрическая проводимость: $\phi = \ell/S$, т. к. для конкретной ячейки при неизменности её строения и расстояния между электродами отношение ℓ/S есть величина постоянная. Что касается физического смысла, то κ – это количество электричества, которое проходит в единицу времени через единицу поперечного сечения проводника при напряженности электрического поля, равной 1 В/см. Единица измерения удельной электрической проводимости – 1/Ом·м или См/м.

3. Приборы, оборудование, посуда, реактивы:

- Кондуктометр КЭЛ-1М2 – прибор для измерения электропроводности;
- ячейка Аррениуса с электродами – первичный преобразователь скорости движения ионов в электролите в электрическое сопротивление прохождению тока через раствор;
- термометр ртутный на 100 °С;
- аналитические весы с разновесами;
- мерные колбы на 50 или 100 мл;
- реактивы: калия хлорид; вода дистиллированная.

4. Установка для измерения электропроводности раствора, его подготовка к работе и порядок измерений.

Кондуктометр КЭЛ-1М2 позволяет измерять электропроводность от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^2$ См/м. Диапазон измерения электрической проводимости разбит на восемь основных поддиапазонов. Передняя панель кондуктометра КЭЛ-1М2 представлена на рис. 1.5.1.

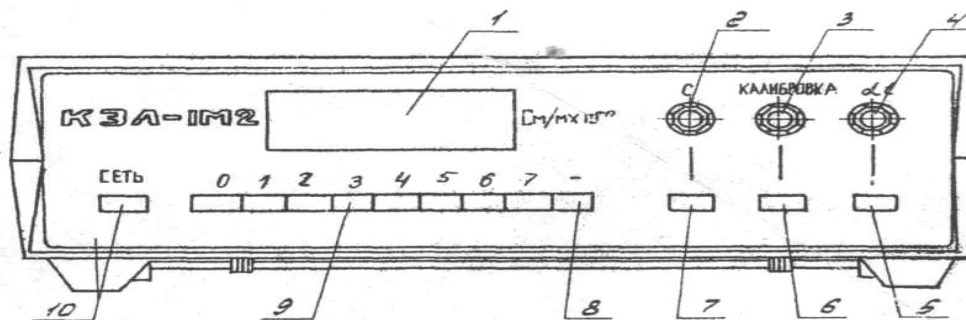


Рис. 1.5.1. Передняя панель кондуктометра КЭЛ-1М2:

- 1 – цифровое табло; 2 – ручка корректировки «Постоянной» первичного преобразователя «С»; 3 – ручка «Калибровка»; 4 – ручка «ат»; 5 – кнопка «ат»; 6 – кнопка «Калибровка»; 7 – кнопка «С»; 8 – кнопка «Включения поддиапазона»; 9 – переключатель поддиапазонов; 10 – кнопка «Сеть».

5. Подготовка прибора к работе:

- 1) Нажать кнопку 10 «Сеть», при этом должно высветиться цифровое табло.
- 2) Нажать кнопку 7 «С», нажать кнопку «0» переключателя поддиапазонов 9 и с помощью ручки 2 первичного преобразователя «С» установить на приборе интервал 1000 ± 2 . Отключить кнопку 7 «С».
- 3) Нажать кнопку 1 переключателя 9, затем нажать кнопку 6 «Калибровка», нажать кнопку одного из поддиапазонов измерения 9 и с помощью ручки 3 «Калибровка» установить показания прибора на величину $80 \pm 0,2$ См/м. Аналогично проверить работоспособность прибора на всех поддиапазонах.

6. Измерение электропроводности проводится в следующем порядке:

- 1) Нажать кнопку 10 «Сеть», при этом должно высветиться цифровое табло
- 2) Нажать кнопку 7 «С», затем при нажатии кнопки «0» переключателя 9 и с помощью ручки 2 преобразователя «С» установить на приборе 1000 ± 2 . Отключить кнопку 7 «С».
- 3) Промыть первичный преобразователь (сосуд с электродами) и погрузить его в исследуемый раствор. Раствор должен покрыть электроды и дойти до середины верхнего отростка.
- 4) Нажать кнопку «1» переключателя поддиапазонов 9. Нажать кнопку 6 «Калибровка» и с помощью ручки 3 «Калибровка» установить показания прибора на величину $80 \pm 0,2$ См/м.
- 5) Выключить кнопку 6 «Калибровка». Если показания прибора $(10 \pm 0,2) \cdot 10^n$ См/м, то необходимо последовательно нажимать на кнопки переключателя поддиапазонов «2», «3» и т. д. до тех пор пока показания прибора не будут больше 10 единиц. После этого необходимо провести калибровку и снять показания величины электропроводности.

Задание 1. Определить постоянную сосуда (ячейки кондуктометра).

Постоянная сосуда (ячейки кондуктометра) определяется путем измерения при комнатной температуре общей электропроводности L стандартного раствора калия хлорида и с использованием табличных данных удельной электропроводности κ этого же стандартного раствора KCl (табл. 1) рассчитывается постоянная сосуда по формуле 3 подпункта 2 подраздела 1.5.1.

Порядок выполнения работы:

- 1) Приготовить стандартный раствор KCl заданной концентрации (0,01 М.).
- 2) Промыть ячейку кондуктометра и погрузить её в раствор KCl. Раствор должен покрыть электроды и дойти до середины верхнего отростка.
- 3) Измерить общую электропроводность (L) раствора с помощью кондуктометра КЭЛ–1М2, как указано в подпункте 4 подраздела 1.5.1.
- 4) Измерить температуру в стандартном растворе и вычислить постоянную сосуда по уравнению:
 $\phi = \kappa_{\text{табл}} / L$, используя данные таблицы 1.5.1.

Таблица 1.5.1

Значения удельной электрической проводимости 0,01 М. раствора KCl при различных температурах

t , °C	κ , См · м ⁻¹	t , °C	κ , См · м ⁻¹
16	0.1173	21	0.1305
17	0.1199	22	0.1332
18	0.12225	23	0.1359
19	0.1251	24	0.1386
20	0.1276	25	0.1411

Задание 2. Контрольные вопросы для закрепления навыков работы:

1. Объясните, что понимается под постоянной сосуда (ячейки кондуктометра) и как она определяется.
2. Раскройте цель покрытия платиновой чернью поверхности электродов в ячейке кондуктометра.
3. Как вы считаете, почему необходимо применять переменный ток звуковой частоты при измерении электрической проводимости электролитов.
4. Объясните, чем обусловлена электрическая проводимость воды (дистиллированной и обычной водопроводной).

1.5.2. Лабораторная работа № 2.

Определение зависимости электрической проводимости от концентрации раствора слабого электролита.

1. Цель работы:

- а) установить зависимость удельной и эквивалентной электрической проводимости раствора слабого электролита от концентрации раствора;
- б) рассчитать степень и константу диссоциации слабого электролита по экспериментальным данным.

2. Теоретическое обоснование:

При описании электропроводности слабых электролитов учитывается лишь та часть молекул электролита, которая диссоциирована на ионы. **Эквивалентная электрическая проводимость λ** представляет собой электрическую проводимость объема электролита, содержащего один моль эквивалентов растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Другими словами, **эквивалентная электропроводность** показывает удельную электрическую проводимость единицы нормальной концентрации (молярной концентрации эквивалентов) раствора электролита, поэтому:

$$\lambda = \kappa / C_N \text{ (См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль или См} \cdot \text{л}^2/\text{моль}), \quad (1)$$

где κ – удельная электрическая проводимость раствора,

C_N – молярная концентрация эквивалентов электролита, моль-экв/л или моль/л.

Если известны молярные концентрации эквивалентов заряженных частиц в растворе, то эквивалентную электрическую проводимость можно рассчитать по формулам:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_N(\text{Cat}) \cdot Z(\text{Cat}) \cdot N(\text{Cat})} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{\kappa}{C_N(\text{An}) \cdot Z(\text{An}) \cdot N(\text{An})}, \quad (2)$$

где $C_N(\text{Cat})$ и $C_N(\text{An})$ – молярные концентрации эквивалентов катионов и анионов в электролите; $Z(\text{Cat})$ и $Z(\text{An})$ – заряды соответствующих ионов; $N(\text{Cat})$ и $N(\text{An})$ – количество соответствующих ионов в формуле вещества электролита.

Эквивалентная электрическая проводимость, также как и удельная электрическая проводимость, сложно зависит от концентрации раствора. В очень разбавленных растворах при $C_N \rightarrow 0$ удельная электропроводность κ стремится к своему минимальному значению – электропроводности чистой воды: $\kappa \rightarrow \kappa_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ См/м. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации выражается **законом Кольрауша для слабых электролитов**

$$\lg \lambda = \lambda^\infty - \frac{1}{2} \lg C_N, \quad (3)$$

Эквивалентная электрическая проводимость λ при $C_N \rightarrow 0$ стремится к своему **максимальному значению эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении (λ^∞)**, называемой **предельной электропроводностью**. Эта величина постоянна для каждого конкретного вида ионов и не зависит от концентрации вследствие отсутствия ион-ионного взаимодействия в бесконечно разбавленном растворе.

Согласно закону Кольрауша, **эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита**: $\lambda^\infty = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$,

где λ_+^0 и λ_-^0 – **предельные подвижности ионов** (табл. 1.5.2, 1.5.3).

Таблица 1.5.2

Значения предельных подвижностей некоторых ионов в воде при различных температурах

Ион	λ_+^0 и λ_-^0 (См·м ² /кмоль)				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
Li ⁺	1,94	3,28	3,87	5,80	11,50
Na ⁺	2,65	4,28	5,01	7,37	14,50
K ⁺	4,07	6,39	7,35	10,35	19,50
½Ca ²⁺	3,08	5,10	5,95	-	18,70
½Ba ²⁺	3,36	5,43	6,36	-	20,0
½Fe ²⁺	2,80	4,45	3,35	-	-
NH ₄ ⁺	4,03	6,40	7,37	-	18,43
F ⁻	-	4,73	6,54	-	-
Cl ⁻	4,10	6,60	7,64	10,89	21,20
Br ⁻	4,26	6,80	7,80	11,07	-
I ⁻	4,14	6,65	7,68	10,86	-
CH ₃ COO ⁻	2,01	3,50	4,09	-	-

Таблица 1.5.3

Значения аномальных подвижностей ионов гидроксония и гидроксила

Ион	λ_+^0 и λ_-^0 (См·м ² /кмоль)				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H ₃ O ⁺	22,5	31,5	35,0	44,1	63,0
OH ⁻	10,5	17,1	19,8	-	45,0

Отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к эквивалентной электропроводности этого электролита при бесконечном разбавлении равно **степени электролитической диссоциации α** этого электролита:

$$\alpha = \lambda / \lambda^\infty. \quad (5)$$

Константа диссоциации слабого электролита в соответствии с законом разбавления Оствальда рассчитывается по уравнениям:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_N}{1 - \alpha} \quad \text{или} \quad K_d = \frac{\lambda^2 C_N}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)}. \quad (6)$$

3. Приборы, оборудование, посуда, реактивы:

а) Кондуктометр КЭЛ-1М2 – прибор для измерения электропроводности;

- б) ячейка Аррениуса с электродами – первичный преобразователь скорости движения ионов в электролите в электрическое сопротивление прохождению тока через раствор;
- в) термометр ртутный на 100 °С;
- г) аналитические весы с разновесами;
- д) мерные колбы на 50 или 100 мл;
- е) реактивы: калия хлорид; уксусная кислота или иной слабый электролит; вода дистиллированная.

Задание 1. Приготовить растворы слабых электролитов различной концентрации и определить их общую электрическую проводимость.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовить растворы двух исследуемых слабых электролитов, молярная концентрация эквивалентов которых указывается преподавателем.
2. Путем разбавления исходных растворов приготовить по 5–6 растворов более низкой концентрации.
3. Определить константу ячейки и электрическую проводимость воды с помощью кондуктометра КЭЛ–1М2 (см. выше подраздел 1.5.1. Лабораторную работу № 1). Значение электрической проводимости воды учитывается при определении электрической проводимости электролита: $\kappa_{\text{электролита}} = \kappa_{\text{раств}} - \kappa_{\text{воды}}$
4. Измерить электрическую проводимость (L) приготовленных растворов с использованием кондуктометра КЭЛ–1М2. Для этого в промытый сосуд налить 100 мл одного из приготовленных ранее растворов (начинать необходимо с раствора с наименьшей концентрацией) и измерить его электрическую проводимость.
5. По такому же принципу измерить электрическую проводимость всех исследуемых растворов различной концентрации. Опытные данные занести в таблицу 1.5.4.

Задание 2. Рассчитать эквивалентную электропроводность и степень электролитической диссоциации слабых электролитов при различных концентрациях и на основании полученных данных сделать выводы о влиянии концентрации слабых электролитов на их степень диссоциации и электрическую проводимость.

Порядок выполнения работы:

1. Для каждого раствора по измеренной величине общей электропроводности (L) рассчитать значение удельной электрической проводимости (κ) по формуле $\kappa = L\varphi$ (См/м). Необходимо учесть, что при низких концентрациях раствора при определении удельной электропроводности электролита необходимо вводить поправку на электропроводность воды (см. подпункт 3 подраздела 1.5.2).
2. Для всех растворов рассчитать эквивалентную электрическую проводимость по уравнению (1) подпункта 2 подраздела 1.5.2.
3. Вычислить степень электролитической диссоциации растворов для каждой концентрации по уравнению (5) подпункта 2 подраздела 1.5.2, используя данные таблиц 2 и 3 о подвижностях ионов для расчета предельной подвижности ионов слабого электролита λ^{∞} .
4. Рассчитать константу электролитической диссоциации слабых электролитов для каждой концентрации по уравнению (6) подпункта 2 подраздела 1.5.2. Затем рассчитать средние значения K_d для обоих электролитов.
5. Все расчетные данные занести в таблицу 1.5.4.
6. Построить графики зависимости удельной электрической проводимости и эквивалентной электрической проводимости растворов слабых электролитов и степени их электролитической диссоциации от концентрации.
7. Сделать выводы о влиянии концентрации слабого электролита на его свойства; по полученным данным провести сравнительный анализ двух слабых электролитов.

Задание 3. Ответить на контрольные вопросы для закрепления навыков работы:

1. Объясните, что понимается под удельной электрической проводимостью. Укажите размерность этой величины.
2. Проанализируйте порядок изменения удельной электрической проводимости слабого электролита с увеличением концентрации раствора.
3. Объясните, почему необходимо учитывать электропроводность воды в случае сильно разбавленных растворов электролитов.
4. Изобразите график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации раствора слабого электролита.
5. Дайте определение эквивалентной электрической проводимости раствора электролита. Укажите размерность этой величины.
6. Проанализируйте порядок изменения эквивалентной электрической проводимости электролита с разбавлением раствора. Объясните, что является причиной этого изменения.
7. Расскажите, как теоретически можно рассчитать эквивалентную электрическую проводимость бесконечно разбавленного раствора электролита.
8. Покажите как можно определить степень и константу диссоциации слабого электролита.
- 9.

Таблица 1.5.4

Экспериментальные и расчетные значения показателей для слабых электролитов						
Номер эл-та, его формула	Измеренные и расчетные показатели свойств электролитов					
	C_N (моль/л)	L (См)	κ (См/м)	λ (См·м ² /кмоль)	α , %	K_d
№ 1. HAn	0,010					
	0,025					
	0,050					
	0,075					
	0,100					
№ 2. BOH	0,010					
	0,025					
	0,050					
	0,075					
	0,100					

Тема: Исследование свойств растворов сильных и слабых электролитов.

1.5.3. Лабораторная работа № 3.

Определение предельной электрической проводимости раствора сильного электролита и коэффициентов в уравнении Кольрауша для сильного электролита.

1. Цель работы:

- установить зависимость удельной и эквивалентной электрической проводимости раствора сильного электролита от концентрации;
- определить эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении λ^∞ , а также найти значения коэффициентов электрической проводимости растворов сильных электролитов.

2. Теоретическое обоснование:

Эквивалентная электрическая проводимость λ показывает удельную электрическую проводимость единицы нормальной концентрации (молярной концентрации эквивалентов) раствора электролита:

$$\lambda = \kappa / C_N \text{ (См·м}^2\text{/кмоль или См·л}^2\text{/моль)}, \quad (1)$$

где κ – удельная электрическая проводимость раствора, C_N – молярная концентрация эквивалентов электролита, моль-экв/л или моль/л. Как видно из этого уравнения, с ростом концентрации электролита его эквивалентная электропроводность уменьшается.

Эмпирическая зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации для растворов сильных электролитов выражается уравнением Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^\infty - b\sqrt{C_N}, \quad (2)$$

где b – коэффициент, зависящий от природы растворителя и температуры и не зависящий от концентрации раствора.

При бесконечном разведении сильного электролита, когда его предельная электрическая проводимость зависит только от подвижности ионов ($\lambda^\infty = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$) и не зависит от концентрации вследствие отсутствия ион-ионного взаимодействия, уравнение Кольрауша принимает иной вид: $\lambda = a(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$,

где a – коэффициент, также зависящий от природы растворяемого вещества и температуры.

$$\text{Связь между коэффициентами } a \text{ и } b \text{ выражается зависимостью } b = 0,0163(a - 0,0174). \quad (4)$$

И, например, для сильных кислот $a = 0,0164$, для щелочей $a = 0,019$ и для солей $a = 0,022$.

Коэффициент электрической проводимости сильных электролитов (или их кажущаяся степень диссоциации) определяется уравнением $f_\lambda = \lambda / \lambda^\infty$.

3. Приборы, оборудование, посуда, реактивы:

- Кондуктометр КЭЛ-1М2 – прибор для измерения электрической проводимости;
- ячейка Аррениуса с электродами – первичный преобразователь скорости движения ионов в электролите в электрическое сопротивление прохождению тока через раствор;
- термометр ртутный на 100 °С;
- аналитические весы с разновесами;
- мерные колбы на 50 или 100 мл;
- реактивы: соль натрия хлорида; кристаллогидрат натрия гидроксида или иного сильного электролита; вода дистиллированная.

Задание 1. Исследовать зависимость удельной и эквивалентной электрической проводимости раствора сильного электролита от концентрации.

Порядок выполнения работы:

- Приготовить растворы двух исследуемых сильных электролитов, молярная концентрация эквивалентов которых указывается преподавателем.
- Путем разбавления исходных растворов приготовить по 5–6 растворов более низкой концентрации объемом по 100 мл каждый.

3. Определить константу ячейки и электрическую проводимость воды с помощью кондуктометра КЭЛ–1М2 (см. выше подраздел 1.5.1. Лабораторную работу № 1). Значение электрической проводимости воды учитывается при определении электрической проводимости сильного электролита при низкой концентрации: $\kappa_{эл-та} = \kappa_{р-тв} - \kappa_{воды}$

4. Измерить общую электрическую проводимость (L) приготовленных растворов с использованием кондуктометра КЭЛ–1М2. Для этого в промытый сосуд налить 100 мл одного из приготовленных ранее растворов (начинать необходимо с раствора с наименьшей концентрацией) и измерить его электрическую проводимость.

5. По такому же принципу измерить электрическую проводимость всех исследуемых растворов различной концентрации. Опытные данные занести в таблицу 1.5.5.

Таблица 1.5.5

Экспериментальные и расчетные значения электрических показателей для сильных электролитов								
Номер эл-та, его формула	C_N (моль/л)	L (См)	κ (См/м)	λ (См·м ² /кмоль)	λ^∞ (См·м ² /кмоль)	f_λ	a	b
№ 1. MeAn	0,010							
	0,025							
	0,050							
	0,075							
	0,100							
№ 2. Me(OH)	0,010							
	0,025							
	0,050							
	0,075							
	0,100							

Задание 2. Рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость растворов сильных электролитов при различных концентрациях, а также величину предельной эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении, и на основании полученных данных сделать выводы о влиянии концентрации электролитов на их свойства.

Порядок выполнения работы:

1. Для каждого раствора по измеренной величине общей электропроводности (L) рассчитать значение удельной электрической проводимости (κ) по формуле $\kappa = L\varphi$ (См/м). Необходимо учесть, что при низких концентрациях раствора при определении удельной электропроводности электролита необходимо вводить поправку на электропроводность воды (см. подпункт 3 подраздела 1.5.2).

2. Для всех растворов рассчитать эквивалентную электрическую проводимость по уравнению (1) подпункта 2 подраздела 1.5.2.

3. Вычислить предельную электрическую проводимость сильного электролита при бесконечном разведении λ^∞ , используя данные таблиц 1.5.2 и 1.5.3 подраздела 1.5.2 о предельной подвижностях ионов сильных электролитов λ_+^0 и λ_-^0 .

4. Вычислить коэффициент электрической проводимости растворов f_λ для каждой концентрации по уравнению (5) подпункта 2 подраздела 1.5.3.

5. Рассчитать коэффициенты a и b уравнений Кольрауша (2) и (3) подпункта 2 подраздела 1.5.3 для сильных электролитов для каждой концентрации. Затем рассчитать средние значения a и b для обоих электролитов.

6. Все расчетные данные занести в таблицу 1.5.5.

7. Построить графики зависимости удельной электрической проводимости сильных электролитов от концентрации растворов в координатах $\kappa = F(C_N)$.

8. Построить графики зависимости эквивалентной электрической проводимости сильных электролитов от концентрации растворов в координатах $\lambda = f(\sqrt{C_N})$.

9. Экстраполируя полученную прямую до пересечения с осью ординат, найти электрическую проводимость при бесконечном разведении λ^∞ . Сравнить расчетные значения предельной электрической проводимости с экспериментально полученными значениями.

10. Сделать выводы о влиянии концентрации сильного электролита на его свойства; по полученным данным провести сравнительный анализ двух сильных электролитов.

Задание 3. Ответить на контрольные вопросы для закрепления навыков работы:

1. Объясните, как изменяется эквивалентная электрическая проводимость сильного электролита с увеличением концентрации раствора.

2. Обоснуйте, при какой концентрации раствор сильного электролита будет обладать максимальной эквивалентной электрической проводимостью.

3. Изобразите схематично на одном графике зависимость эквивалентной электрической проводимости сильного и слабого электролитов одного класса веществ от концентрации растворов. Поясните, какие закономерности можно из них выявить.

4. Вспомните, какие ионы и почему обладают максимальной подвижностью.

5. Расскажите, как можно определить коэффициент электрической проводимости сильного электролита.
6. Раскройте суть электрофоретического и релаксационного эффектов поведения ионов при прохождении электрического тока через раствор сильного электролита.
7. Поясните, как можно графически определить эквивалентную электрическую проводимость бесконечно разбавленного раствора сильного электролита.

1.5.4. Лабораторная работа № 4.

Определение предельной эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита.

1. Цель работы: определить предельную эквивалентную электрическую проводимость растворов слабых электролитов (уксусной кислоты и аммония гидроксида) при бесконечном разбавлении (λ^∞).

2. Теоретическое обоснование.

Для определения предельной эквивалентной электрической проводимости раствора слабого электролита используют значения предельных электропроводностей сильных электролитов с аналогичными ионами, опираясь на закон Кольрауша (закон независимого движения ионов), который, например: а) для раствора уксусной кислоты записывается в виде: $\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty + \lambda_{\text{HCl}}^\infty - \lambda_{\text{NaCl}}^\infty$; (1)

б) для раствора аммония гидроксида $\lambda_{\text{NH}_4\text{OH}}^\infty = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0 = \lambda_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\infty + \lambda_{\text{NaOH}}^\infty - \lambda_{\text{NaCl}}^\infty$. (2)

Как следует из приведенных уравнений, для определения предельной электропроводности раствора слабого электролита необходимо измерить электрическую проводимость трех сильных электролитов, содержащих аналогичные ионы. Так, для определения $\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty$ необходимо измерить общую электропроводность и затем рассчитать предельные электропроводности растворов соляной кислоты и солей натрия хлорида и натрия ацетата аналогичной концентрации. А для определения $\lambda_{\text{NH}_4\text{OH}}^\infty$ необходимо измерить общую электропроводность и затем рассчитать предельные электропроводности растворов одинаковой концентрации натрия гидроксида и солей аммония хлорида и натрия хлорида.

3. Приборы, оборудование, посуда, реактивы:

- а) Кондуктометр КЭЛ-1М2 – прибор для измерения электрической проводимости;
- б) ячейка Аррениуса с электродами – первичный преобразователь скорости движения ионов в электролите в электрическое сопротивление прохождению тока через раствор;
- в) термометр ртутный на 100 °С;
- г) аналитические весы с разновесами;
- д) мерные колбы на 50 или 100 мл;
- е) реактивы: кристаллогидраты натрия хлорида, аммония хлорида, натрия ацетата, натрия гидроксида; раствор соляной кислоты; вода дистиллированная.

Задание 1. Исследовать зависимость удельной и эквивалентной электрической проводимости растворов сильных электролитов от концентрации.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовить пять растворов сильных электролитов (NaCl, NH₄Cl, CH₃COONa, NaOH, HCl), молярная концентрация эквивалентов которых одинакова и равна 0,1 моль/л.
2. Путем разбавления исходных растворов приготовить по 5-6 растворов объемом более низкой концентрации по 100 мл каждый в интервале 0,1 – 0,01 моль/л.
3. Определить константу ячейки и удельную электрическую проводимость воды с помощью кондуктометра КЭЛ-1М2 (см. выше подраздел 1.5.1. Лабораторную работу №1). Значение электрической проводимости воды учитывается при определении электрической проводимости сильного электролита при низкой концентрации: $\kappa_{\text{эл.}} = \kappa_{\text{р-тв}} - \kappa_{\text{воды}}$
4. Измерить общую электрическую проводимость (L) приготовленных растворов с помощью кондуктометра КЭЛ-1М2, начиная с растворов с самой низкой концентрацией.
5. По такому же принципу измерить электрическую проводимость всех исследуемых растворов различной концентрации. Опытные данные занести в таблицу 1.5.6.

Задание 2. Рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость растворов сильных электролитов при различных концентрациях, а также величины их предельной эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. На основании полученных данных определить λ^∞ слабых электролитов.

Порядок выполнения работы:

1. Для каждого раствора по измеренной величине общей электропроводности (L) рассчитать значение удельной электрической проводимости (κ) по формуле $\kappa = L \cdot \varphi$ (См/м). Необходимо учесть, что при низких концентрациях раствора при определении удельной электропроводности электролита необходимо вводить поправку на электропроводность воды (см. подпункт 3 подраздела 1.5.2).
2. Для всех растворов рассчитать эквивалентную электрическую проводимость по уравнению (1) подпункта 2 подраздела 1.5.2.

3. Вычислить предельную электрическую проводимость сильных электролитов при бесконечном разведении λ^∞ , используя данные таблиц 1.5.2 и 1.5.3 подраздела 1.5.2 о предельной подвижностях ионов сильных электролитов λ_+^0 и λ_-^0 .

4. Все расчетные данные занести в таблицу 1.5.6.

5. Построить графики зависимости эквивалентной электрической проводимости всех сильных электролитов от концентрации растворов в координатах $\lambda = f(\sqrt{C_N})$.

6. Экстраполяцией прямой в координатах $\lambda - \sqrt{C_N}$ к $C_N = 0$, найти электрическую проводимость при бесконечном разведении λ^∞ сильных электролитов (NaCl, NH_4Cl , CH_3COONa , NaOH, HCl). Сравнить расчетные значения предельной электрической проводимости с экспериментально полученными значениями.

7. На основании полученных экспериментальных и расчетных значений λ^∞ сильных электролитов рассчитать λ^∞ слабых электролитов, используя уравнения (1) и (2) подпункта 2 подраздела 1.5.4.

8. Полученные значения свести в таблицу 1.5.7.

9. Сделать выводы о достоверности использования эксперимента для определения электрических свойств растворов слабых электролитов.

Таблица 1.5.6

Экспериментальные и расчетные значения показателей растворов сильных электролитов

Номер эл-та, его формула	C_N (моль/л)	L (См)	κ (См/м)	λ (См·м ² /кмоль)	λ^∞ (См·м ² /кмоль)
№ 1. CH_3COONa	0,010				
	0,025				
	0,050				
	0,075				
	0,100				
№ 2. HCl	0,010				
	0,025				
	0,050				
	0,075				
	0,100				
№ 3. NaCl	0,010				
	0,025				
	0,050				
	0,075				
	0,100				
№ 4. NH_4Cl	0,010				
	0,025				
	0,050				
	0,075				
	0,100				
№ 5. NaOH	0,010				
	0,025				
	0,050				
	0,075				
	0,100				

Таблица 1.5.7

Определение λ^∞ растворов слабых электролитов по значениям λ^∞ сильных электролитов

Электролит сильный	λ^∞ расч. (См·м ² /кмоль)	λ^∞ эксп. (См·м ² /кмоль)	Электролит слабый	λ^∞ по расч. (См·м ² /кмоль)	λ^∞ по эксп. (См·м ² /кмоль)
CH_3COONa			CH_3COOH		
HCl					
NaCl					
NH_4Cl			NH_4OH		
NaOH					
NaCl					

Задание 3. Ответить на контрольные вопросы для закрепления навыков работы:

1. Объясните, как изменяется эквивалентная электрическая проводимость с разбавлением раствора в сильных и слабых электролитах.
2. Обоснуйте, при какой концентрации раствор электролита обладает максимальной эквивалентной электрической проводимостью.
3. Разъясните суть закона Кольрауша и его практическое значение.
4. Объясните причину аномальной подвижности ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- .

5. Поясните принцип графического определения предельной эквивалентной электрической проводимости раствора сильного электролита.

6. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO₃ и AgNO₃ при стандартных условиях равна, соответственно, 149,9, 145,0 и 133,4 См · см²/моль. Рассчитайте эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при температуре 25 °С.

1.5.5. Лабораторная работа № 5.

Определение температурного коэффициента электрической проводимости исследуемого раствора электролита.

1. Цель работы:

а) установить зависимость удельной электрической проводимости исследуемого раствора электролита от температуры;

б) определить температурный коэффициент электрической проводимости раствора электролита.

2. Теоретическое обоснование:

Поскольку электропроводность раствора обратно пропорциональна его вязкости, а с увеличением температуры вязкость снижается, то становится понятным положительное влияние температуры на электропроводность. В поведении ионов при бесконечном разведении раствора электролита обнаруживается характерная закономерность: с повышением температуры подвижность ионов увеличивается, что приводит к обратной температурной зависимости удельной электропроводности растворов электролитов, но к увеличению предельной эквивалентной электропроводности. Эта закономерность отражена в таблицах 1.5.2 и 1.5.3.

Математическая зависимость от температуры удельной электрической проводимости не имеет строгой закономерности и носит эмпирический характер. Для растворов с концентрацией менее 0,01 моль/л она подчиняется уравнению:

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + a(T_2 - T_1)], \quad (1)$$

в котором κ_{T_1} и κ_{T_2} – удельные электрические проводимости электролита при температурах T_1 и T_2 , a – температурный коэффициент. Чтобы его найти, необходимо преобразовать уравнение (1), тогда $a = \frac{\kappa_{T_2} - \kappa_{T_1}}{\kappa_{T_1}(T_2 - T_1)}$. (2)

3. Приборы, оборудование, посуда, реактивы:

- а) Кондуктометр КЭЛ-1М2 – прибор для измерения электрической проводимости;
- б) ячейка Аррениуса с электродами – первичный преобразователь скорости движения ионов в электролите в электрическое сопротивление прохождению тока через раствор;
- в) термометр ртутный на 100 °С;
- г) аналитические весы с разновесами;
- д) мерные колбы на 50 или 100 мл;
- е) реактивы: растворы концентрированных кислот соляной и уксусной; аммония гидроксида; кристаллогидраты натрия хлорида, натрия гидроксида.

Задание 1. Экспериментальное исследование зависимости общей электропроводности от природы и температуры электролитов.

Порядок выполнения работы:

1. Провести расчеты и приготовить по 100 мл 0,01 М. растворов сильных (NaCl, HCl, NaOH) и слабых (CH₃COOH, NH₄OH) электролитов.

2. Определить при температуре 25 °С константу ячейки (ϕ) и удельную электрическую проводимость воды ($\kappa_{\text{воды}}$) с помощью кондуктометра КЭЛ-1М2 (см. выше подраздел 1.5.1. Лабораторную работу № 1). Значение электрической проводимости воды учитывается при определении электрической проводимости сильного и слабого электролита: $\kappa_{\text{эл-та}} = \kappa_{\text{р-та}} - \kappa_{\text{воды}}$

3. Промытую ячейку кондуктометра погрузить в сосуд с раствором одного из электролитов так, чтобы электроды были покрыты раствором полностью. Сосуд поместить в термостат с температурой 25 °С, выдержать 10–15 мин и измерить общую электрическую проводимость раствора (L).

4. Повысить температуру в термостате на 10 °С и через 10–15 мин снова измерить электрическую проводимость раствора. Таким же образом измерить электрическую проводимость раствора при температурах 35, 45, 55 и 65 °С.

5. В такой же последовательности провести измерение общей электропроводности всех других электролитов при заданных температурах.

Задание 2. Рассчитать удельную электрическую проводимость растворов сильных и слабых электролитов при различных температурах, найти значения их температурных коэффициентов.

1. Для каждой температуры каждого электролита рассчитать удельную электрическую проводимость по уравнению $\kappa_{\text{эл-та}} = L \cdot \phi - \kappa_{\text{воды}}$.

2. Рассчитать значения температурного коэффициента для каждого электролита в произвольных интервалах температур опыта $t_2 - t_1$ с использованием уравнения (2) подпункта 2 подраздела 1.5.5. На основании полученных результатов определить среднее значение температурного коэффициента для каждого электролита.

3. Расчетные данные свести в таблицу 1.5.8.

4. Построить графики зависимости удельной электрической проводимости (κ) каждого раствора от температуры (t). На каждом графике найти по две точки с интервалом $t_2 - t_1 = 10$, измерить для них ($\kappa_{T_2} - \kappa_{T_1}$) и рассчитать температурный коэффициент с использованием уравнения (2).
5. Сравнить данные, полученные опытным путем и рассчитанные по формуле. Оценить достоверность проведенного эксперимента.
6. Полученные расчетные данные занести в таблицу 1.5.8.
7. Сделать выводы о влиянии температуры на электропроводность сильных и слабых электролитов.

Таблица 1.5.8

Экспериментальные и расчетные показатели влияния температуры на удельную электропроводность электролитов

№ и формула электролита	$t, ^\circ\text{C}$	L, Cm	$\kappa, \text{Cm/m}$	α расч.	α эксп.
1. NaCl	25				
	35				
	45				
	55				
	65				
2. HCl	25				
	35				
	45				
	55				
	65				
3. NaOH	25				
	35				
	45				
	55				
	65				
4. CH_3COOH	25				
	35				
	45				
	55				
	65				
5. NH_4OH	25				
	35				
	45				
	55				
	65				

Задание 3. Ответить на контрольные вопросы для закрепления навыков работы:

1. Объясните изменение электрической проводимости раствора электролита с увеличением температуры.
2. Покажите, как можно определить коэффициент электрической проводимости раствора электролита экспериментальным путем.
3. Охарактеризуйте влияние вязкости раствора сильного и слабого электролита на его электрическую проводимость.
4. Объясните влияние диэлектрической проницаемости растворителя на электрическую проводимость раствора.
5. Поясните, изменится ли электрическая проводимость раствора электролита, если в качестве растворителя вместо H_2O использовать CH_3OH (химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем отсутствует).

Глава II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

2.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

При изучении темы 5 «ОСНОВЫ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ» особое внимание следует уделить изучению влияния напряженности электрического поля не только на скорости окислительных и восстановительных процессов на электродах, но и на состояние равновесия в таких системах.

Дело в том, что между гальваническим элементом (ГЭ), подготовленным к работе, но не замкнутым на источник потребления энергии, и работающим ХИТ наличествует одно *принципиальное отличие*. Такое же как и между электролитической ванной (ЭВ), подготовленной к работе, но отключенной от источника питания, и электролитической ванной, в которой идет электрохимический процесс под действием внешнего напряжения. Как в первом так и во втором случае *работающие электрохимические системы не находятся в состоянии равновесия*, и их свойства значительно отличаются от свойств соответствующих равновесных систем.

Заметим, что *равновесное состояние любого неработающего гальванического элемента характеризуется следующими признаками:*

1) *скорость* протекания электрохимической реакции в анодную и катодную стороны на каждом из электродов *одинакова*: $K: Me^{z+} + z\bar{e} \rightleftharpoons Me$; $A: Me - z\bar{e} \rightleftharpoons Me^{z+}$.

Поскольку при этом частота перехода заряженных частиц в обоих направлениях эквивалентна некоторому току, то *в состоянии равновесия* $I_a = I_k = I^0$, где I_a и I_k – токи, отвечающие анодному и катодному процессам, а I^0 – *ток обмена*, равный им по абсолютной величине и *характеризующий кинетику обмена в равновесных условиях*;

2) равенство скоростей одной и той же электродной реакции в противоположных направлениях приводит к *неизменности качественного и количественного состава системы*;

3) потенциал электрода в условиях равновесия называется обратимым или *равновесным электродным потенциалом* $\varphi_{\text{равн}}$, он зависит только от природы электрода, химического состава системы, температуры и давления и не зависит от силы тока и напряжения;

4) ЭДС равновесной термодинамической системы определяется лишь изменением термодинамического потенциала протекающей в ней реакции:

$$\mathcal{E}_{\text{равн}} = \varphi_{\text{равн}}(K) - \varphi_{\text{равн}}(A) = - \frac{\Delta G^0}{n_e F}. \quad (2.5.1)$$

В свою очередь *работающая электрохимическая система, в которой электрохимические превращения протекают в заданном направлении с конечной скоростью, является неравновесной, и отличается следующими признаками:*

1) *скорость* электрохимической реакции в анодном и катодном направлениях *неодинакова*: $I_a \neq I_k \neq I^0$, причем, ни один из электродных токов не равен току обмена. Как правило, в неравновесной электрохимической системе одна из двух электродных реакций протекает преимущественно в анодном направлении и для неё $I_a > I_k$, а другая – преимущественно в катодном направлении и для неё $I_a < I_k$.

Например, в случае реакции окисления-восстановления металла $Me^{z+} + z\bar{e} \rightleftharpoons Me$ переход одних и тех же ионов или электронов через границу раздела *электрод|электролит* совершается с разной частотой (в этом случае знак равновесия $\rightleftharpoons$ заменяется знаком обратимости $\rightleftharpoons$);

2) в результате преимущественного протекания реакции в одном направлении *масса* (часто и природа) *электрода, а также состав раствора вблизи поверхности электрода оказываются изменёнными по сравнению с состоянием равновесия*;

3) потенциал электрода под током (φ_I) не равен равновесному электродному потенциалу ($\varphi_{\text{равн}}$): $\varphi_I \neq \varphi_{\text{равн}}$ и его нельзя вычислить из термодинамических параметров. *Величина φ_I зависит не только от природы системы, концентрации, температуры и давления, но и от силы и плотности тока*;

4) при достижении *стационарности процесса неравновесный электродный потенциал может оказаться практически постоянным*, подобно равновесному потенциалу. Это установившееся значение потенциала электрода под током называется *стационарным потенциалом φ_c* ;

5) величина *напряжения* на клеммах работающей неравновесной электрохимической системы (U_I) отличается от обратимого значения ЭДС ($\mathcal{E}_{\text{равн}}$). При этом напряжение ГЭ меньше, а напряжение ЭВ больше, чем $\mathcal{E}_{\text{равн}}$:

$$U_I(\text{ГЭ}) < \mathcal{E}_{\text{равн}}; \quad U_I(\text{ЭВ}) > \mathcal{E}_{\text{равн}}. \quad (2.5.2)$$

Общий вывод: в работающей неравновесной электрохимической системе существует *взаимозависимость между силой тока и скоростью протекающего в ней химического превращения, а также между силой тока и величиной напряжения или величинами потенциалов электродов*.

Остановимся подробнее на этом выводе.

Скорость электрохимической реакции (v), подобно скорости химической реакции, определяется как изменение количества вещества за единицу времени: $v = \pm \frac{\Delta m}{\tau}$. Преобразуем это уравнение, используя первый закон Фарадея для определения массы вещества, подвергнувшегося изменению под действием электрического тока

$$(\Delta m = \varepsilon \cdot I\tau), \text{ и тогда получим: } v = \frac{\varepsilon \cdot I\tau}{\tau} = \varepsilon I. \quad (2.5.3)$$

Таким образом, **сила тока** прямо пропорциональна скорости электродного процесса и **является** удобным **способом выражения скорости любого электрохимического превращения**.

Характерной особенностью **всех электрохимических реакций** является их **гетерогенность** (они совершаются на границе раздела фаз **электрод|электролит**), поэтому их скорость зависит также от величины поверхности электрода S . В связи с этим принято скорость электрохимической реакции выражать через **плотность тока** i : $i = \frac{I}{S} \frac{a}{cm^2}$, чаще $\frac{a}{dm^2}$ или $\frac{a}{m^2}$. И тогда $v = \epsilon i S$. (2.5.4)

Для удобства расчетов при переходе от одной системы измерений к другой: $1 \frac{A}{m^2} = 1 \frac{A}{dm^2} \cdot 10^2 = 1 \frac{A}{cm^2} \cdot 10^4$.

Прохождение электрического тока через электрохимическую систему (ЭХС) связано не только с соответствующими химическими превращениями, но и с **изменением её электрических характеристик** (ЭДС и электродных потенциалов ϕ) по сравнению с равновесными.

Причин изменения напряжения на ЭХС две: **а) омические потери напряжения** при прохождении тока через электролит и по проводникам $U_{ом} = (r_1 + r_2)I$, (2.5.5)

где r_1 – сопротивление проводников 1-го рода, r_2 – сопротивление проводника 2-го рода (электролита);

б) поляризация электродов, вызванная особенностями разряда ионов и атомов под действием тока разной силы и плотности ($U_{пол}$). С учетом сказанного, значения напряжения в ЭХС выражаются уравнениями:

$$U_{ЭВ} = \epsilon_{равн} + U_{ом} + U_{пол}; \quad U_{ГЭ} = \epsilon_{равн} - U_{ом} - U_{пол}. \quad (2.5.6)$$

Рациональная организация электрохимического процесса, при которой ХИТ отдаёт максимум электрической энергии, а ЭВ потребляет её минимальное количество, возможна в том случае, если хорошо изучена природа возникновения поляризации электродов и сопротивления электролита.

Законы Фарадея определяют **расход количества электричества**, но не электрической энергии. **Расход энергии W** зависит не только от природы электрохимической реакции, но и от условий её протекания, что отражается через **напряжение** на клеммах работающей электрохимической системы U_I (ЭВ). И тогда **общий расход энергии** ЭВ определится как $W = Q U_I$ (ЭВ) = $\frac{\Delta n N_e F}{m} \cdot U_I$ (ЭВ). (2.5.7)

Необходимо далее разобраться в природе возникновения поляризации электродов под действием тока. Дело в том что при прохождении через границу электрод|электролит постоянного электрического тока происходит изменение скачка потенциала, сопровождающееся изменением строения ДЭС, возникающего на поверхности электрода при его погружении в электролит.

Изменение электродного потенциала при пропускании через электрод постоянного электрического тока называется поляризацией электрода. Величина поляризации электрода, т. е. разница между значением потенциала электрода под током и его равновесным потенциалом, зависит от плотности тока поляризации. Графическое изображение зависимости потенциала электрода ϕ от плотности тока i носит название **поляризационной кривой** (рис. 2.5.1). Иногда вместо зависимости $\phi - i$ строят зависимость поляризации электрода $\Delta\phi$ от плотности тока i (рис. 2.5.2).

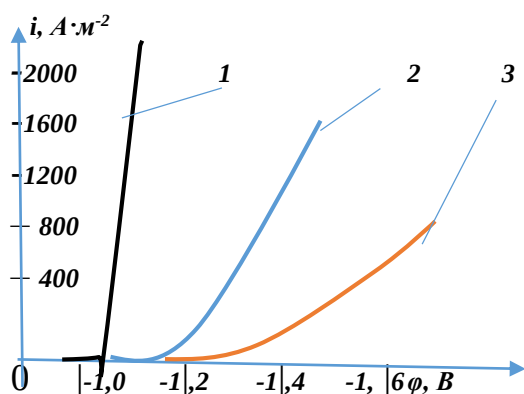


Рис. 2.5.1. Катодные поляризационные кривые выделения H_2 из щелочного электролита при температурах: 80 (1), 75 (2) и 70 °C (3)

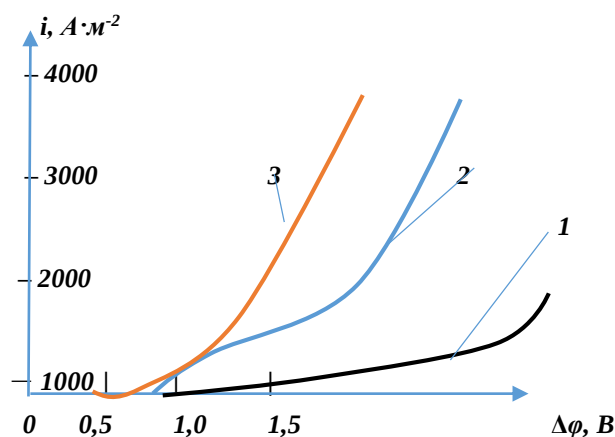


Рис. 2.5.2. Зависимость $\Delta\phi$ при выделении O_2 на Ni электроде от i при концентрациях КОН: 0,1 (1); 1,0 (2); 3,0 (3)

Как можно видеть из приведенных рисунков, поляризация электрода зависит и от ряда других факторов (состава электролита, температуры, природы электрода и т. п.). Рисунки свидетельствуют, что при наложении катодного тока потенциал смещается в отрицательную сторону, а при наложении анодного – в положительную, т. е. **катодная электродная поляризация всегда отрицательная** $\Delta\phi_k = \phi_I - \phi_{равн} < 0$, а **анодная – всегда положительная** $\Delta\phi_a = \phi_I - \phi_{равн} > 0$.

Общий расход напряжения на поляризацию электродов составляет $U_{пол} = \Delta\phi_a + |\Delta\phi_k|$.

Потенциал электрода φ_I и электродная поляризация $\Delta\varphi$ являются функциями силы тока и при его отсутствии равны, соответственно, равновесному потенциалу и нулю: если $I = 0$, то $\varphi_I = \varphi_{\text{равн}}$, а $\Delta\varphi_a = \Delta\varphi_k = 0$. Такое влияние на величину поляризации условий работы электрода объясняется тем, что *скорость электрохимической реакции определяется скоростью лимитирующей промежуточной стадии*.

В зависимости от характера лимитирующей стадии **кинетику электродных реакций делят на электрохимическую и диффузионную**. Установление природы лимитирующей стадии является одной из главных задач электрохимической кинетики

1) Диффузионной называют **кинетику электрохимических реакций**, скорость которых определяется скоростью диффузии разряжающихся на электроде частиц из глубины электролита к поверхности электрода, либо скоростью диффузии продуктов реакции от электрода в глубь электролита (примером таких процессов являются процессы выделения щелочных металлов на ртутном катоде).

При лимитирующей диффузионной стадии (торможение транспортировки участников процесса) поляризация электрода определяется изменением концентрации раствора у поверхности электрода, а поэтому такая поляризация называется **концентрационной**. Потенциал электрода с концентрационной поляризацией при плотности тока i определяется по уравнению

$$\varphi_i = \varphi^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln a_s, \quad (2.5.8)$$

где a_s – активность электролита у поверхности на границе с ДЭС. Величина концентрационной поляризации $\Delta\varphi_{\text{конц}}$ рассчитывается по уравнению

$$\Delta\varphi_{\text{конц}} = \varphi_i - \varphi = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_s}{a_v} \approx \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{c_s}{c_v}. \quad (2.5.9)$$

При фиксированных условиях перемешивания толщина диффузионного слоя является практически постоянной и тогда при увеличении плотности тока величина диффузионного тока будет стремиться к своему максимальному значению, называемому **предельным током диффузии**.

Величина концентрационной поляризации, выраженная через предельный ток диффузии, имеет вид:

$$\Delta\varphi_{\text{конц}} = \frac{RT}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пред}}}\right), \quad (2.5.10)$$

где $i_{\text{пред}}$ – максимально возможная (предельная) плотность тока для данного электрода при заданных условиях. Предельная плотность тока зависит от скорости диффузии (**D**), определяемой **по закону Фика**, и толщины диффузионного слоя электролита (**δ**) в приэлектродном пространстве $i_{\text{пр}} = N_e F D \frac{c_v}{\delta}$.

$$(2.5.11)$$

Внутреннее сопротивление электролизёра можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами.

Концентрационную химическую поляризацию снижают увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагентов, перемешиванием электролита, уменьшением силы и плотности тока, применением вращающихся электродов и электродов-катализаторов.

2) Если скорость электродной реакции лимитируется какой-либо не диффузионной стадией, **кинетику** называют **электрохимической** (например, реакция выделения водорода на ртути). В этом случае электродная поляризация обязана **замедленному протеканию стадии перехода электронов через границу раздела электрод/электролит**, её называют **электрохимической поляризацией $\Delta\varphi_{\text{эх}}$** , или **электрохимическим перенапряжением $\eta_{\text{эх}}$** (теория замедленного разряда **А. Фрумкина**). **Замедленность электрохимической стадии объясняется существенной перестройкой структуры поверхности в ходе реакции**. Связь между электрохимическим перенапряжением и плотностью тока выражается **уравнением Тафеля**, полученным эмпирически:

$$\Delta\varphi_{\text{эх}} = \eta_{\text{эх}} = a + b \lg i, \quad (2.5.12)$$

где **a** – константа, зависящая от материала электрода, состава раствора и температуры; **b** – константа, зависящая от природы и механизма токообразующей реакции на электроде и температуры.

Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации и не зависит от перемешивания раствора. **Перенапряжение может быть уменьшено снижением плотности тока** (увеличением поверхности электрода) или применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из Pt, Pd и металлов группы железа.

3) Поляризацию, связанную с замедленностью стадии построения или разрушения кристаллической решетки, а также замедленностью перехода от одной (менее устойчивой) модификации твердого вещества к другой (более устойчивой) называют **кристаллизационной поляризацией** или **фазовым перенапряжением**. Для газовых систем фазовое перенапряжение вызвано адсорбцией атомов поверхностью электрода и последующей десорбцией рекомбинированных молекул газа. Например: $O_{\text{адс}} + O_{\text{адс}} \rightarrow O_2$.

Электрохимическое и фазовое перенапряжение иногда объединяют под общим названием **«активационная поляризация»**. В иных случаях, в результате изменения характера электродного процесса возможно появление побочных параллельных реакций, протекающих с большей скоростью, чем основная электрохимическая реакция. Тогда, согласно законам кинетики, скорость всего процесса станет определяться скоростью **промотирующей** (идущей с большей скоростью) реакции. В результате потенциал электрода будет снижаться по отношению к равновесному значению. Такое явление называют **электродной деполяризацией**. В большинстве же процессов **кинетика является смешанной** (определяется несколькими лимитирующими и промотирующими стадиями).

Следует особенно подробно остановиться и на **теории водородного и кислородного перенапряжения** при прохождении электрического тока через электролит. В водных растворах любых электролитов при анодном и катодном превращении вещества обязательно идут параллельные побочные реакции с участием воды и её ионов

H^+ и OH^- . Современная промышленная электрохимия является преимущественно электрохимией водных растворов, и процессы электрохимического разложения воды накладываются на любые катодные и анодные реакции.

Рассмотрим *кинетику электролитического выделения водорода*. Следует помнить, что электролитическое **катодное** выделение водорода H_2 из кислотных и основных растворов происходит различными путями.

В **сильнокислотных растворах** процесс прямого восстановления катионов водорода преобладает независимо от присутствия всех иных ионов (I) $2H^+ + 2e^- = H_2$; $\varphi_{2H^+|H_2}^0 = 0,0 \text{ В}$.

В **слабокислотных средах** (в растворах кислот-слабых электролитов) при $pH \cong 3 \div 7$ газообразный водород выделяется непосредственно из молекул кислоты: (II) $2HAn + 2e^- = H_2 + 2An^-$; $\varphi_{2HAn|H_2}^0 = -0,41 \text{ В}$.

В **сильноосновных (щелочных) растворах** происходит непосредственное присоединение электронов к молекулам воды с последующим их распадом на водород и гидроксильные ионы: (III) $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$; $\varphi_{2H_2O|H_2}^0 = -0,83 \text{ В}$. Некоторые ученые полагают, что эта реакция может протекать и в умеренных кислотных растворах, но при высоких плотностях тока.

В **нейтральных средах и в растворах солей** водород может выделяться и по схеме (I) и по схеме (III). Какой механизм будет преобладать, зависит от характера соли и pH раствора.

Равновесный потенциал водородного катода, отвечающий pH раствора электролита вычисляется по известным формулам: а) при температуре 298 К $\varphi_{\text{равн}}(H_2) = \varphi^0(H_2) + \frac{RT}{2F} \ln a^2(H^+) = \varphi^0(H_2) - 0,059 \text{ pH}$;

б) при любой иной температуре $\varphi_{\text{равн}}(H_2) = \varphi^0(H_2) - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \text{pH}$.

Выделение водорода на катоде происходит при потенциале φ_I , более отрицательном, чем равновесный потенциал $\varphi_{\text{равн}}(H_2)$. Разность потенциалов катода под током и потенциалом равновесного водородного электрода в тех же условиях называют **перенапряжением водорода**: $\eta_{(H_2)} = \varphi_I - \varphi_{\text{равн}}(H_2)$. Эту величину можно рассматривать как меру необратимости электрохимической реакции образования водорода.

Зависимость величины перенапряжения водорода от материала электрода и плотности тока определяется указанным выше эмпирическим **уравнением Тафеля** $\eta_{(H_2)} = a + b \lg i$. (2.5.13)

Константа «а» показывает перенапряжение водорода на электроде из соответствующего материала при плотности тока 1 А/см², константа «b» отражает изменение перенапряжения при десятикратном изменении плотности тока. При изменении природы катодного металла константа «а» меняется в широких пределах (от -0,1 В для Pt до -1,5 В для Pb). Помимо материала электрода на величину «а» влияет и состояние поверхности (понижается при разрыхлении поверхности и удалении с неё оксидных плёнок). Константа «b» меняется в более узких пределах (от 0,03 до 0,12 В) и для большинства металлов соответствует значению 0,12 В.

При конкуренции катодных процессов, например, при катодном восстановлении металлов из водных растворов, бывает целесообразным создание условий, при которых перенапряжение водорода $\eta_{(H_2)}$ на катоде принимает максимальные значения, что предотвращает его выделение и перерасход электроэнергии. Для этих целей поверхность катода покрывают аморфным слоем металла-адсорбента или оксидной пленки-адсорбента.

В других случаях (при получении неорганических или органических веществ электрическим током) для повышения эффективности процесса целесообразно создать условия беспрепятственного удаления катодного газообразного водорода путем его поглощения анодом: – в кислотной среде по реакции $H_2 - 2e^- = 2H^+$; – в нейтральной или основной среде по реакции $H_2 + 2OH^- - 2e^- = 2H_2O$.

Речь идет об использовании **явления водородной деполаризации**.

Что же касается **кинетики электролитического анодного выделения кислорода**, то этот процесс также может протекать различными путями.

При электролизе **сильноосновных (щелочных) растворов** наиболее вероятным источником анодного кислорода являются ионы гидроксила: $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$; $\varphi_{O_2|4OH^-}^0 = 0,40 \text{ В}$.

В **кислотных растворах** разряду подвергаются молекулы воды:



В **нейтральных и солевых растворах** с выделением кислорода окисляются либо вода, либо гидроксил-ионы: $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$, $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$, но при промежуточном положительном значении стандартного электродного потенциала, $\varphi_{O_2|2H_2O}^0 = 0,82 \text{ В}$.

В **концентрированных растворах кислородсодержащих кислот** окисляются с выделением кислорода анионы кислот. Например, $2SO_4^{2-} - 4e^- = O_2 + 2SO_3$; $\varphi_{SO_4^{2-}|O_2}^0 = 1,92 \text{ В}$, с последующей рекомбинацией серного ангидрида: $2SO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4$.

Равновесный потенциал кислородного анода отличается от стандартного значения в зависимости от pH раствора: а) при стандартных условиях

$$\varphi_{\text{равн}}(O_2|4H^+) = \varphi^0(O_2) + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(O_2) \cdot a^4(H^+)}{a^2(H_2O)} = 1,23 + 0,015 \lg P(O_2) - 0,059 \text{ pH};$$

$$\varphi_{\text{равн}}(O_2|4OH^-) = (0,40 + 0,83) + 0,015 \lg P_{O_2} + 0,059 \text{ pOH}.$$

Кислород на аноде выделяется при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал в данных условиях. Разность потенциалом электрода под током и его равновесным значением называют **кислородным перенапряжением**: $\eta_{(O_2)} = \varphi_I - \varphi_{\text{равн}}(O_2)$.

Анодное образование кислорода и катодное образование водорода представляют собой две стороны процесса электролитического разложения воды $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Реакция образования кислорода играет важную роль практически во всех анодных процессах при электролизе водных растворов и, в первую очередь, в реакциях электроокисления неорганических и органических веществ. Однако механизм анодного окисления кислорода до конца так и не выяснен, хотя большинство исследователей склоняются к мнению многостадийности этого процесса через образование промежуточных неустойчивых оксидов. Величина кислородного перенапряжения также подчиняется уравнению Тафеля

$$\eta_{(\text{O}_2)} = a + b \lg i. \quad (2.5.14)$$

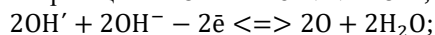
В области средних плотностей тока (порядка 10^{-3} А/см²) перенапряжение кислорода при его выделении из щелочных растворов увеличивается в следующем ряду: Co, Fe, Ni, Cd, Pb, Pd, Au, Pt.

Появление кислородного перенапряжения вызывается многими причинами и связано с замедленным протеканием следующих 4-х стадий, или хотя бы одной из них:

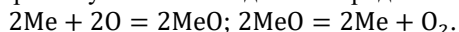
а) разряда ионов гидроксидов или молекул воды $2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{O} + 2\text{H}^+$;

б) рекомбинацией атомов кислорода $2\text{O} = \text{O}_2$;

в) электрохимической десорбцией радикалов по реакциям $2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^\cdot$;



г) образованием и распадом неустойчивых промежуточных оксидов электродного металла



Любой проводимый в водном растворе процесс электрохимического окисления сопровождается побочной реакцией выделения кислорода. Распределение тока между двумя конкурирующими реакциями зависит от величины потенциала каждой из них при заданной плотности тока. За счет эффекта кислородной поляризации удается повысить потенциал анода и обеспечить протекание реакций окисления органических веществ, потенциалы которых значительно превосходят потенциал окисления воды или гидроксильной группы. Эти реакции были открыты еще в середине позапрошлого века и лежат в основе синтеза Кольбе. Они позволяют получать сложные органические молекулы заданного строения электролизом растворов, содержащих соли соответствующих карбоновых кислот: $2\text{RCOO}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{R} - \text{R} + 2\text{CO}_2$.

Тема 6 «КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ» посвящена обсуждению теоретических основ процессов электролиза для получения металлов из их окисленных форм. Напомним, что **электролизом** называют процессы окислительно-восстановительного разложения вещества под действием внешнего источника энергии. Простейшая установка по превращению электрической энергии в химический реактор – это **электролизёр** (Рис. 2.6.1).

Процессы в электролизёре и гальваническом элементе обладают как сходствами, так и отличиями:

Электролизер	Гальванический элемент
анод – окисление (+)	анод – окисление (–)
катод – восстановление (–)	катод – восстановление (+).

Электроды в электролизёре – химически инертные (графитовые или платиновые) или химически активные (как правило, из металлов d-подгрупп). Для иллюстрации процессов электролиза рассмотрим несколько частных примеров.

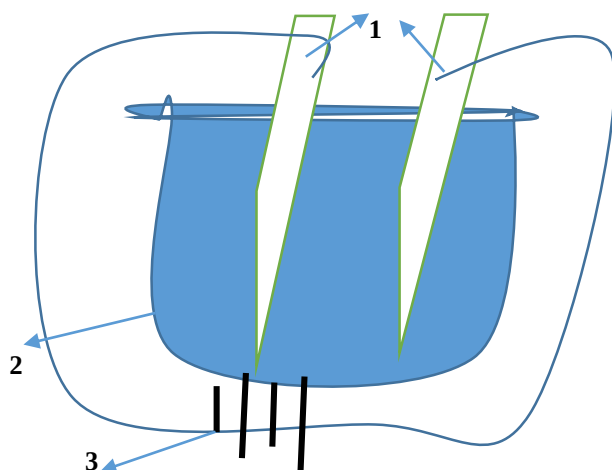
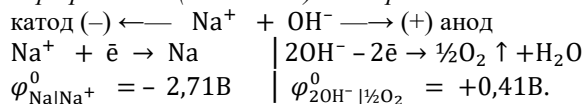


Рис. 2.6.1. Схема электролизера:

1 – электроды; 2 – ванна с электролитом; 3 – источник тока

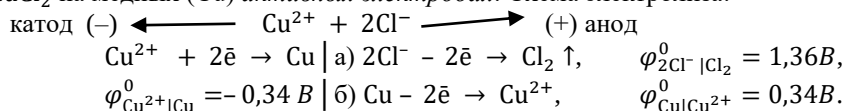
Пример А. Электролиз расплавленного электролита на активных и пассивных электродах.

Случай I. Расплав NaOH на графитовых (пассивных) электродах. Схема электролиза:

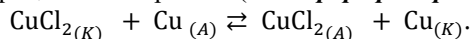


Объединенное уравнение окислительно-восстановительного процесса: $2\text{NaOH} = 2\text{Na} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
Стандартная разность потенциалов $\Delta E = \varphi_A - \varphi_K$; $\Delta E = 0,41 - (-2,71) = +3,12 \text{ В}$. $U_{\text{разл}} > \Delta E > 3,12 \text{ В}$.

Случай II. Расплав CuCl_2 на медных (Cu) *активных электродах*. Схема электролиза:

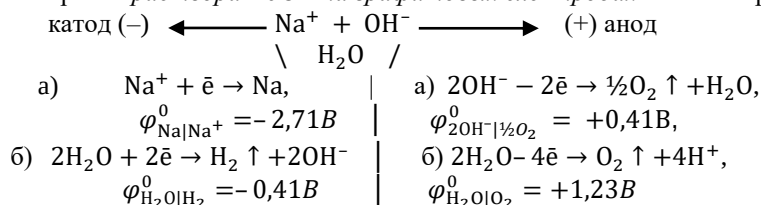


Объединенное уравнение процесса электролиза (*электрорафинирования*):



Пример Б. Электролиз растворов электролитов на пассивных и активных электродах.

Случай I. Электролиз раствора NaOH на *графитовых электродах*. Схема перемещения ионов:



Объединенное уравнение процесса электролиза: $\text{NaOH}_{(A)} + \text{H}_2\text{O}_{(K)} = \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow_{(A)} + \text{H}_2 \uparrow_{(K)} + \text{NaOH}_{(B-Pe)}$

Общие выводы:

1. В катодных процессах преимущество отдается сильным окислителям, их потенциалы восстановления положительнее по отношению к потенциалу восстановления молекул воды при $\text{pH} = 7$ ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$). Следует учитывать особенности восстановления катионов металлов на катоде по схеме $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^0$:

а) если $\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 \gg \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0$ (в 1,5-2 раза), то **восстанавливаются катионы металлов** Cu^{2+} ; Ag^+ ; Hg^{2+} ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Au^{3+} ;

б) если $\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 \ll \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0$ (в 1,5-2 раза), к ним относятся катионы металлов, стоящих в ряду напряжений левее Al , то в процессе восстановления участвуют только молекулы воды;

в) если $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^0 < \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 < \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0$, то на катоде идут два параллельных процесса восстановления Me^{n+} и 2H^+ при **высокой водородной поляризации электрода**, что приводит к росту выхода металла по току.

2. В анодных процессах предпочтительным является окисление сильных восстановителей, их потенциалы меньше по отношению к потенциалу окисления молекул воды ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2}^0 = +0,82 \text{ В}$ при $\text{pH} = 7$). К ним относятся анионы галогенов (но не хлора), S^{2-} , NH_2^- , CN_2^- .

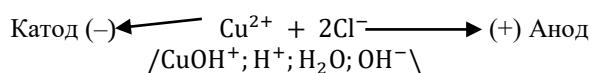
В щелочных растворах независимо от состава электролита всегда окисляются только ионы гидроксила OH^- по реакции $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, т. к. $\varphi_{4\text{OH}^-|\text{O}_2}^0 = +0,63 \text{ В}$.

Если потенциал анионов электролита больше потенциала окисления воды (кислородсодержащие анионы и Cl^-), то окисляются молекулы воды по реакции $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$. Однако впоследствии возникает кислородная поляризация, значительно затрудняющая дальнейшее окисление воды. При этом может наступить ситуация, когда $\varphi_{\text{An}^-|\text{An}}^0 \approx \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2}^0$ и тогда начнется совместное выделение продуктов окисления воды и анионов электролита.

Последовательность разряда анионов на аноде: бескислородные ионы (но не Cl^-), OH^- , H_2O , Cl^- , и лишь потом кислородсодержащие ионы ClO^- ; NO_2^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; ClO_3^- ; SO_3^{2-} .

Случай II. Электролиз растворов электролитов на активных электродах. Поскольку металлы являются наиболее сильными восстановителями, то на активном аноде всегда происходит процесс растворения самого электрода по реакции $\text{Me} - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$. А на катоде соперничают катионы электролита и молекулы растворителя.

Пример 1: электролиз раствора CuCl_2 на *активных медных электродах*. Схема перемещения ионов:



Катодные процессы:

- 1) $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = -0,34 \text{ В}$ (1);
- 2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$ (2);
- 3) $\text{CuOH}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{OH}^-$, $\varphi_{\text{CuOH}^+|\text{Cu}}^0 = -0,52 \text{ В}$ (3).

По величине стандартного электродного потенциала процесс (1) предпочтительнее, однако в результате гидролиза и образования гидроксо-катиона CuOH^+ потенциал восстановления меди становится более отрицательным на фоне восстановления воды и в продуктах восстановления на электроде наряду с металлической медью начинает выделяться водород.

Анодные процессы:

- 1) $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ($\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$) (1);



Предпочтение отдано процессу окисления электрода (реакция 1). Но увеличение концентрации катионов Cu^{2+} в при электродном пространстве усиливает их гидролиз, что, в конечном счете, приведет к предпочтениям процесса восстановления водорода на катоде и подщелачиванию раствора электролита. В результате суммарный процесс электролиза будет выглядеть так:

Для регулирования катодного процесса в нужную сторону необходимо вводить буферные добавки.

Количественные характеристики процесса электролиза описываются законами М. Фарадея (1833 г., Англия). **I-й закон:** *Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде при электролизе, прямо пропорционально количеству прошедшего через электролит электричества*

$$\Delta m = \frac{MQ}{N_e F} \text{ или } \Delta V = \frac{V_m Q}{N_e F}, \text{ где } Q = I\tau, \quad (2.6.1)$$

II-й закон: *Массы прореагировавших на электродах веществ при прохождении через электролит постоянного количества электричества относятся между собой как молярные массы их эквивалентов*

$$\frac{\Delta m_k}{\Delta m_a} = \frac{M_{\text{эк}k}}{M_{\text{эк}a}} \quad (2.6.2)$$

$$\text{Объединенный закон Фарадея:} \quad m_j = \frac{M_{\text{эк}j} \cdot I \cdot \tau}{F} \quad \text{или} \quad m = \frac{MQ}{N_e F}, \quad (2.6.3)$$

где m_j – масса прореагировавшего на электроде j – го вещества;

$M_{\text{эк}j}$ – молярная масса эквивалента j -го вещества $M_{\text{эк}j} = M/N_e$;

I – сила тока, прошедшего через проводники I и II рода за время электролиза τ ;

F – постоянная Фарадея, равная количеству электричества, прошедшего за 1 с через поперечное сечение электрода площадью 1 м², либо при разложении на электроде 1 моля вещества. Из этого определения следует, что

$$F = N_A \cdot Z_e \quad (2.6.4)$$

$$\text{и } F = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96484 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \approx 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} = 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} = 26,8 \frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{моль}}.$$

Выход по току – доля общего количества электричества Q , израсходованная на выделение конкретного вещества (j) на электроде:

$$B_T = Q_j / Q. \quad (2.6.5)$$

С другой стороны, выход по току указывает на эффективность работы электролизёра и определяется отношением практически полученного количества продукта электролиза к его теоретическому значению, рассчитанному по закону Фарадея:

$$B_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (2.6.6)$$

С ростом плотности тока **увеличивается выход вещества на аноде и уменьшается – на катоде**. Для достижения высоких значений выхода по току вещества на катоде создаются условия, препятствующие разряду катионов водорода H^+ или гидроксония H_3O^+ из растворителя.

Механизм электродных процессов при прохождении тока по проводникам I-го рода (собственно электроды) достаточно сложен как и процесс разряда ионов электролита. Установлено, что *движение электронов по проводнику I-го рода под действием внешней разности потенциалов увеличивает потенциал самого электрода*. Изменение потенциала электрода под действием проходящего через него электричества называется **поляризацией электрода** или **металлическим перенапряжением**:

$$\Delta \varphi = \varphi_I - \varphi_{\text{равн}}, \quad (2.6.7)$$

где φ_I – потенциал электрода при прохождении тока I ; $\varphi_{\text{равн}}$ – равновесный потенциал электрода.

В отличие от химической реакции (на ее скорость влияют природа реагентов, их концентрация и температура), скорость электрохимического процесса, кроме указанных факторов, зависит также от потенциала электрода и плотности проходящего через электрод тока.

Механизм электрохимического процесса на электроде включает в себя три элементарные стадии:

- подвод реагентов к электроду;
- собственно электрохимический разряд на электроде (окисление или восстановление);
- отвод продуктов реакции от электрода.

Поляризация (перенапряжение) электрода – следствие неодинаковых скоростей названных трех стадий, по лимитирующей из них определяется тип поляризации.

Концентрационная поляризация ($\Delta \varphi_{\text{конц}}$) обусловлена замедленностью процессов подвода реагентов или отвода продуктов реакции от поверхности электрода, зависит от разности активностей (концентраций) ионов в при электродном слое (a_s) и в объеме раствора (a_v):

$$\Delta \varphi_{\text{конц}} = \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a_s}{a_v} \approx \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{C_s}{C_v}. \quad (2.6.8)$$

Концентрационная поляризация *возрастает с увеличением плотности тока i и значительно уменьшается при перемешивании и нагревании*.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение $\eta_{\text{эх}}$) обусловлена замедленностью ОВП на электродах, зависит от входного напряжения (U), силы (I) или плотности (i) тока, подчиняется **уравнению Тафеля**:

$$\eta_{\text{эх}} = a + b \lg i. \quad (2.6.9)$$

В этом уравнении: a – физическая константа, зависящая от материала, из которого изготовлен электрод, механизма электродного процесса; b – физическая константа, зависящая от состава раствора и температуры.

Электрохимическая поляризация *уменьшается с увеличением температуры* и при использовании неактивных (инертных) электродов.

Промышленное применение электролиза

В металлургии:

- а) электрорафинирование (химическая очистка) металлов;
- б) производство металлов из расплавов (на графитовых электродах получают щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий);
- в) электрохимическая анодная обработка поверхностей металлов и сплавов.

В химической промышленности:

- а) синтез неорганических веществ: H_2 (К); Cl_2 (А); NaOH ;
- б) получение электролизом расплава HF и NaF газообразного фтора F_2 (А);
- в) получение в промышленных количествах электролизом воды пероксидов водорода и металлов, таких химически активных солей, как гипохлориты, хлораты, хроматы, перманганаты;
- г) синтез органических веществ (анилина, нитробензола и т. п.);
- д) получение металлических и полупроводниковых гальванопокрытий.

Теории катодной электро-кристаллизации металлов и сплавов

Катодные процессы с выделением твердой фазы относятся преимущественно к реакциям восстановления металлов, а поэтому носят общее название **процессов электро-кристаллизации металлов**. Эта область электрохимии имеет широкое приложение как для получения чистых товарных металлов из водных растворов, так и для гальванических покрытий. В зависимости от условий электролиза осадки металлов можно получать в губчатом виде (порошки), либо в компактном виде (металлические стержни, металлические пленки).

Для образования **рыхлых осадков** необходимо **поднять плотность тока до величины предельной**, при которой скорость доставки ионов к поверхности катода становится лимитирующей по сравнению со скоростью их разряда. В этом случае диффузионные ограничения, тормозящие развитие кристаллов, становятся более заметными. На формирование порошкообразных осадков влияют также образующиеся в при катодном пространстве плохо растворимые гидроксиды и основные соли металлов из-за защелачивания электролита в этих слоях. В результате диффузия ионов к поверхности кристаллов затрудняется, восстановившийся металл осаждается на катоде или оседает в виде порошка. Подбирая необходимые условия электролиза, можно получать порошки с заранее определенной характеристикой и физической структурой.

Наоборот, для формирования **крупнокристаллического компактного осадка** создаются **более мягкие условия**. Первоначально образуемые зародыши имеют толщину нескольких атомных слоев, и слой этих зародышей может рассматриваться как двумерный (рис. 2.6.2). Дальнейший рост кристалла может происходить как в плоскости самого зародыша (1, 2), так и перпендикулярно ему (3).

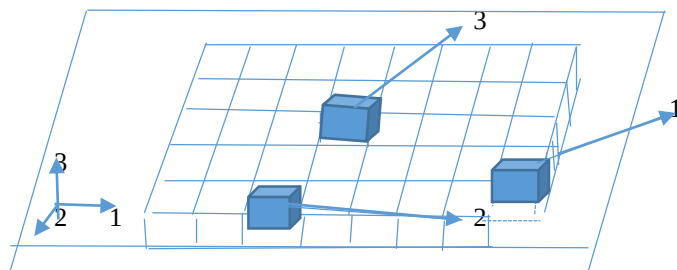


Рис. 2.6.2. Схема роста двумерного зародыша: 1 и 2 – в плоскости кристалла; 3 – перпендикулярно плоскости кристалла (в его объеме)

Обычно рост объемного кристалла восстанавливаемого металла происходит по всем направлениям, хотя скорость роста в отдельных направлениях более высокая, что зависит от режима электролиза. При низких значениях поляризуемого катодного тока и незначительном смещении катодного потенциала от равновесного значения замедляется рост кристалла в направлении (3) и тогда он приобретает нитевидную форму. С ростом силы поляризующего тока скорость роста осадка на катоде возрастает, и кристалл становится более объемным (3). Это же происходит при увеличении концентрации раствора.

При наличии в растворе **поверхностно активных веществ** (ПАВ) они адсорбируются на поверхности растущих кристаллов, что приводит к возрастанию скорости в направлении (2), в результате образуются **плотные мелкокристаллические осадки**. К такому же результату приводит использование электролитов с комплексными ионами восстанавливаемого металла.

При наличии в электролите катионов различных металлов возможен их **совместный разряд** с образованием на катоде **сплава металлов**. При совместном разряде на катоде металлов с близкими равновесными потенциалами плотность поляризующего тока равна сумме плотностей тока разряда каждого из металлов, и **совместный разряд начинается при более положительном потенциале**, чем частные значения потенциалов выделения каждого из

металлов (рис. 2.6.3). Заметим при этом, что разряд ионов второго металла начинается только при достижении равновесного потенциала сплава.

Выделение на катоде металла при разряде анионов (например, электроосаждение хрома из хромовой кислоты) происходит по иному многостадийному механизму. До сих пор существуют две точки зрения на данный процесс. По одной из них осаждение хрома протекает через стадии образования соединений Cr промежуточной степени окисления: $\text{Cr}^{6+}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}$.

По другой – хром восстанавливается до металла непосредственно из шестивалентного состояния. В экспериментах, проведенных научно-исследовательской лабораторией Бендерского политехнического филиала ПГУ им. Т. Г. Шевченко, установлено, что на процесс осаждения хрома из хромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ наибольшее влияние оказывает состояние поверхности катода, который в процессе электролиза сразу покрывается пленкой из промежуточных продуктов восстановления металла. Именно они служат катализатором дальнейших процессов, формируя при этом тонкослойный мелкокристаллический плотный осадок.

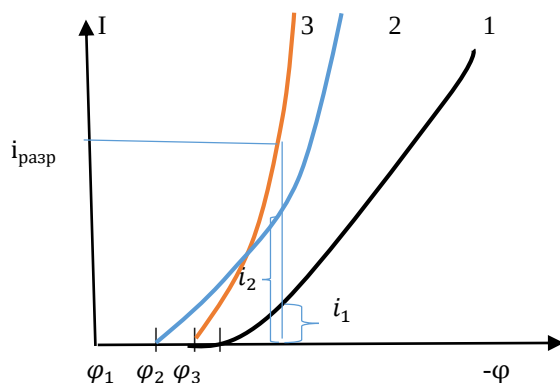


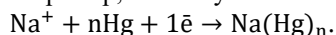
Рис. 2.6.3. Поляризационные кривые выделения двойного сплава: 1 – поляризационная кривая восстановления металла 1; 2 – поляризационная кривая восстановления металла 2; 3 – поляризационная кривая совместного выделения двух металлов

При наличии в электролите побочных анионов (например, ПАВ или NO_3^-) возможно возникновение явления *пассивации поверхности катода*, приводящее к полному прекращению выделения металла. Пассивация поверхности происходит также в случае перерывов в подаче энергии (например, при осаждении никеля перерыв в подаче напряжения вызывает появление на поверхности катода оксидной пленки; дальнейшее выделение металла становится затруднительным или нарушается прочность его сцепления с поверхностью).

При катодном осаждении металлов из водных электролитов главным конкурентом в расходе электричества является **совместный с металлом разряд катионов водорода** из воды. Скорость этого процесса определяется потенциалом металлического катода и перенапряжением водорода при условиях электролиза. Выделение водорода приводит к нежелательным последствиям при получении плотных мелкокристаллических осадков. Более того, разряд ионов водорода приводит к подщелачиванию при катодного слоя по реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, что может сопровождаться образованием нерастворимых гидроксидов или основных солей, закрывающих поверхность и препятствующих процессу восстановления металла. Кроме того, многие металлы способны поглощать газообразный водород, изменяя при этом свои свойства. Водород, распределенный в решетке металла, нарушает правильность её построения, в результате осадок приобретает аморфную структуру. Например, растворяясь в металлах группы железа, водород приводит к т. н. водородной хрупкости металла, проявляющейся в растрескивании покрытия при механических воздействиях на него.

Выделение металлов на жидком катоде (на ртути, например) имеет свою специфику. Жидкий катод (Al, Zn, Cu, Pb, Sn, Cd и др. Me) чаще всего используется при электролизе из расплавленных сред, либо при получении порошковых активных металлов из водных электролитов (хлоридов, например).

Так, при катодном выделении металлов, хорошо растворяющихся в ртути с образованием амальгамы, **из водных электролитов** выход по току при электролизе достигает максимальных значений, т. к. перенапряжение выделения водорода на ртути весьма велико. Например, так получают металлический натрий по реакции



Однако, если скорость отвода выделяемого металла вглубь ртути будет недостаточной и произойдет обогащение поверхности катода выделяемым металлом, то процесс разряда водорода начнется с высокой скоростью, т. к. восстановление водорода на большинстве металлов (особенно группы железа) идет с чрезвычайно низким перенапряжением. Заметим также, что если образование амальгамы сопровождается тепловым эффектом, то потенциал разряда металла становится более положительным по сравнению с равновесным в заданных условиях.

Электролиз расплавленных электролитов с жидким катодом имеет ряд преимуществ по сравнению с электролизом расплавов на твердом катоде.

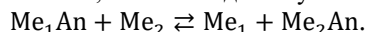
Во-первых, из-за разности плотностей восстанавливаемого жидкого металла (или металлов) и жидкого катода (например, расплавов щелочных металлов и жидкого свинцового катода) удаётся обеспечить хорошее разделение продуктов электролиза.

Во-вторых, активность щелочных металлов в получающихся в результате растворения сплавов значительно меньше, чем при получении их в чистом виде на твердом катоде, что приводит к уменьшению потерь и повышению выхода по току.

В-третьих, отсутствие при электролизе с жидким катодом диафрагм, небольшие расстояния между электродами, явления деполаризации на катоде при получении сплавов делают возможным ведение процесса *при меньшем напряжении*, а значит, с экономией электроэнергии в целом.

В вакууме из полученного электролизом сплава *отгоняют наиболее летучий компонент*. Например, таким путем получают калий, который отгоняют из Pb – K сплава, полученного электролизом расплава $KCl - K_2CO_3$ на жидком **Pb** – катоде. В других случаях отгоняют более летучую основу жидкого катода. Например, из полученных электролизом расплавленных электролитов на жидком **Zn**– катоде сплавов цинка с редкими и редкоземельными металлами отгоняют цинк и получают It, Gd, Sm, Th, Be.

Для снижения температуры расплавленного электролита чаще всего используют *не чистые соли, а их смеси*. Если смесь состоит из солей с разными катионами, то на катоде получают сплавы разных металлов. При этом устанавливается равновесие типа:



Такие равновесные реакции подчиняются закону действующих масс и могут управляться для смещения равновесия по принципу Ле Шателье-Брауна.

Как известно, **при повышении температуры** при электролизе расплава **на твердом электроде** выход по току уменьшается, т. к. процесс способствует растворению выделяемого металла. Наоборот, при электролизе расплава **на жидком катоде** повышение температуры способствует увеличению выхода по току, т. к. усиливается конвективное перемешивание, что уводит восстановившийся металл вглубь катода, и только при очень высоких температурах выход по току начинает снижаться.

Независимо от физического состояния катода, **современная теория электро-кристаллизации металлов и сплавов** исходит из предположения **4-х типов процессов электрохимического выделения металла в зависимости от природы Me и условий электролиза**.

1-й тип: доставленные к поверхности электрода ионы Me^{n+} адсорбируются на ней и одновременно разряжаются, превращаясь в атомы по схеме $Me^{n+} \rightarrow Me_{адс}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me_{адс}$. Образовавшиеся атомы или тут же объединяются, формируя микрокристалл, или «путешествуют» по поверхности электрода пока не найдут центр строящейся решетки нового кристалла и там осаждаются.

2-й тип. Ионы металла, адсорбированные поверхностью электрода, перемещаются по ней, пока не найдут энергетически более выгодные места для разряда и включения в металлический осадок.

3-й тип. Металлические ионы, адсорбируясь на электроде, изменяют в то же время свою структуру (например, лишаются части гидратной оболочки, или уменьшается координационное число лигандов в комплексе), а затем при другом потенциале подвергаются превращению по 1-му или по 2-му типу.

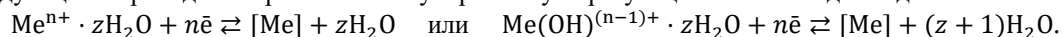
4-й тип. Металлические ионы сначала адсорбируются и одновременно частично разряжаются. При этом ионы низшей валентности переходят к своему конечному состоянию в решетке металла по одному из трех предыдущих типов кристаллизации.

Кинетика катодного выделения металлов. Некоторые особенности процессов электролитического восстановления металлов и факторы, на них влияющие.

Электрохимическое выделение металлов из водных растворов их соединений лежит в основе **гидро-электро-металлургических процессов**, т. е. процессов извлечения металлов из руд (*электроэкстракция*) и их очистки (*электрорафинирование*). Гидро-электро-металлургическим путем получают такие технически чистые металлы, как Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Ag, Au, Mn, а также успешно перерабатывают бедные руды.

Электрохимическое осаждение металлов и сплавов широко используется в борьбе с коррозией для защиты основного металла (*гальванотехника*). Выделение металлов из растворов применяется для получения копий и воспроизведения художественных предметов, изготовления лент, бесшовных труб, печатных плат (*гальванопластика*).

Электролитическое выделение **малоактивных металлов** (с величиной равновесного потенциала $\varphi_{равн} > -0,40$ В) чаще всего проводят из растворов их простых солей – сульфатов, хлоридов, нитратов. Суммарной катодной реакцией для них является разряд гидратированных или гидролизированных металлических катионов с их последующим переходом в кристаллическую решетку образующегося на катоде осадка:



Электролитическое выделение **более активных металлов** из водных растворов (с величиной равновесного потенциала $\varphi_{равн} = -0,41 \div -0,90$ В) проводят, как правило, из растворов их комплексных ионов с положительным или отрицательным результирующим потенциалом. Суммарная реакция катодного выделения металла из комплекса имеет вид: $[Me(An)_x]^{n-x} \cdot zH_2O + n\bar{e} \rightleftharpoons [Me] + xAn^{x-} \cdot zH_2O$. Катодное выделение **самых активных металлов** (с величиной равновесного потенциала $\varphi_{равн} < -0,90$ В) **из водных растворов на твердых электродах невозможно**.

Как уже было неоднократно замечено, электрохимическое выделение металлов происходит при более отрицательном потенциале ($\varphi_{разл}$), чем равновесное значение ($\varphi_{равн}$) в связи с электродной поляризацией ($\Delta\varphi_{пол}$),

в данном случае – катодной, включающей в себя концентрационное или транспортное перенапряжение ($\eta_{\text{конц}}$) и электрохимическое перенапряжение ($\eta_{\text{эх}}$): $(\Delta\varphi_{\text{пол}})_k = \varphi_{\text{равн}} - \varphi_{\text{разл}} = \eta_{\text{конц}} + \eta_{\text{эх}}$. (2.6.10)

Концентрационное перенапряжение возникает в случае лимитирующего процесса – диффузии реагентов к поверхности электрода. Причем, предельная поляризация, соответствующая предельной плотности катодного тока, возникает тогда, когда катодный слой электролита полностью истощается по отношению к разряжающимся ионам, т. е. при $a_s = 0$. Дальнейшее повышение плотности тока невозможно и, т. о. **диффузия устанавливает предел увеличению скорости электродной реакции**. Однако сдвиг потенциала в результате концентрационной поляризации в более отрицательную сторону может спровоцировать какую-либо другую реакцию, что в свою очередь может вызвать дальнейшее повышение плотности тока.

Электрохимическое перенапряжение на катоде в процессе выделения металла имеет ряд *принципиальных особенностей, связанных с природой электродного процесса*.

- В ходе электролиза **поверхность катода** непрерывно обновляется вследствие осаждения металла. При этом характер роста осадка существенно **зависит от природы осаждаемого металла и условий электролиза**. Здесь необходимо различать **кажущуюся плотность тока**, т. е. *силу тока в расчете на единицу геометрической (видимой) поверхности электрода*, и **истинную плотность тока**, равную *отношению силы тока к активной поверхности*, т. е. *к действительной поверхности роста осадка* (и чем мельче будут кристаллы металла, тем больше истинная площадь поверхности и меньше плотность тока).

- **Потенциал катода** в процессе электролиза зависит и **от природы самого катода**. Как показали исследования, *химическая природа катода постоянно изменяется*. Это особенно заметно при выделении металлов на поверхность чужеродных электродов, например, при осаждении, Cd, Cu, Ag, Hg и ряда других металлов на Pt-электрод. Изменение величины потенциала во времени наблюдается и при осаждении металла на родной катод, хотя отклонения выражены слабее (рис. 2.6.4).

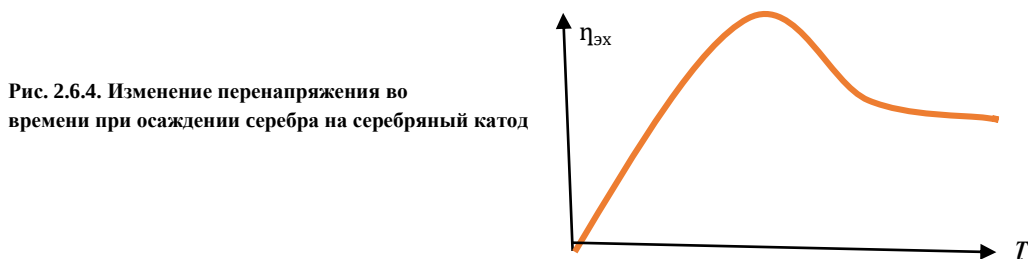


Рис. 2.6.4. Изменение перенапряжения во времени при осаждении серебра на серебряный катод

В целом зависимость величины перенапряжения катода, тока обмена, размеров формирующихся при электро-осаждении кристаллов от природы восстанавливаемого металла представлена в таблице 2.6.1.

Таблица 2.6.1

Классификация металлов по величине металлического перенапряжения при их выделении из растворов простых солей

Свойства	Группы металлов		
	Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn	Bi, Cu, Zn	Co, Fe, Ni
Перенапряжение, $\eta_{\text{эх}}$, В	$0 \div n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$
Плотность тока обмена, А/см ²	$n \cdot 10^{-1} \leq i_o \leq n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4} \leq i_o \leq n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-8} \leq i_o \leq n \cdot 10^{-9}$
Средние линейные размеры зёрен осадка	$\varnothing \geq 10^{-3}$	$10^{-3} \leq \varnothing \leq 10^{-4}$	$\varnothing \leq 10^{-5}$

Как видно из таблицы, *в первой группе* располагаются металлы, выделяющиеся вообще без перенапряжения (Hg– группа) или с очень малым перенапряжением. Для этой группы наиболее отчетливо проявляется неустойчивость потенциала во времени (кроме ртути), сложный характер роста катодного осадка. При промышленных плотностях тока эти металлы дают грубые осадки с крупными зёрнами, линейные размеры достигают нескольких десятков микрон. Токи обмена (из-за сопротивления электролита) для этих металлов также очень велики (у ртути из нитрата плотность тока $i_o > 4 \cdot 10^{-1} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$; у серебра из нитрата $i_o \approx 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$; у кадмия из сульфата – $i_o \geq 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$).

Для *второй группы* характерно металлическое перенапряжение порядка нескольких десятков милливольт, образование более тонких осадков (со средним размером зёрен не больше 10 мкм) и токи обмена меньшие чем у металлов первой группы. Для меди, например, осаждаемой из сульфатного электролита, плотность тока обмена близка к 10^{-5}А/см^2 .

Наибольшей величиной металлического перенапряжения обладают металлы *третьей (железной) группы*. Расходы энергии на перенапряжение составляют несколько десятых долей вольта. Эти металлы выделяются в виде тонких мелкокристаллических осадков с малыми токами обмена (для Fe и Ni плотность тока обмена не более 10^{-8} и $10^{-9} \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$).

• **Характер осадка и условия его формирования** во времени при постоянной силе тока или при заданном потенциале зависят не только от природы электрода, но в значительной степени и от состава электролита и присутствия в нем посторонних веществ (например, на кинетику электро-выделения металла влияет растворенный в воде кислород или наличие примесей других металлов или органических включений).

Так, влияние **природы аниона** в электролите на величину перенапряжения и на характер образующихся осадков наблюдается для многих металлов, но наиболее сильно проявляется **на металлах с низкой электродной поляризацией**. Обычно для них величина перенапряжения уменьшается при переходе от одного аниона к другому в следующем ряду: PO_4^{3-} ; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; $\text{ClO}_4^- > \text{NH}_2\text{SO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Причем, в том же направлении увеличивается тенденция к образованию более грубых, крупнокристаллических осадков.

Во всех водных растворах обычными «посторонними» катионами для металлов являются гидратированные протоны H^+ или H_3O^+ , металлы включения Me^{x+} , увеличение их концентрации при подкислении растворов увеличивает металлическое перенапряжение.

Значительное повышение металлического перенапряжения наблюдается в присутствии ПАВ, *полярных органических веществ, комплекссообразователей*, их катионов и анионов, например, NH_4^+ , желатина, трибензиламина и др. Действие ПАВ заключается в обволакивании поверхности катода и препятствовании адсорбции восстановившегося металла на ней, что увеличивает перенапряжение электрода. С другой стороны, катод, насыщенный ПАВ, имеет другую поверхностную структуру и более электроотрицательный потенциал, что также влияет на механизм разряда катионов основного металла. При высоких плотностях тока тормозящее действие ПАВ прекращается и электрод работает при потенциале, соизмеримом с равновесным. Если же неорганические или органические добавки образуют с восстанавливаемым металлом комплексные соединения и переводят его гидратированные ионы в комплексные, то **ход катодного процесса существенно изменяется**.

Во-первых, образование комплексов в растворе смещает равновесный потенциал металла в отрицательную сторону вследствие уменьшения концентрации его свободных ионов в электролите. Например, добавление вещества, анионы которого способны образовывать с катионами основного металла электролита Me^{n+} комплексное соединение, вызывает реакцию $n^+ - \text{комплексобразования}$: $\text{Me}^{n+} + x\text{An}^- = [\text{Me}(\text{An})_x]^{(n-x)}$, где $(n-x)$ – заряд образующихся комплексных ионов. Этой реакции отвечает следующая константа комплекссообразования $K = \frac{c_m[\text{Me}(\text{An})_x]^{n-x}}{c_m(\text{Me}^{n+}) \cdot c_m^x(\text{An}^-)}$. Обратная величина называется **константой нестойкости** комплекса

$$K_n = \frac{c_m(\text{Me}^{n+}) \cdot c_m^x(\text{An}^-)}{c_m[\text{Me}(\text{An})_x]^{n-x}}. \quad (2.6.11)$$

Константа нестойкости характеризует способность комплекса к диссоциации с регенерацией исходных катионов Me^{n+} и, таким образом, определяет их *равновесную концентрацию в при катодном пространстве*:

$$c_m(\text{Me}^{n+}) = K_n \frac{c_m[\text{Me}(\text{An})_x]^{n-x}}{c_m^x(\text{An}^-)}. \quad (2.6.12)$$

В результате реакции комплекссообразования определенная доля катионов Me^{n+} (тем большая, чем ниже константа нестойкости) будет присутствовать в растворе в виде сложных ионов $[\text{Me}(\text{An})_x]^{n-x}$ и, следовательно, *концентрация свободных ионов металла снижается, что, в свою очередь, понижает равновесный потенциал металла*. Подбирая соответствующие комплекссообразователи и их концентрации, можно изменять равновесные потенциалы присутствующих в растворе ионов различных металлов таким образом, чтобы обеспечить или их совместное осаждение в виде сплава, или наиболее полное разделение.

Во-вторых, появление комплексов влияет не только на $\varphi_{\text{равн}}$ металлов, но и на величину перенапряжения электрода и раствора, и на характер катодных осадков. При переходе от простых электролитов к комплексным обычно наблюдается повышение перенапряжения и уменьшение зернистости осадков; одновременно подавляется тенденция к образованию и росту дендритов.

• **Теория электрохимического перенапряжения, учитывающая структуру двойного электрического слоя на поверхности электрода**. В кинетике стадии переноса заряда через гетерогенную границу электрод|электролит, замедленность которой представляет собой непосредственную причину электрохимического перенапряжения, особую роль должно играть строение ДЭС на границе раздела двух фаз. Действительно, если другие стадии электродного процесса – транспортировка реагентов и продуктов, гомогенное химическое превращение – протекают хотя и вблизи границы, но далеко за пределами ДЭС, то собственно электрохимический акт совершается внутри этого слоя. Распределение потенциала внутри ДЭС и расположение частиц в нём существенно влияют и на скорость электрохимического акта, и на величину электрохимического перенапряжения. А. Фрумкин предположил, что в обмене электронами участвуют только частицы плотной части ДЭС, находящиеся непосредственно на поверхности электрода. При этом потеря или приобретение частицей электрона приводит к изменению её физико-химического и энергетического состояния. И чем глубже эти изменения, тем больше становится энергия активации химического превращения, а значит и ниже скорость собственно электрохимического акта.

• **Влияние водорода на металлическое перенапряжение**. Разряд протонов на катоде является потенциально конкурирующей реакцией при электролизе любых водных растворов, содержащих соли металлов. Газообразный H_2 может влиять и на кинетику разрядного процесса металла, и на свойства его катодного осадка. Включения водорода в осадках Fe, Ni, Co рассматриваются как одна из причин искажения кристаллической решетки металлов, появления в них трещин, внутренних натяжений, хрупкости. В меньших количествах водород присутствует в осадках Cu, Zn, его практически нет в осадках Cd, Pb. Следовательно, *металлическое*

перенапряжение увеличивается с увеличением присутствия водорода в металле. Водород, по-видимому, затрудняет процесс катодного выделения металла, выступает в роли отрицательного катализатора, тормозя разряд за счет создания поверхностной плёнки или образования гидридов металлов.

• **Влияние кислотности (основности) среды на перенапряжение металла.** Скорость электро-осаждения, а также электро-растворения металлов железной группы зависит от pH растворов. Фрумкин и К⁰ полагают, что в кинетике процессов разряда участвуют не только протоны H⁺, но и гидроксилы OH⁻. При этом образуются промежуточные соединения FeOH^+ , $\text{FeOH}^\cdot$, $\text{Fe} \cdot \text{FeOH}^+$: $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^+$; $\text{FeOH}^+ + \bar{e} = \text{FeOH}^\cdot$; $\text{FeOH}^\cdot + \bar{e} = \text{Fe} + \text{OH}^-$; $\text{Fe} \cdot \text{FeOH}^+ + \bar{e} = 2\text{Fe} + \text{OH}^-$.

Лимитирующей стадией в этом процессе предполагается стадия переноса первого электрона, т. е. – вторая.

Распределение тока на электроде и рассеивающая способность электролита при электро-осаждении металлов. Качество электролитического осадка металла, помимо структуры, зависит и от равномерности распределения его по поверхности изделия. Существует три группы факторов, влияющих на распределение тока по поверхности электрода и связанную с этим толщину осадка:

- **геометрические факторы:** форма и размер электролизера, электродов и взаимное их расположение;
- **электрические и электрохимические факторы:** поляризуемость (производная поляризации по плотности тока или иначе наклон кривой поляризации) и электропроводность электролита;
- **прочие факторы:** природа покрываемого металла, состояние его поверхности (пассивное или активное), структурная неоднородность поверхности электрода.

При оценке равномерности распределения металла по поверхности электрода применяется различная терминология: распределение тока, рассеивающая способность электролита, кроющая способность и пр. Как различить эти понятия? **Распределение тока** зависит от всех перечисленных факторов, **рассеивающая способность** – только от электрических и электрохимических факторов, а **кроющая способность** зависит и от электрических и электрохимических параметров, и от приводящих факторов, т. к. она характеризует полноту покрытия электрода металлом, а толщина слоя в этом случае во внимание не принимается.

Неравномерное распределение тока на поверхности электродов вызвано неодинаковым сопротивлением на пути между анодом и профилированным катодом, в результате чего на разных участках катода плотность тока становится различной. Такое распределение тока называют **первичным**, оно соответствует **закону Кирхгоффа: в параллельно включенных проводниках распределение сил токов обратно пропорционально их сопротивлениям**.

Однако при электролизе необходимо учитывать скачок потенциала на границе фаз электрод|раствор. Поляризация возрастает с ростом плотности тока, поэтому на ближних по отношению к аноду участках профилированного катода, где выше плотность тока i , будет больше и поляризация катода с меньшей плотностью тока, а на дальних участках катода с меньшей плотностью тока i будет меньше и поляризация. Это приведет к перераспределению тока, т. е. к его более равномерному распределению по поверхности катода. Это – так называемое **вторичное распределение тока**, соответствующее реальным условиям электролиза.

Степень перераспределения тока и металла на поверхности катода при электролизе в сторону большей равномерности характеризует **рассеивающую способность электролита**. Распределение металла на катоде точно соответствует распределению тока, если выход осаждаемого металла по току не зависит от плотности тока. Если выход по току возрастает с увеличением плотности тока, то распределение металла менее равномерно, чем распределение тока. Если же выход по току уменьшается с ростом плотности тока, то металл распределяется более равномерно, чем ток. Поэтому различают **рассеивающую способность электролита по току и по металлу**. Например, щелочные стannатные электролиты имеют наилучшую рассеивающую способность по металлу, а хромовые электролиты – наихудшую.

Основные факторы, влияющие на равномерность распределения металла на катоде:

- поляризуемость катода;
- электропроводность электролита;
- характер изменения выхода по току с изменением катодной плотности тока.

Чем больше поляризуемость катода и электропроводность электролита, тем более равномерно распределяются ток и металл по поверхности катода; при этом равномерность распределения металла улучшается с падением выхода по току при возрастающей плотности тока. **Однако поляризуемость и электропроводность в свою очередь также зависят от ряда факторов:**

- с увеличением плотности тока поляризуемость падает, а следовательно, уменьшается и рассеивающая способность электролита;
- с повышением температуры электролита увеличивается его электропроводность, но уменьшается поляризуемость, соответственно, рассеивающая способность может увеличиваться или уменьшаться;
- если поляризация электрода очень мала по сравнению с падением напряжения в электролизере, то как бы сильно ни изменялась поляризация с изменением плотности тока, относительное влияние поляризации на распределение тока будет очень небольшим и равномерность распределения осадка на катоде существенно не улучшится;
- величина анодной поляризации и её изменение с изменением плотности тока также оказывают влияние на распределение тока, причем не только на аноде, но и на катоде. Вместе с тем, **эффект влияния поляризуемости анодов на катодное распределение тока очень мал**.

Ранее уже отмечалось, что **распределение тока и металла** по поверхности электрода зависит не только от электрических и электрохимических факторов, но и от **геометрических параметров электролизера**. Так, для

прямоугольного электролизера, в котором поверхности анода и катода ограничены его стенками, *увеличение расстояния между ними не меняет распределение металла на катоде.*

Микрорассеивающая (выравнивающая или сглаживающая) способность электролита. Понятие рассеивающей способности электролита не применимо к профилям поверхности катодов с размерами $< 0,2$ мм, т. н. микро-профилям. Выравнивание или сглаживание поверхности в процессе электро-осаждения металлов происходит в тех случаях, когда в углублениях толщина осажденного металла больше, чем на выступах. Это *положительная выравнивающая способность*. В тех случаях, когда в углублениях и на выступах толщина слоя металла одинакова, никакого сглаживания не происходит. В таких случаях говорят о *нулевой сглаживающей способности*. Наконец, возможны случаи, когда на выступающих участках поверхности толщина осажденного металла больше, чем в углублениях, тогда говорят об *отрицательной выравнивающей способности*.

Заметное выравнивание наблюдается только в электролитах с добавками специальных веществ. Механизм их действия обусловлен адсорбционно-диффузионным свойством (не равнодоступностью микро-профиля поверхности катода в диффузионном отношении). Применение выравнивающих электролитов позволяет полностью автоматизировать технологические процессы и исключить шлифовально-полировальные операции.

Изучение темы 7 «**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ТЕОРИИ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА**» следует начать с выяснения особенностей процессов окисления поверхности электрода под действием анодного тока и вот почему. Электрохимическое растворение металлов включает в себя *две основные группы процессов*: принудительное растворение под действием внешнего тока (*анодное растворение*) и самопроизвольное растворение в результате химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой (*коррозия*). У обеих этих групп процессов есть и общие черты, и специфические особенности, а часто наблюдается и наложение одной из них на другую.

Обозначим вначале **общие характеристики анодного поведения металлов** при электролизе.

1. При получении гальванических покрытий на катоде анод должен растворяться количественно с образованием аква-ионов или комплексных ионов одной определенной степени окисления. Например, если процесс меднения производят из кислотных электролитов, то нежелательным становится окисление медного анода до катиона Cu^+ по реакции $\text{Cu} - \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, т. к. при накоплении ионов одновалентной меди возможна реакция диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$, в результате которой в электролите образуется порошок металлической меди, попадающий на поверхность катода и превращающий покрытие в шероховатое.

2. При электрорафинировании (электрохимической очистке металлов) растворение анодов должно быть *избирательным*, т. е. один из компонентов анода должен растворяться количественно, а другие его составляющие не должны растворяться вовсе. Например, электрорафинирование медного или никелевого анода сопровождается полным растворением основных металлов и переходом в раствор в виде ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , а металлы-примеси сохраняются в неизменном состоянии на электроде или скапливаются на дне электролизёра в виде шлама.

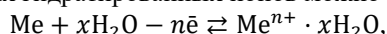
3. При проведении процессов анодирования (получения оксидной пленки на алюминии, хроме, воронении стали, фосфатировании, зарядке аккумулятора) анод должен растворяться с образованием на поверхности прочно сцепленных с ней *твёрдых продуктов*.

4. В процессах электрополирования анод должен растворяться *равномерно*, с выравниванием поверхности и приданием ей блеска. Количественное растворение анода в таких процессах необязательно, и часть энергии может расходоваться на выделение кислорода.

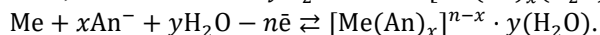
5. Наоборот, при электролизе воды, растворов щелочных металлов, электроэкстракции цинка, хромировании анод *совершенно не должен растворяться*; единственным анодным процессом должно быть выделение газа, преимущественно кислорода O_2 . И только при электролизе хлоридов калия и натрия анод должен обеспечить выделение газообразного хлора Cl_2 , препятствуя при этом окислению воды до кислорода O_2 .

Какой именно из рассмотренных случаев анодного поведения металлов будет реализован, зависит как от природы самого металла, так и от состава раствора, от pH среды, плотности тока и температуры.

Анодное окисление металлов с образованием хорошо растворимых соединений. Под анодным растворением металла (или сплава) понимается электрохимическое окисление твёрдого электрода в растворе или расплаве электролита с образованием хорошо или ограниченно растворимых продуктов и отводом высвобождающихся электронов во внешнюю цепь. Общую реакцию анодного растворения металла в водном растворе с образованием простых гидратированных ионов можно записать в виде уравнения



а если образуются комплексные ионы, то $\text{Me} + x\text{An}^- + y\text{H}_2\text{O} - n\bar{e} \rightleftharpoons [\text{Me}(\text{An})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{n-x}$ или



С кинетической точки зрения и в соответствии **законом Фарадея** в отсутствие других электродных реакций зависимость между скоростью окисления металла $v\left(\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}\right)$ и плотностью анодного тока i имеет вид:

$$v = M_3 \cdot \frac{i}{F} = k_3 i S, \quad (2.7.1)$$

где F – постоянная Фарадея;

M_3 – химический эквивалент металла;

k_3 – электрохимический эквивалент металла;

S – площадь поверхности электрода.

Анодное растворение лежит в основе размерной электрохимической обработки металлов и сплавов, их декоративного электрополирования или анодного упрочнения металлических материалов путем удаления с поверхности тонких механически деформированных слоев, использования растворимых анодов при электрохимическом рафинировании металлов и в гальванотехнике. От анодного растворения в значительной мере зависят эксплуатационные характеристики гальванических элементов и аккумуляторов, а также коррозионное поведение конструкционных металлических материалов.

Для оценки *механизма растворения металла* и для выяснения природы вероятных стадий этого процесса следует помнить, что *анодный процесс есть обращение катодного выделения металлов*. Последовательность стадий здесь обратная, т. е. процесс начинается с разрушения кристаллической решетки и заканчивается образованием ионов металла в растворе. Меняется и направление каждой отдельной стадии. Так, вместо стадии формирования кристаллической решетки появляется стадия её разрушения, вместо разряда ионов – ионизация атомов металла и т. п. Установлено, что *металлы растворяются анодно при потенциалах более положительных, чем соответствующие им равновесные значения, из-за возникновения анодной поляризации* ($\Delta\phi$):

$$\Delta\phi = \phi_I - \phi_{\text{равн}} \quad (2.7.2)$$

где ϕ_I – потенциал анода под действием тока (или потенциал растворения);

$\phi_{\text{равн}}$ – равновесный потенциал анода в отсутствие тока в цепи.

Причиной анодной поляризации является одна из следующих лимитирующих стадий, либо их комплексное соучастие:

- замедленность разрушения твердой фазы анода;
- замедленность процесса ионизации атомов металла анода;
- замедленность транспортировки ионов от поверхности анода.

Следовательно, поляризация анода может иметь концентрационную или кинетическую (активационную) природу. Какой из случаев реализуется на практике, зависит от соотношения между силой тока I при заданном напряжении U и током обмена I_0 , т. е. силой тока при равновесном потенциале, когда она в точности равна силе тока обратного процесса – катодного осаждения металла. То же касается и плотности тока при растворении и в состоянии равновесия. Рассмотрим несколько случаев.

1). Если плотность тока анодного процесса меньше его равновесного значения, $i < i_0$, то скорость анодного растворения лимитируется скоростью отвода продуктов окисления от поверхности электрода в объем раствора (*концентрационная поляризация*); потенциал металла сохраняет равновесное значение по отношению к его ионам в приповерхностном слое раствора и выражается уравнением Нернста: $\phi_i = \phi^0 + \frac{RT}{N_e F} \ln a_s$. (2.7.3)

Напомним при этом, что если *лимитирующей стадией катодного выделения металла является замедленность транспортировки катионов к поверхности катода* (т. е. недостаточная начальная концентрация реагента на электроде, $a_s < a_v$), то это приводит к *смещению потенциала катода в отрицательную область*:

$$(\text{катод}) \Delta\phi_{\text{конц}} = \phi_i - \phi_{\text{равн}} = \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a_s}{a_v} < 0. \quad (2.7.4)$$

Наоборот, *лимитирующая стадия транспортировки образующихся ионов при анодном растворении металла* приводит к их *накоплению вблизи электрода*, $a_s > a_v$, что препятствует диффузии вновь образующихся ионов и снижению скорости растворения, а значит, *смещению потенциала анода в положительную сторону*:

$$(\text{анод}) \Delta\phi_{\text{конц}} = \phi_i - \phi_{\text{равн}} = \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a_s}{a_v} > 0. \quad (2.7.5)$$

Соответствующая зависимость между напряженностью электрического поля анода ϕ и плотностью тока *поляризации* описывается уравнениями

$$\phi = \ln K + \frac{RT}{N_e F} \ln i \quad \text{или} \quad i = K \cdot e^{\frac{N_e F \phi}{RT}}, \quad (2.7.6)$$

где K – эмпирический коэффициент, характеризующий химическую природу анода. Это уравнение может быть нарушено, когда будет достигнут *предел растворимости* соли, образуемой металлом с одним из анионов электролита, и активность вещества у поверхности электрода a_s перестанет расти. Если образующийся при этом осадок будет рыхлым и заметно не препятствовать прохождению тока, то далее *металл становится практически неполяризуемым*. Такова, например, природа неполяризуемости отрицательной пластины свинцового аккумулятора.

В водных растворах электролитов анодная поляризуемость описанного концентрационного типа характерна для переходных металлов I и II групп (Ag, Cu, Zn, Cd), им свойственны *высокие значения i_0* . *Важнейшая особенность таких анодов* – зависимость потенциала ϕ не только от плотности тока i , но и от интенсивности перемешивания раствора.

2). *Анодная поляризация ряда металлов (Hg, Ag, Tl, Cd), работающих в условиях, близких к состоянию равновесия, оказывается близкой по величине к катодной поляризации* этих металлов при одинаковой плотности тока. Подобная симметричная аналогия проявляется и в характере изменения поверхности металла в условиях его осаждения и растворения. Так, энергия удаления (или соответственно образования) отдельного структурного элемента кристаллической решетки зависит от того места, которое он занимает на поверхности кристалла. *Наименее прочно связаны структурные элементы в углах кристалла*, где каждый из них окружен только тремя ближайшими соседями. Перевод такого структурного элемента решетки в раствор облегчается еще и потому, что к нему может подойти наибольшее число молекул воды (три его стороны обращены к жидкой фазе). Удаление структурного элемента *из ребра* потребует преодоления связей уже с 4-я соседями, а *из плоской поверхности* грани

– с 5-ю соседями. Вот почему *анодное растворение металла начинается с углов и ребер кристалла и приводит к появлению поверхностных образований, подобных двумерным зародышам при катодном осаждении.*

Так же как и в случае катодного осаждения металла его *анодное растворение облегчается при появлении дефектов и нарушений в структуре кристаллической решетки.* Для таких металлов, как Cu и Zn, симметрия анодных и катодных процессов проявляется уже в меньшей степени, их *анодное растворение протекает обычно легче, чем катодное осаждение.* Еще большая разница наблюдается в случае пассивных металлов. Аналогичная картина наблюдается и при лимитировании других стадий анодного процесса.

3). Если $i > i_0$, то *растворение протекает с кинетическим контролем*, т. е. лимитируется собственно электрохимической стадией – *переносом заряженной частицы через границу металл|раствор или металл|расплав.* Скорость такого переноса изменяется с потенциалом электрода φ по законам Стокса и Фарадея:

$$i = K \cdot e^{\frac{\beta N_A F \varphi}{RT}}, \quad (2.7.7)$$

где $\beta \ll 1$ – так называемый *коэффициент переноса.*

Этот тип поляризуемости особенно характерен для переходных металлов VIII группы (Fe, Ni, Co и др.), которые *отличаются низкими значениями токов обмена i_0 .* Заметим также, что *анодная поляризация при растворении металлов группы железа заметно ниже их катодной поляризации.*

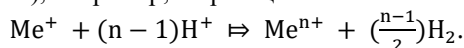
4). На лимитирующую стадию анодного растворения, а значит, и на весь процесс может сильно влиять предшествующая ей *стадия адсорбционного и химического взаимодействия поверхностных атомов металла с компонентами раствора* (молекулами растворителя, анионами электролита). С учетом этой стадии механизм и скорость анодного растворения можно выразить таким образом: $Me + mA \rightleftharpoons Me(A)_m - n\bar{e} \rightleftharpoons [MeA_m]^{n+}$ и для

$$i = K_1 \cdot a^m(A) \cdot e^{\frac{\beta n_A F \varphi}{RT}}, \quad (2.7.8)$$

где A – адсорбирующийся компонент раствора; m – число его молекул, участвующих в процессе; K_1 – константа.

В зависимости от условий *адсорбция может стимулировать или ингибировать анодное растворение* (m может быть положительным или отрицательным). Соответствующее введение в раствор или удаление из него адсорбирующихся компонентов – один из эффективных методов регулирования скорости анодного растворения в технике. Стимуляторы широко используют в технологии размерной электрохимической обработки металлов, а также для снижения поляризуемости растворяющихся анодов. Использование ингибиторов анодного растворения – один из важных методов защиты металлов от коррозии.

5). *Анодное растворение, конечными продуктами которого являются многовалентные катионы или их комплексы,* протекает, как правило, через ряд одноэлектронных стадий ($n - 1$), каждая из которых в зависимости от условий может оказаться лимитирующей. При этом промежуточные ионы металла низких степеней окисления нередко доокисляются до устойчивого состояния не только (а иногда не столько) электрохимически, но и *химически* в результате непосредственного взаимодействия с окислительной компонентой раствора (молекулами растворенного кислорода, ионами H^+), например, по реакции:



В подобных случаях *итоговая скорость анодного растворения может существенно превосходить величину, рассчитанную только по току.*

6). Нередко *анодное растворение осложняется вторичными явлениями.* Так, образование на поверхности растворяющегося металла фазовых или адсорбционных солевых или оксидных слоев приводит к **пассивации анодного растворения**, которая проявляется в ослаблении зависимости его скорости от потенциала, в *достижении предельной плотности тока растворения*, а иногда и в изменении типа зависимости. В водных средах повышенной склонностью к пассивации отличаются многие переходные металлы (Mo, Cr, Ni, Fe и др.). Для них характерен критический потенциал $\varphi_{кр}$, зависящий от природы металла и pH раствора. При достижении $\varphi_{кр}$ обычное увеличение скорости анодного растворения сменяется ее резким снижением, иногда до нескольких порядков величины. После этого в большом интервале значений потенциала скорость анодного растворения сохраняется постоянной, а затем снова начинает экспоненциально расти с потенциалом (см. рис. 2.7.1). Последнее явление, известное как **перепассивация**, обусловлено новым анодным процессом (окислением металла до ионов высшей валентности), который лежит в основе электрохимической технологии получения высших кислородных соединений ряда металлов, например, Mn, Cr. При анодном растворении сплава возможен неравномерный переход его компонентов в раствор, т. е. *избирательное растворение одних компонентов и обогащение поверхностного слоя сплава другими.*

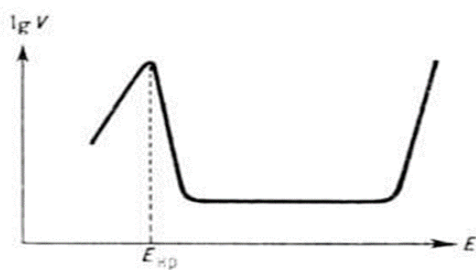


Рис. 2.7.1. Зависимость логарифма скорости анодного растворения от электродного потенциала

Поведение металлов в процессе анодного растворения подтверждает применимость основных положений *теории замедленного разряда (ионизации)* к металлам названных групп. Так, кинетика анодного растворения Fe и Ni описывается преимущественно **формулой Тафеля**

$$\eta_a = a_a + b_a \lg i, \quad (2.7.9)$$

а кинетика растворения Сг и Zn на аноде – **уравнением Вант-Гоффа**: $\Delta\varphi_{\text{конц}} = \frac{RT}{N_e F} \lg \frac{a_s}{a_v} \approx \frac{RT}{N_e F} \lg \frac{c_s}{c_\mu}$. (2.7.10)

Общая характеристика пассивного состояния металлов.

Характер анодного поведения металлов зависит от многих факторов. Так, металл, растворяющийся под действием анодной поляризации, при изменении условий может потерять эту способность и превратиться в нерастворимый анод. Такое *превращение растворимого анода в нерастворимый представляет собой частный случай пассивности металла*. Явление пассивности металлов было открыто еще в 1738 г **М. В. Ломоносовым** при действии на железо концентрированной азотной кислотой $\text{HNO}_{3\text{конц}}$. С тех пор *под пассивностью металлов понимают их способность переходить в такое состояние, в каком они перестают участвовать в процессах, обычно им свойственных и термодинамически для них возможных*.

Наиболее отчетливо явление пассивации наблюдается при анодной поляризации электрода (увеличении его положительного потенциала). На кривой зависимости анодного потенциала от плотности тока (рис. 2.7.2) отчетливо видно изменение характера происходящих процессов.

В области *равновесного потенциала* и при его незначительном смещении в положительную сторону наблюдается увеличение скорости растворения металла. Эта область отвечает *активному состоянию металла*, он ведет себя как растворимый анод. При достижении $\varphi_{\text{п}} > (\varphi_{\text{равн}} + \eta_a)$, плотность тока резко падает, что указывает на внезапное замедление процесса растворения. В довольно широких пределах значения потенциала плотность тока, а следовательно, и скорость растворения почти не изменяются, оставаясь очень малыми. Эта область потенциалов отвечает *пассивному состоянию*. Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону может привести к новому подъему плотности тока и к увеличению скорости растворения металла. Эта зона называется *областью перепассивации или транспассивации*. Для этой зоны характерно растворение металла в виде ионов более высокой валентности, чем при его растворении в активном состоянии. Таким образом, *при смещении потенциала в сторону более положительных значений металл последовательно проходит через 4 стадии*:

а) активное состояние (увеличение скорости растворения металла при повышении плотности анодного тока);

б) переходное (предпассивное) состояние – плотность тока резко падает при достижении величины потенциала большей, чем сумма $\varphi_{\text{равн}} + \eta_a$, что указывает на внезапное замедление процесса растворения;

в) пассивное состояние – в довольно широких пределах значения потенциала плотность тока, а следовательно, и скорость растворения остаются очень малыми;

г) транспассивное состояние – новый подъем плотности тока и увеличение скорости растворения металла, причем, окисление может протекать до наивысшей степени окисления металла.

И наоборот, смещая потенциал из положительной в отрицательную зону, можно в обратном порядке пройти через те же стадии восстановления поверхности металла.

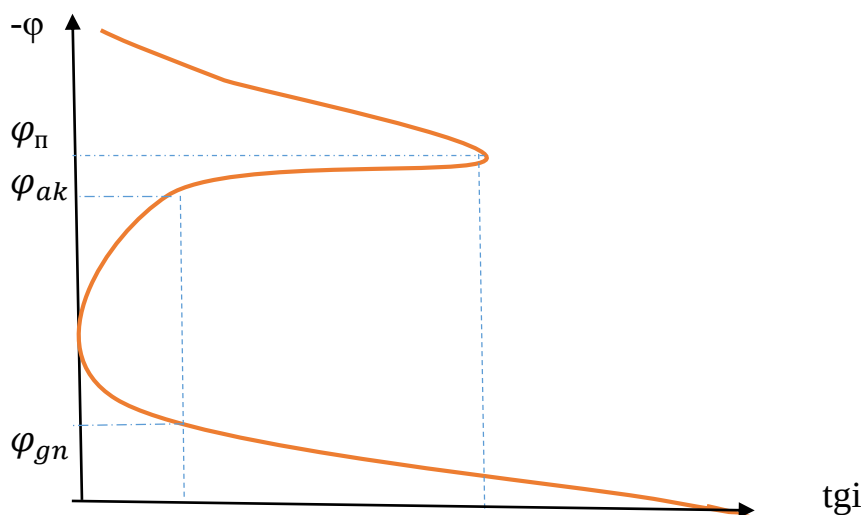


Рис. 2.7.2. Анодная потенциостатическая поляризационная кривая пассивации металла: $\varphi_{\text{п}}$ – потенциал начала пассивации (или потенциал пассивации); $\varphi_{\text{ак}}$ – потенциал активации или Фладе-потенциал; φ_{gn} – потенциал депассивации (перехода в транспассивное состояние)

Следует, однако, заметить, что *переход металла в транспассивное (новое активное) состояние наблюдается не всегда*. В иных случаях увеличение плотности тока связано не с возобновлением растворения металла, а с началом выделения кислорода на аноде вследствие окисления воды.

Теории пассивации металлического анода под действием тока.

Для объяснения явления пассивности предложены *три теории – пленочная, адсорбционная и адсорбционно-электрохимическая*.

В пленочной теории (Фарадей – Кистяковский) предполагается, что *переход* металла из активного состояния в пассивное *вызван образованием на его поверхности тонкого оксидного слоя*, отделяющего металл от окружающей среды и *препятствующего его дальнейшему растворению*. Чем совершеннее структура оксидного слоя, чем меньше в нем дефектов и разрывов, тем полнее пассивация. Доказательством служит то, что для некоторых металлов (Cu, Pb, Ag, Pt) потенциал пассивации лежит в области потенциала оксидных соединений этих металлов. Однако для железа $\varphi_{\text{п}} = 0,58 \text{ В}$, а $\varphi(\text{FeO}) = 0,22 \text{ В}$. Авторы теории сделали вывод о том, что на железе при пассивации образуются более сложные оксиды и пероксиды железа, например, FeO_2 , что сильно поляризует электрод и уводит его в зону более высокой пассивности.

Перепассивация по пленочной теории *объясняется изменением состава и структуры поверхностных оксидов в результате образования ионов более высокой степени окисления*, что может привести к *нарушению сплошности пленки*. Защитное действие пленки уменьшается и снова становится возможным растворение металла.

Согласно **адсорбционной теории (Изгарышев – Акимов)**, наступление пассивного состояния не обязательно связано с образованием полимолекулярной оксидной пленки. Оно может быть достигнуто *за счет торможения процесса растворения, вызванного адсорбированными атомами кислорода*. Появление кислородных атомов на поверхности металла в результате разряда ионов гидроксидов или молекул воды может происходить при потенциалах более низких, чем потенциалы окисления OH^- или H_2O до O_2 в отсутствие ионов металла. Адсорбированные атомы кислорода пассивируют металл, создавая на его поверхности сплошной мономолекулярный слой или блокируя наиболее активные участки поверхности и препятствуя процессу транспортировки ионов металла в раствор. Торможение процесса растворения повышает поляризацию, а значит, создаёт наиболее благоприятные условия для дальнейшего выделения кислорода вместо металла.

Более приближенной к действительности выглядит **адсорбционно-электрохимическая теория пассивирования**, предложенная Эршлером, Кабановым, Колотыркиным и др. Пассивность объясняется **вытеснением** из двойного электрического слоя у поверхности металла *адсорбированными атомами кислорода эквивалентного числа адсорбированных анионов*, что *вызывает уменьшение ионного скачка потенциалов* при сохранении неизменной общей разности потенциалов между металлом и раствором. *Это и приводит, согласно законам электрохимической кинетики, к экспоненциальному снижению скорости ионизации, т. е. скорости растворения металла*.

Независимо от того, какую из этих теорий считать более справедливой, наступление пассивности и само пассивное состояние должно быть связано с уменьшением скорости анодной реакции. Поэтому предложено *определять пассивность как состояние повышенной устойчивости металла или сплава, обусловленное торможением анодного процесса (Н. Д. Томашев)*.

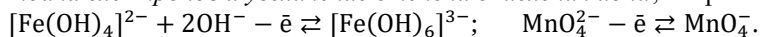
Химическая характеристика анодных процессов при электролизе.

Основные типы анодных процессов. Все анодные процессы при электролизе растворов электролитов по их конечному результату можно разделить на 4 равнозначные группы:

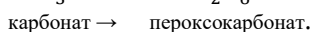
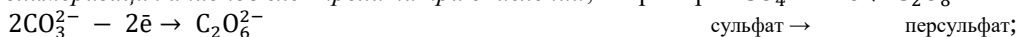
- 1) процессы окисления с образованием твердых анодных продуктов;
- 2) процессы окисления без выделения самостоятельной фазы;
- 3) процессы окисления с выделением газовой фазы;
- 4) процессы окисления с образованием ионов и растворением материала анода.

Названные окислительные процессы при этом могут относиться к **различным типам реакций**, их сопровождающих, в зависимости от природы электролита:

А) *Отдача электронов и увеличение степени окисления иона*, например: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \bar{e} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;



Б) *Полимеризация анионов электролита при окислении*, например: $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



В) *Изменение состава молекул (ионов) электролита в результате окисления*. Например, превращение ацетальдегида в уксусную кислоту: $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Другие факторы, влияющие на процессы анодного электроокисления:

- природа и состояние поверхности материала анода,
- электродная и объемная плотности тока,
- температура,
- концентрация электролита,
- условия его перемешивания,
- присутствие добавок и переносчиков кислорода.

Так, для *увеличения перенапряжения кислорода на аноде и во избежание пассивации анода* часто используют гладкую платину, никель (в щелочных электролитах); PbO_2 ; MnO_2 ; магнетит, графит.

Повышение плотности тока способствует повышению анодного потенциала и скорости растворения анода, однако при этом возрастает напряжение на электролизере и увеличивается расход электроэнергии. Важное значение имеет *объемная плотность тока* i_V (отношение силы тока к объему электролита, в данном случае – аналита, А/м³). Например, при получении пероксодисерной кислоты (H₂S₂O₈) увеличение i_V улучшает процесс электролиза, но при получении хлоратов ClO_4^- увеличение i_V ухудшает процесс.

Температура по-разному влияет на процесс электроокисления. Если продукты окисления осаждаются на самом аноде, необходимо повышение температуры для увеличения сил сцепления оксидов с поверхностью анода (осаждение MnO₂; PbO₂). Если же продукты окисления остаются в электролите, то повышение температуры приводит к снижению кислородного перенапряжения и уменьшению выхода готового продукта (при получении, например, пероксидов).

Добавки в электролит кислородсодержащих солей, соединений с переменной валентностью, например, марганца, церия и др., являющихся переносчиками кислорода, *выступают катализаторами* процесса окисления, а добавки бескислородных анионов (Cl⁻; CN⁻; SCN⁻; F⁻) увеличивают перенапряжение кислорода, что приводит к увеличению выхода по току основных продуктов электролиза.

Вернемся к характеристике названных выше 4-х типов анодных процессов.

Процессы окисления с образованием на аноде твердых продуктов. Примером такого процесса является получение на аноде диоксида марганца из основных или нейтральных растворов марганца (II) сульфата. При этом в зависимости от условий электролиза *возможны два механизма* этого процесса.

Первый – диссоциация марганца (II) сульфата и последовательное окисление образующихся при этом в основной среде нерастворимых гидроксидов Mn²⁺ до Mn³⁺ и Mn⁴⁺ с последующей дегидратацией Mn(OH)₄ при повышенной температуре электролита:

- 1) $\text{MnSO}_4 = \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}; \quad \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn(OH)}_2;$
- 2) $\text{Mn(OH)}_2 + \text{OH}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Mn(OH)}_3; \quad \text{Mn(OH)}_3 + \text{OH}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Mn(OH)}_4;$
- 3) $\text{Mn(OH)}_4 = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Второй – процесс гидролиза соли марганца (II) сульфата, образование комплексного аниона тетрагидроксомарганца (2) и его окисление до оксида марганца (IV):

- 1) $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Mn(OH)}_4]^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-};$
- 2) $[\text{Mn(OH)}_4]^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Первый процесс сопровождается получением мелкодисперсного осадка, выпадающего на дно электролизера, во втором случае образуется мелкокристаллический осадок, плотно прилипающий к поверхности анода.

Процессы окисления без выделения самостоятельной фазы.

А) Например, получение хлората натрия электролизом концентрированного раствора поваренной соли без разделения *электродных продуктов*. При этом в зависимости от pH раствора образуется *гипохлорит или хлорноватистая кислота*, окисляющиеся впоследствии по электрохимическому или химическому механизмам в хлорат–анион. Разберем подробнее. При растворении поваренной соли хлорид натрия диссоциирует необратимо $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. При подаче напряжения на электродах идут процессы:

на катоде $\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; на аноде $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$.

Но поскольку анодное и катодное пространства не разделены, то процессы в растворе и на аноде продолжают: $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{Cl}^-$.

И далее окисление:

- 1) по электрохимическому механизму $6\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\bar{e} \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + 1,5\text{O}_2;$
- 2) по химическому механизму (реакция диспропорционирования):
 $2\text{HClO} + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$ или $\text{HClO} + 2\text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+.$

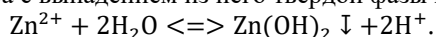
При получении хлората по химическому механизму его выход значительно выше, т. к. при этом отсутствуют потери энергии на выделение кислорода. Для смещения процесса в сторону химического механизма необходимы высокая концентрация электролита, повышенная температура (80 – 90 °C), поддержание pH на оптимальном уровне. Образующийся при окислении хлорат удаляют из прианодного пространства.

Процессы окисления с газо-выделением.

Типичными анодными технологиями с выделением газов являются процессы получения хлора и кислорода. Поляризация анода при этом существенно зависит от материала, из которого он изготовлен. Кислород часто выступает в роли сопутствующего анодного продукта при окислении воды. Если его выделение нежелательно, то применяются аноды из материала с высоким кислородным перенапряжением (например, платина). Так, при электролизе раствора NaCl для получения газообразного хлора в качестве анодов применяют графит, платину с нанесенным гальванически платиновым покрытием или титан, покрытый оксидами рутения (для повышения кислородной поляризации). Но для получения кислорода электролизом щелочных растворов (KOH) в качестве анодов используется никель или железо (с низкой кислородной поляризацией).

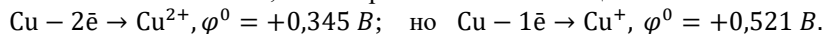
Анодное растворение металлов и сплавов.

При анодной поляризации металлических электродов возможно их растворение с переходом ионов металлов в раствор. Так, в кислотном электролите цинковый анод растворяется количественно: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Увеличение анодной поляризации ускоряет эту реакцию, однако при слишком большой скорости процесса возможно образование пересыщенного раствора с выпадением из него твердой фазы вследствие гидролиза катионов цинка:



При анодном растворении металлов выход по току может иногда превышать 100 %, т. к. наряду с растворением металла под током возможно его химическое растворение при взаимодействии с раствором электролита.

Если металл образует ионы переменной валентности, то при анодном растворении сначала образуются катионы с высшей степенью окисления, т. к. их равновесный потенциал имеет меньшее значение. Например,



Следует отметить, что на появление ионов иной валентности *сильно влияет температура*. Так, при растворении хромового анода в горячих электролитах образуется Cr^{2+} , а в холодных – CrO_4^{2-} .

При анодном растворении сплавов в зависимости от его характера процесс протекает по-разному:

а) если *сплав неоднородный*, состоит из нескольких кристаллических электрохимически самостоятельных фаз, то *при анодной поляризации в первую очередь будет растворяться металл с более электроотрицательным потенциалом и лишь после его полного растворения – более электроположительные* Me. Если содержание электроотрицательной фазы в сплаве более 50 %, то практически растворяется только металл основы (это свойство используется на практике при электрорафинировании меди, когда благородные металлы оседают на дно электролизера в виде мелких частиц шлама);

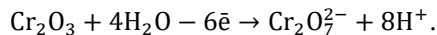
б) *однокомпонентные сплавы* (химические соединения или твердые растворы) ведут себя как однородные системы и *переходят в раствор в том же соотношении, что и в сплаве*. Потенциал сплава в этом случае изменяется в зависимости от состава, его значение лежит между значениями потенциалов чистых металлов, образовавших сплав.

Практическое применение: электрорафинирование в растворах или расплавах медных, алюминиевых, цинковых и иных анодов, содержащих металл-сырец или металлический сплав, для получения чистых металлов на катоде, состоящем из этого же металла.

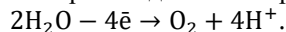
При электролизе расплавленных сред часто *используются нерастворимые угольные или графитовые аноды*. При этом наблюдается так называемый **«анодный эффект»**. Он *характеризуется повышением напряжения на ванне и уменьшением силы тока* вследствие того, что анодные газы, обволакивающие электрод, оттесняют от него электролит, создавая *световую полосу* с высоким сопротивлением. Механизм анодного эффекта очень сложен, до настоящего времени его природа изучена слабо. **Анодный эффект вреден для электролиза**, он увеличивает расход электроэнергии, уменьшает производительность электролизера, ускоряет разрушение анодов. Чтобы его избежать, для каждого электролита устанавливают конкретную плотность тока, называемую критической, выше которой наступает анодный эффект и контролируют её. Критическая плотность тока зависит от природы электролита, наличия примесей в нем, температуры и материала анода.

При анодном растворении металлов необходимо учитывать еще одно критическое состояние, описанное выше и называемое **«анодной пассивацией металла»**: при определенных значениях потенциала растворение резко замедляется и металл переходит в пассивное состояние. Причина – образование на поверхности анода оксидной пленки или слоя адсорбированного кислорода (кислородная деполяризация). Если в этом случае сместить потенциал в более положительную сторону, то может наступить явление *«перепассивации»*, т. е. растворение образовавшихся на поверхности пленок, а при дальнейшем увеличении анодного потенциала ток будет расти за счет бурного выделения кислорода.

Явление пассивации и перепассивации анода иллюстрирует рисунок 2.7.3 на примере анодного растворения хрома в серной кислоте. На участке кривой **ab** скорость растворения хрома растет с увеличением анодного потенциала. На участке **bc** состояние поверхности изменяется, она покрывается оксидной пленкой, и скорость растворения падает. На участке **cd** анод находится в пассивном состоянии и скорость растворения определяется только химическим взаимодействием поверхности (преимущественно Cr_2O_3) с электролитом. На участке **de** увеличение скорости в меньшей степени обусловлено перепассивацией поверхности с ростом потенциала по реакции



А в большей степени увеличение тока происходит за счет разряда кислорода из воды по реакции



Пассивное состояние металла может оказаться устойчивым в том случае, если не нарушена его пассивная пленка на поверхности. Нарушение пассивности может наступить при катодной поляризации, если его потенциал попадет в область значений, при которых пассивная пленка восстанавливается, либо при анодной поляризации будет достигнуто состояние перепассивации. Некоторые анионы-активаторы (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), имея малые размеры, способны проникать в поры оксидных пленок и разрушать их, приводя к депассивации металла анода. Наоборот, для поддержания на поверхности устойчивого пассивного состояния необходимо обеспечивать анодную поляризацию в области потенциала пассивации, добавлять в электролит окислители и вещества, образующие на поверхности труднорастворимые соединения.

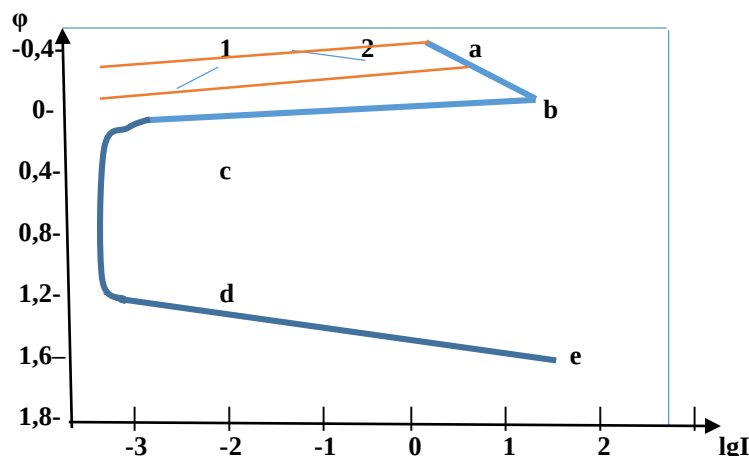


Рис. 2.7.3. Изменение скорости растворения хромового анода в растворе H_2SO_4 разной концентрации (кмоль/м³): abcde – 0,5; 1 – 0,05; 2 – 0,005. Плотность тока i – в А/м²

Изучение темы 8 «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ ИХ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ» следует начать с выяснения механизмов самопроизвольных коррозионных процессов. Чаще всего *коррозией называют самопроизвольное окисление металлических материалов и сплавов, уменьшающее долговечность оборудования, приборов, конструкций и их составных частей*. Среда, в которой металлическое изделие корродирует, называется *коррозионной или агрессивной средой*. Следует четко уяснить, что *коррозия является естественным природным процессом, обусловленным термодинамической нестабильностью металлов в условиях их эксплуатации*.

Процессы коррозии приносят колоссальные убытки: ежегодно в мире теряется до 40 % производимого металла. Поверхности деталей, находящиеся в непосредственном контакте с газообразными и жидкими агрессивными средами различного состава, эксплуатируемые при различных температурах и скоростях относительного движения, и обладающие высокой коррозионной активностью изнашиваются весьма интенсивно. Все это приводит к преждевременному выходу оборудования из строя *вследствие интенсивного развития процессов коррозии и изнашивания рабочих поверхностей*. Необходимое условие для обеспечения требуемой длительности межремонтной эксплуатации оборудования – правильный выбор конструкционных материалов. Они должны обладать, прежде всего, достаточно высокой стойкостью против коррозии и изнашивания в агрессивных средах.

Химическое и электрохимическое окисление металлов и сплавов. Запомним, что процессы *коррозии всегда протекают в гетерогенных системах*, т. е. на границах раздела фаз металл | электролит, металл | газовая среда, металл 1 | металл 2 и на границах зерен в самом металле (или сплаве). Кинетика процессов окисления зависит от природы среды, содержащей окислитель.

Химической коррозии (окислению в агрессивных жидких средах при повышенных температурах, или в среде окислительного газа, например, галогенов или кислорода) *подвергаются практически все металлы*. Для подобного процесса, протекающего по реакции: $nMe + \frac{m}{2}O_2 \rightleftharpoons Me_nO_m$, значение его термодинамического потенциала рассчитывается *по уравнению Вант-Гоффа* $\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln \hat{p}_{O_2}$, (2.8.1)

где $\hat{p}_{O_2}$ – относительное парциальное давление кислорода в агрессивной для металла среде;

ΔG^0 – изменение стандартного химического потенциала процесса окисления любого металла, определяемое по уравнению реакции и *закону Гесса*: $\Delta G^0 = \Delta G^0_{обр}(Me_nO_m) - n\Delta G^0_{обр}(Me) - \frac{m}{2} \Delta G^0_{обр}(O_2) = \Delta G^0_{обр}(Me_nO_m)$.

При стандартных условиях и нормальном атмосферном давлении $\hat{p}_{O_2} = 1,0$ изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G^0_{обр}(Me_nO_m)$ всегда будет величиной отрицательной, $\Delta G < 0$, т. е. *химическая коррозия металлов – процесс самопроизвольный практически при любых условиях*. На некоторых металлах (Al, Ti, Cr, Mo и др.) при коррозии образуется равномерная пленка оксида, толщина которой (δ) растет во времени (τ) по логарифмическому закону

$$\delta = k \ln \tau. \quad (2.8.2)$$

Условие $\Delta G > 0$, при котором *коррозия была бы невозможна*, проявляется только при очень низких давлениях кислорода, не реализуемых на практике. Вместе с тем, *с ростом температуры уменьшается и давление кислорода в окружающей среде, при котором коррозия замедляется*.

Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным типом коррозии металлов. Она возникает *при контакте металла с окружающей электролитически проводящей средой*. По электрохимическому механизму корродируют металлы в контакте с растворами электролитов (морская вода, растворы кислот, щелочей, солей, расплавы солей и щелочей). В обычных атмосферных условиях и в земле металлы корродируют также по электрохимическому механизму, так как на их поверхности имеется пленка влаги с растворенными компонентами воздуха и земли.

Электрохимическая коррозия – гетерогенный и многостадийный процесс. Первопричина электрохимической коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов в данной коррозионной среде. Все коррозионные процессы протекают с уменьшением свободной энергии и потому совершаются самопроизвольно. Однако в практическом отношении более существенно установление не принципиальной возможности коррозионного процесса, а скорости этого процесса в заданных условиях. Учение о коррозии металлов в качестве основной задачи ставит именно этот вопрос – о скорости коррозии и влияющих на нее факторах.

Впервые идею об электрохимическом механизме коррозии высказал швейцарский химик **Де ля Рив** в 1830 году. Он наблюдал разрушение в растворе соляной кислоты цинка и его сплавов, содержащих 10 % олова, свинца, меди и железа, и установил, что *скорость растворения цинка возрастает с увеличением в нем примесей*. Это дало возможность предположить, что *поверхность металла* дифференцирована на катодные (примесь) и анодные (цинк) участки и *представляет собой систему микрогальванических элементов*. Поэтому сплавы растворяются значительно быстрее, чем чистые металлы. Эта идея была зарегистрирована в качестве открытия и послужила основой для создания современной по тому времени теории коррозии металлов и в настоящее время считается классической. В дальнейшем теория микрогальванических элементов была развита в работах **Г. В. Акимова** и его сотрудников. Их представления о механизме коррозионного процесса реальны и не утратили значения и в настоящее время, хотя, исходя из теории микрогальванических элементов, нельзя, например, объяснить коррозию металлов высокой степени чистоты.

С электрохимической точки зрения коррозия металлов – это не простое окисление металлов, так как этот переход должен сопровождаться сопряженно идущим восстановительным процессом. В результате ионизации металла освобождаются электроны $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + n\bar{e}$ и роль второго сопряженного восстановительного процесса состоит в их ассимиляции подходящим окислителем Ox с образованием устойчивого соединения Red : $Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$. Ионизация металла (анодная реакция) и процесс восстановления окислительного компонента коррозионной среды (катодная реакция) – это *электрохимические процессы*. Следовательно, трактовка процессов коррозии металлов в электролитически проводящей коррозионной среде возможна лишь на базе *электрохимической кинетики*. В отличие от химических реакций **электрохимические процессы** контролируются не только концентрацией реагирующих веществ, температурными и другими параметрами, но и главным образом **зависят от электродного потенциала корродирующего металла**. Это в равной мере относится и к анодному, и к катодному процессам.

Особенностью электрохимических коррозионных процессов является то, что при них (в отличие от анодного окисления) одновременно на одной и той же поверхности, но на разных её участках, протекают два типа процессов:

– *анодный* – окисление поверхности металла $Me^0 - n\bar{e} \rightleftharpoons Me^{n+}$, эти участки поверхности (-) теряют электроны и переходят в окружающую электропроводящую среду в виде катионов Me^{n+} ;

– *катодные* – на этих участках поверхности (+) задерживаются переместившиеся сюда электроны и, взаимодействуя с различными окислителями из окружающей среды, их восстанавливают:

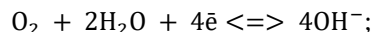
а) восстановление металла из электролита $Me^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons Me^0$;

б) восстановление ионов водорода (в кислотной среде) $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$;

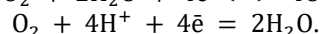
в) восстановление молекул воды (в нейтральной или основной среде) $2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$;

г) восстановление молекул кислорода, растворенного в воде

$$(pH \geq 7)$$



$$(pH < 7)$$



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде при электрохимической коррозии, называются **деполяризаторами**. При атмосферной коррозии, например, деполяризатором является кислород.

Как следует из приведенного механизма, **электрохимическая коррозия на неоднородной (гетерогенной) поверхности металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента**.

Поскольку поверхность промышленного металла, чаще сплава, всегда энергетически неоднородна (из-за наличия примесей, различий фазового и химического состава и пр.), на участках с более отрицательным потенциалом идёт процесс окисления, а на участках поверхности с более положительным потенциалом – процесс восстановления кислорода или водорода, или самих металлов, входящих в состав сплавов. При электрохимической коррозии разрушение поверхности происходит в результате работы огромного количества *коррозионных микроэлементов, обладающих собственными ЭДС*.

Возможность возникновения и протекания коррозии определяется по знаку ЭДС коррозионного микроэлемента: если $\mathcal{E} = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red} = \mathcal{E}_{кор} > 0$, то *коррозия возможна*. Следовательно, *коррозия возникает при условии, что потенциал окислителя* (кислорода, катионов H^+ или металлов-примесей) *выше потенциала основного металла*:

$$\varphi_{Ox} > \varphi_{Me^{n+}/Me} \text{ или } \varphi_K > \varphi_{Me^{n+}/Me}. \quad (2.8.3)$$

Для анализа чаще всего используются следующие формулы расчета значений окислительных потенциалов при температуре 298 К с **кислородным деполяризатором** φ_{O_2/OH^-} и **водородным деполяризатором** φ_{2H^+/H_2} :

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,227 + 0,0147 \lg p_{O_2} - 0,0591 pH \quad (2.8.4)$$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,0591 pH - 0,0295 \lg p_{H_2}. \quad (2.8.5)$$

При анализе следует руководствоваться следующими правилами с учетом pH среды электролита, окружающего металл:

а) если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода (например, у благородных металлов Au, Pt, Pd), то коррозия металла невозможна ни при каких условиях;

б) если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Потенциалы многих металлов лежат именно в этой области;

в) если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, а также Al, Zn.

Скорость электрохимической коррозии металла (v) выражают в массе разрушившейся поверхности, отнесённой к её площади и времени коррозии ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$), либо в толщине слоя разрушившегося металла (мм/год) по формулам:

$$v = \frac{M_{\text{Э}} i}{F} \quad \text{или} \quad v = \frac{M_{\text{Э}} i}{F \rho}, \quad (2.8.6)$$

где $\frac{M_{\text{Э}}}{F}$ – электрохимический эквивалент металла, $\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}$;

ρ – плотность металла, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$;

i – плотность коррозионного тока, $\frac{\text{А}}{\text{м}^2}$.

На процессы коррозии оказывают влияние:

– **внутренние факторы:** химический состав металла или сплава, наличие в нем посторонних включений, физическое состояние (структура, состояние поверхности, степень напряжения) и

– **внешние факторы** – характер корродирующей среды, скорость ее движения, температура и концентрация электролита.

Структурно-химический состав металла существенно сказывается на скорости коррозии. Чистые металлы подвержены коррозии в меньшей степени, чем их сплавы. Посторонние включения снижают сопротивление коррозии. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают однофазные сплавы (чистые металлы, твердые растворы, интерметаллические химические соединения). Многофазные сплавы (механические смеси) корродируют быстрее.

Типы и виды коррозии. В инженерной практике существуют различные принципы классификации процессов коррозии. Рассмотрим некоторые из них.

1. По механизму протекания коррозию классифицируют следующим образом:

- а) электролитная (солевая, кислотная, щелочная);
- б) под напряжением (блуждающие токи или производственные);
- в) кавитационная (в быстродвижущейся жидкой коррозионной среде);
- г) щелевая (в местах застоя раствора в зазорах, щелях, трещинах в условиях близости расположения двух поверхностей);
- д) контактная (контакт металлов с различными потенциалами);
- е) газовая (в среде газа-окислителя)
- ё) высокотемпературная (разрушение поверхностей нагрева, соприкасающихся с продуктами сгорания при температуре выше 700°C).

В качестве примера остановимся на **контактной коррозии** – это электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. При этом *коррозия металла с более отрицательным потенциалом обычно усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом замедляется или полностью прекращается*. Защита металлов от контактной коррозии осуществляется правильным подбором контактирующих металлов, использованием изолирующих прокладок, применением электрохимических методов защиты, введением ингибиторов коррозии.

2. По характеру коррозионных разрушений различают

- общую (сплошную),
- местную (питтинговую),
- межкристаллитную (пятнами, язвами, точками),
- интеркристаллитную (по границам зерен),
- транскристаллитную (по определенным кристаллографическим плоскостям),
- коррозионное растрескивание.

Разрушение металлической поверхности вследствие химического и электрохимического взаимодействия с коррозионной средой представлено на рисунке 2.8.1.

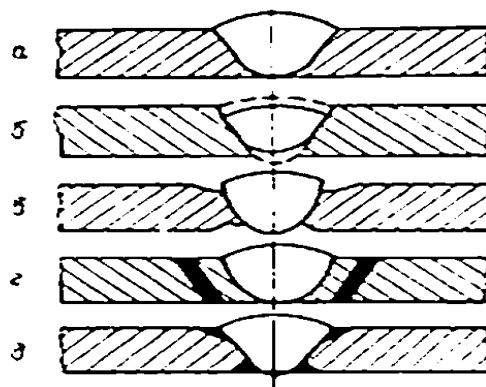


Рис. 2.8.1. Основные виды коррозии автомобильного оборудования: а) – общая; б), в) – местная структурно-избирательная; г) – межкристаллитная; д) – коррозионное растрескивание

Для автомобильного оборудования, например, характерны сплошная (равномерная и неравномерная) и местная коррозия (пятна и язвы, точечная, контактная и щелевая). Для трубопроводов более характерна кавитационная коррозия, сопровождающаяся растрескиванием поверхности.

Сплошная коррозия – постепенное уменьшение первоначальной толщины элементов приборов, аппаратов и деталей машин. Скорость коррозии при этом может быть заранее рассчитана, исходя из имеющихся данных по коррозионной стойкости конструкционных материалов в конкретных технологических средах.

Местная (избирательная) коррозия охватывает отдельные участки поверхностей или деталей из-за непостоянства структуры и свойств материала, состояния поверхности, неоднородного напряжения в элементах конструкции и т. п. Оценивать и прогнозировать процессы развития местной коррозии практически невозможно, поэтому она во многих случаях приводит к внезапному выходу конструкции из строя.

Межкристаллитная коррозия характерна для сварных конструкций, изготовленных из нержавеющей хромистых и хромоникелевых сталей, и **интеркристаллитная (ножевая) коррозия** – по линии сплавления.

Коррозионная усталость возникает при одновременном воздействии циклических растягивающих напряжений и агрессивной среды и обусловлена значительным понижением предела усталости в специфических условиях по сравнению с пределом усталости этих металлов на воздухе.

Коррозионное растрескивание имеет место при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних растягивающих напряжений с образованием *транскристаллитных или межкристаллитных трещин*.

Физико-химические основы процесса антикоррозионной защиты. Химические и электрохимические методы защиты.

В зависимости от характера коррозии и условий её протекания применяются различные методы защиты. Так например, предупреждение *коррозионного растрескивания* обеспечивается тремя путями:

- снижением растягивающих напряжений;
- предупреждением попадания в коррозионную среду ионов Cl^- , KOH , NaOH и т. п.;
- катодной защитой оборудования.

Распространенным способом борьбы с МКК является легирование стали стабилизирующими элементами (Ti, Nb, Ta) с более высоким сродством к углероду, чем Cr. Эти присадки предупреждают выделение карбидов хрома, связывая углерод в самостоятельные карбиды TiC, NbC, TaC.

Металлургические способы – легирование, модифицирование, пластическая деформация, шлифование, полирование с последующей пассивацией.

Реальный путь повышения работоспособности оборудования – защита металлов от коррозии с помощью антикоррозионных покрытий.

Любой метод защиты изменяет ход коррозионного процесса

КАТОДНАЯ ЗАЩИТА. Из всех методов защиты, основанных на изменении электрохимических свойств металла под действием поляризующего тока, наибольшее распространение получила *защита металлов путем наложения на них катодной поляризации (катодная защита)*. При смещении потенциала металла в сторону более электроотрицательных значений по сравнению с величиной $\phi_{\text{Me}}^0 / \text{Me}^{n+}$ скорость катодной реакции увеличивается, а скорость анодной – падает (см. рис. 2.8.2).

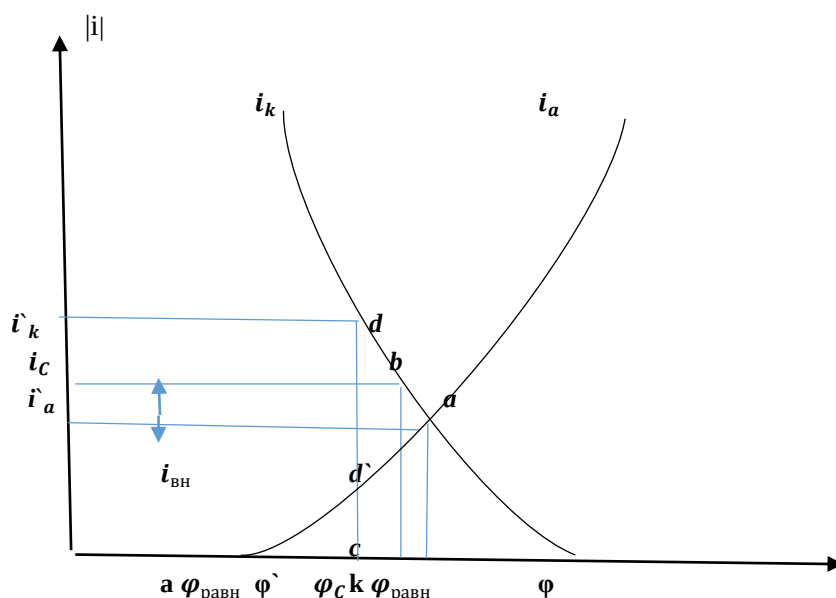


Рис. 2.8.2. Поляризационная диаграмма коррозионного процесса

По мере увеличения внешнего тока потенциал смещается в более отрицательную сторону и скорость коррозии будет непрерывно падать. В момент, когда ϕ корродирующего металла достигнет значения равновесного потенциала анодного процесса $\phi_{\text{равн}}$, скорость коррозии упадет до нуля, коэффициент торможения вырастет до бесконечности, а степень защиты до 100 %. Плотность тока, обеспечивающая полную катодную защиту, называется **защитным током** i_z (его величине на рис. 2.8.2 соответствует отрезок cd). Величина защитного тока не зависит от особенностей протекания анодной реакции, а целиком определяется катодной поляризационной кривой.

Защита металла катодной поляризацией применяется для повышения стойкости металлических сооружений в условиях почвенной и морской коррозии (морские суда, сельхозтехника), а также при контакте металлов с агрессивными жидкими средами (цистерны, рефрижераторы). Она экономически оправдана в тех случаях, когда коррозионная среда обладает достаточной электропроводностью, и потери напряжения (связанные с протеканием защитного тока), а следовательно, и расход электроэнергии сравнительно невелики.

Катодная поляризация защищаемого металла достигается либо наложением тока от внешнего источника, либо созданием макрогальванической пары с менее благородным металлом (обычно применяются Al, Mg, Zn и их сплавы). Этот металл играет роль анода (его называют «жертвенным анодом») и растворяется со скоростью, достаточной для создания в системе защитного тока (**протекторная защита**).

ЯВЛЕНИЕ ПАССИВНОСТИ. Скорость коррозии многих металлов значительно меньше в растворах сильных окислителей, чем в растворах слабых окислителей (например, Fe, Cr, Ni, Zr, Ti, Al). Уменьшение скорости коррозии (иногда на несколько порядков) в сильных окислителях называется **пассивацией металла**, а состояние металла — пассивным. Наиболее активные металлы находятся в пассивном (или близком к пассивному) состоянии даже в таких слабых окислителях, как вода. Это дает возможность использовать в качестве конструкционных материалов Mg, Ti, Al и др.

В чем причина такого явления?

Пассивное состояние обусловлено образованием очень тонкой пленки оксида, представляющего собой отдельную фазу, насыщенную хемосорбированным кислородом и, возможно, других частиц агрессивной среды. В результате происходит кислородная деполаризация поверхности, сильно тормозящая анодный процесс коррозии металла. В настоящее время вопрос сводится к изучению природы защитных образований на металле, в которых обычно участвует кислород.

АНОДНАЯ ЗАЩИТА. Такие металлы, как Cr, Ni, Ti, Zr легко переходят в пассивное состояние в агрессивных средах и устойчиво его сохраняют. Легирование металлов, менее склонных к пассивации, названными металлами приводит к образованию достаточно хорошо пассивирующихся сплавов. Примером служат разновидности сплавов Fe — Cr, представляющие собой нержавеющие кислотоупорные и водонепроницаемые стали. Какой термодинамический процесс при этом происходит?

При образовании пассивных пленок под действием анодной поляризации от внешнего источника или за счет хемосорбции потенциал металла смещается в более отрицательную сторону и замедляет скорость коррозии. Если $\phi_{\text{Ме}}$ становится отрицательнее равновесного, то скорость коррозии может упасть до нуля.

Применение анодной защиты целесообразно в сильно агрессивных средах (при перевозке кислот, щелочей, ядовитых веществ). Такая защита потребляет очень мало энергии и может применяться для защиты обычных конструкционных металлов, например, углеродистой и нержавеющей стали, во многих средах. Способ легко

подвергается контролю и не требует дорогостоящей обработки поверхности после обработки. Однако следует иметь в виду, что анодная (и катодная) защита не распространяется на газовую агрессивную среду.

Использование анодной защиты связано и со значительными трудностями, т. к. в местах подачи анодного тока на металл скорость его растворения резко увеличивается и нужны дополнительные меры предохранения этих участков.

ПОКРЫТИЯ как метод защиты металлов от коррозии. Защита металлов, основанная на изменении их свойств, осуществляется или специальной обработкой поверхности, или легированием. Обработка металлов с целью уменьшения скорости коррозии проводится одним из следующих способов:

а) покрытие металла поверхностными пассивирующими пленками из его же трудно растворимых соединений (оксиды, фосфаты, сульфаты, вольфраматы или их комбинации);

б) создание защитных слоёв из смазок, битумов, красок, эмалей и т. п.;

в) нанесение покрытий из других металлов, более стойких в конкретных условиях эксплуатации изделий (лужение, меднение, никелирование, хромирование, свинцевание, родирование, серебрение и золочение и т. п.).

Защитное действие большинства поверхностных пленок можно отнести на счет вызванной ими механической изоляции металла от окружающей среды. Повышение устойчивости железных и стальных изделий при покрытии их поверхности осадками других металлов обусловлено и механической изоляцией поверхности, и изменением её электрохимических свойств.

Общим недостатком этих методов является то, что при удалении (вследствие износа или повреждения) поверхностного слоя скорость коррозии на поврежденном месте резко возрастает, а повторное нанесение защитного покрытия не всегда возможно.

Диффузионная металлизация – процесс насыщения поверхности изделий при высокой температуре устойчивыми к агрессивной среде элементами: алюминием, хромом, кремнием, бором. Ее проводят при совместном нагревании изделия и элемента покрытия, который может использоваться как в виде порошка с добавкой хлоридов, так и в виде паров его летучих соединений. При таком совместном нагревании выделяющийся элемент в атомном состоянии диффундирует в поверхностный слой изделия, что обеспечивает хорошее сцепление с защищаемым металлом. Образовавшийся поверхностный слой приобретает устойчивость к коррозии, повышенную твердость и износостойкость.

Процесс насыщения сложный и длительный. Хромирование, например, осуществляется при температуре 1000–1150 °С в течение 20–25 часов в жидкой, газообразной и твердой (порошках) средах. Силицирование осуществляется при температуре 1100–1200 °С в течение 10–24 часов. И в этом основной недостаток метода диффузионной металлизации.

Легирование – более эффективный (хотя и более дорогой) метод защиты. Например, сплавы меди с золотом работают как замедлители коррозии меди при соотношении Cu – Au = 1:1. Меньше включений требуется, если они способны образовывать на поверхности пассивные пленки. Так, достаточно 2–3 % хрома для резкого повышения коррозионной стойкости сталей.

ИНГИБИРОВАНИЕ. Скорость коррозии можно снизить также изменением свойств коррозионной среды. Это достигается или соответствующей обработкой самой среды (путем уменьшения концентрации её компонентов), в результате чего уменьшается её агрессивность, или введением в агрессивную среду небольших добавок специальных веществ – ингибиторов (замедлителей) коррозии.

Анодные ингибиторы могут уменьшать скорость коррозии двояким способом: непосредственным торможением анодного перехода ионов металла в раствор или сокращением анодной поверхности из-за образования защитных пленок.

Если уменьшение коррозии связано с первым способом, то интенсивность коррозии (то есть скорость коррозии на единицу поверхности корродирующего участка) также падает. Но при сокращении анодной (и соответственном увеличении катодной) поверхности могут наблюдаться случаи роста интенсивности коррозии. Это происходит тогда, когда сокращение анодной поверхности (то есть отношение анодной поверхности, работавшей до добавки замедлителя, к поверхности, продолжающей работать анодом после его добавки) превосходит соответствующее уменьшение силы коррозионного тока. Поэтому анодные замедлители могут оказываться даже вредными.

Замедлители коррозии в связи с этим часто делят на «безопасные» и «опасные», то есть на такие, которые могут привести к ее увеличению. Если в коррозионный раствор вводится достаточное количество анодного замедлителя, то как правило, коррозионный процесс подавляется полностью, то есть при правильном использовании таких замедлителей они являются весьма эффективными. Замедлители коррозии – окислители обычно оказываются опасными, если коррозионный процесс протекает с катодным контролем.

2.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ II

Тест № 3

к темам 5 и 6: «Основы диффузионной кинетики электродных процессов», «Катодное выделение металлов и сплавов».

Трудоемкость – 5 баллов

А) Выбрать правильный ответ.

1. Экспериментально измеренная величина электродного потенциала показывает:
 - а) во сколько раз она больше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - б) во сколько раз она меньше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - в) на сколько раз она меньше или больше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - г) абсолютное значение этого потенциала.
2. Металлическая пластинка в редокс-электроде заряжается положительно в случае:
 - а) избыточного содержания в растворе восстановленной формы;
 - б) избыточного содержания в растворе окисленной формы;
 - в) одинакового содержания в растворе восстановленной и окисленной форм;
 - г) при концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе, равной 1 моль/дм³.
3. Стандартный или нормальный редокс-потенциал возникает в гальванической системе:
 - а) при $t = 298\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - б) при $T = 298\text{ K}$ и активности окисленной и восстановленной форм равной 1 моль/дм³;
 - в) при $T = 298\text{ K}$ и любой одинаковой активности окисленной и восстановленной форм в растворе;
 - г) при $t = 298\text{ }^{\circ}\text{C}$ и активности окисленной и восстановленной форм в растворе равной 1 моль/дм³.
4. Электролиз из водного электролита гарантирует получение на катоде щелочного или щелочноземельного металла при условии ...
 - а) использования жидкого катода из цинка или алюминия и кислотного электролита;
 - б) использования твердого электрода из платины и основного электролита;
 - в) использования жидкого ртутного отрицательного электрода и хлоридного электролита;
 - г) получение щелочного металла электролизом из водного раствора невозможно ни при каких условиях.
5. Для образования в гальваническом производстве кристаллических хорошо сцепленных с основой осадков металлов необходимо:
 - а) незначительное смещение катодного потенциала от равновесного для данного металла;
 - б) повышение концентрации (активности) ионов восстанавливаемого металла в растворе (расплаве) электролита;
 - в) использование электролитов с комплексными ионами восстанавливаемого металла;
 - г) повышение плотности тока до величины предельной, смещение рН раствора электролита в основную зону.
6. Значения ЭДС обратимого и работающего гальванических элементов находятся в соотношении ...
 - а) ЭДС обратимого элемента больше, чем необратимого;
 - б) ЭДС обратимого элемента меньше, чем необратимого;
 - в) значения ЭДС обратимого и работающего гальванических элементов соизмеримы;
 - г) ЭДС работающего гальванического элемента меньше величины ЭДС элемента при разомкнутой цепи.
7. Напряжения разложения обратимого и работающего электролизёра находятся в соотношении ...
 - а) $U_{\text{обр.}} > U_{\text{раб.}}$;
 - б) $U_{\text{раб.}} > U_{\text{обр.}}$;
 - в) напряжения разложения равновесного и вынужденного процессов соизмеримы;
 - г) напряжение, подаваемое на электролизер, больше разности потенциалов обратимого процесса.
8. Скоростью электрохимического процесса называют:
 - а) изменение концентрации вещества на электроде за единицу времени;
 - б) количество вещества, прореагировавшее на единице площади поверхности электрода за единицу времени;
 - в) количество энергии, затраченной на получение 1 моля эквивалентов вещества на электроде за единицу времени;
 - г) массу вещества, прореагировавшего на электроде за единицу времени.
9. Поляризацией электрода называют:
 - а) отклонение потенциала электрода от его равновесного значения в результате пропускания электрического тока через межфазную границу электрод/электролит;
 - б) величину, показывающую во сколько раз потенциал электрода под током больше его равновесного значения;
 - в) увеличение потенциала электрода вследствие сопротивления прохождению тока через межфазную границу электрод/электролит;
 - г) уменьшение потенциала электрода вследствие сопротивления прохождению тока через межфазную границу электрод/электролит.

10. Электрохимической или химической поляризацией (перенапряжением) электрода называется ...
 - а) поляризация электрода вследствие замедленного разряда молекул или ионов растворителя на электроде;
 - б) поляризация электрода вследствие разности активностей ионов основного металла на поверхности электрода и в растворе электролита;
 - в) поляризация электрода, вызванная замедлением основной электрохимической реакции;
 - г) поляризация электрода вследствие водородной или кислородной деполяризации.
11. Уравнение Тафеля описывает связь между...
 - а) величиной перенапряжения электрода и плотностью тока;
 - б) скоростью электрохимической реакции и химической поляризацией электрода;
 - в) диффузионной поляризацией электрода и скоростью электрохимического процесса;
 - г) плотностью тока поляризации и природой электрода.
12. Кинетика электродных процессов, описывающая стадии массопереноса, называется...
 - а) электрохимической или химической;
 - б) диффузионной или концентрационной;
 - в) кристаллизационной;
 - г) активационной.
13. Явление поляризации электродов, как правило, является нежелательным, так как...
 - а) приводит к увеличению непроизводительных расходов электрической энергии;
 - б) приводит к появлению побочных реакций на электродах;
 - в) приводит к окислению электрода;
 - г) приводит к разогреву электролита и изменению его химического состава.
14. С ростом pH от 0 до 14 водородное перенапряжение...
 - а) линейно возрастает;
 - б) линейно убывает;
 - в) проходит через максимум,
 - г) не изменяется.
15. Скорость катодного процесса зависит от толщины при электродного слоя при поляризации ...
 - а) химической;
 - б) электрохимической;
 - в) концентрационной;
 - г) кристаллизационной.
16. Когда электрод находится при потенциале, равном равновесному, на нём устанавливается ...
 - а) стационарное состояние;
 - б) электрохимическое равновесие;
 - в) электрохимическая поляризация;
 - г) диффузионное равновесие.
17. Отличие поляризации электродов в гальваническом элементе и в электролизёре заключается в том, что
 - а) поляризация электродов в гальваническом элементе приводит в конечном счете к сближению потенциалов электродов и снижению выходного напряжения, а в электролизёре разность потенциалов растёт, что требует дополнительных затрат энергии, вызывая её перерасход;
 - б) в гальваническом элементе поляризация уменьшается во время его работы и выход количества электричества увеличивается, а в электролизёре поляризация возрастает во времени и выход количества электричества уменьшается;
 - в) в гальваническом элементе поляризация сохраняется и в состоянии покоя, поэтому элемент разряжается, а в электролизёре поляризация электродов появляется только в рабочем состоянии (под действием тока), повышая срок службы электродов;
 - г) в гальваническом элементе общая поляризация электродов равна сумме поляризаций катода и анода, а в электролизёре – их разности.
18. Энергия активации электрохимического процесса зависит от ...
 - а) природы веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции;
 - б) температуры и электропроводности электролита;
 - в) разности потенциалов электродов в двойном электрическом слое;
 - г) величины электродвижущей силы электролита.
19. Причиной поляризации электрода под действием электрического тока является ...
 - а) изменение энергии активации материала электрода вызывает его поляризацию;
 - б) снижение электропроводности электролита по сравнению с электропроводностью на электроде вызывает поляризацию последнего;
 - в) перезарядка поверхности электрода под действием электрического тока вызывает его поляризацию;
 - г) замедленность той или иной стадии электродного процесса является непосредственной причиной поляризации электрода.
20. Стандартным электродным потенциалом φ^0 для металлического электрода называется:
 - а) потенциал, условно принятый за стандарт;
 - б) потенциал, который возникает на электроде при определённых стандартных значениях температуры и

- внешнего давления системы;
- в) потенциал, который возникает на электроде при активности ионов металла соли в растворе равной 1 моль/дм³ и температуре 25 °С;
- г) потенциал, который возникает на электроде при активности ионов металла соли в растворе большей, чем 1 моль/дм³.
21. Величина электродного потенциала для металлического электрода рассчитывается по уравнению:
- $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}};$
 - $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me|Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}};$
 - $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \frac{RT}{E^0 F} \ln a_{Me^{n+}};$
 - $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me|Me^{n+}}^0 + \frac{nF}{RT} \ln a_{Me^{n+}}.$
22. Величина электродного потенциала для электрода второго рода зависит от ...
- концентрации ионов металла труднорастворимой соли в растворе;
 - концентрации аниона, общего для труднорастворимой и хорошо растворимой солей;
 - концентрации катионов металла хорошо растворимой соли;
 - общей концентрации всех ионов в растворе.
23. При температуре 25 °С потенциал хлорсеребряного электрода можно рассчитать по уравнению:
- $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me|Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+}$
 - $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me|Me^{n+}}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+};$
 - $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me|Me^{n+}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-};$
 - $\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me|Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{Cl^-}}.$
24. Примером электродов второго рода могут служить:
- цинковый электрод;
 - водородный электрод;
 - каломельный электрод;
 - стеклянный электрод.
25. Экспериментально измеренная величина электродного потенциала показывает:
- во сколько раз она больше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - во сколько раз она меньше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - на сколько она меньше или больше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - абсолютное значение этого потенциала.
26. Потенциал φ_2 определяемого электрода равен измеренной разности потенциалов $\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi$, если:
- его величина больше, чем величина потенциала электрода сравнения φ_1 ;
 - его величина меньше, чем величина потенциала электрода сравнения φ_1 ;
 - его величина равна величине потенциала электрода сравнения φ_1 ;
 - величина потенциала электрода сравнения равна нулю.
27. При измерении электродных потенциалов равным нулю принимают:
- потенциал стандартного водородного электрода;
 - потенциал стандартного хлорсеребряного электрода;
 - потенциал стандартного каломельного электрода;
 - разность потенциалов водородного и рабочего электродов.
28. Стандартным или нормальным электродным потенциалом металла называют разность потенциалов:
- между металлом, погружённым в дистиллированную воду и стандартным водородным электродом;
 - между металлом, погружённым в раствор своей соли и водородным электродом;
 - между металлом, погружённым в раствор своей соли с активностью ионов Me^{n+} равной 1 моль/дм³ и стандартным водородным электродом;
 - между раствором соли с активностью ионов одноименного металла Me^{n+} равной 1 моль/дм³, и водородным электродом.
29. Имеются пять окислительно-восстановительных систем: 1) $Fe^{3+}|Fe^{2+}$; 2) $Cu^{2+}|Cu^+$; 3) $Cl_2|2Cl^-$; 4) $BrO^-|Br^-$; 5) $Sn^{4+}|Sn^{2+}$. Значения их редокс-потенциалов равны, соответственно: 1) 0,771 В; 2) 0,16 В; 3) 1,36 В; 4) 0,76 В; 5) 0,153 В. В роли окислителя по отношению к системе $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ могут выступать:
- $Cu^{2+}|Cu^+$;
 - $Cl_2|2Cl^-$;
 - $BrO^-|Br^-$;
 - $Sn^{4+}|Sn^{2+}$.
30. Пластина из инертного металла в редокс-электроде:
- выступает в качестве посредника при обмене электронами между окисленной и восстановленной формами;
 - подвергается окислению за счет химического взаимодействия с компонентами редокс – системы;
 - подвергается восстановлению за счет химического взаимодействия с компонентами редокс – системы;

г) заряжается положительно или отрицательно в зависимости от соотношения между окисленной и восстановленной формами.

Тест № 4

к темам 7 и 8: «Анодное растворение металлов и теории пассивации поверхности электрода», «Электрохимическая коррозия металлов и сплавов как частный случай их анодного растворения».

Трудоемкость – 5 баллов

А) Выбрать правильный ответ.

1. Сущность электрохимической коррозии заключается в возникновении ...
 - а) в металле, находящемся в электролите, короткозамкнутых гальванических элементов;
 - б) на поверхности металла, находящегося в электролите, короткозамкнутых гальванических элементов;
 - в) на поверхности металла, находящегося в растворе не электролита, короткозамкнутых гальванических элементов;
 - г) в металле, находящемся в растворе не электролита, короткозамкнутых гальванических элементов.
2. Медная гайка накручена на болт, изготовленный из железа. При коррозии во влажном воздухе из этих деталей будет разрушаться ...
 - а) гайка;
 - б) болт;
 - в) болт и гайка;
 - г) детали корродировать во влажном воздухе не будут.
3. Скорость химической коррозии не зависит от...
 - а) температуры;
 - б) природы образующейся на металле пленки;
 - в) площади поверхности металла;
 - г) парциального давления газа-окислителя.
4. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева.
 - 1) Определите, анодом или катодом является эта часть гвоздя. 2) Укажите, какой процесс протекает при этом на противоположном электроде.
 - а) 1) анодом, 2) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$;
 - б) 1) анодом, 2) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$;
 - в) 1) катодом, 2) $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$;
 - г) 1) анодом, 2) $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$.
5. Из перечисленных растворов электролитов железо будет подвергаться наиболее интенсивной коррозии в растворе
 - а) HNO_3 (конц);
 - б) $MgCl_2$; в) H_2O ;
 - г) KOH ;
 - д) $K_2Cr_2O_7$.
6. Способы защиты от коррозии: 1) при котором в рабочую среду вводят вещества, уменьшающие агрессивность среды; 2) при котором нейтрализуют возникающий при коррозии электрический ток, – называются
 - а) пассивированием (1), анодной защитой (2) ;
 - б) ингибированием (1), катодной защитой (2);
 - в) комплексообразованием (1), протекторной защитой (2);
 - г) нейтрализацией (1), поляризацией (2).
7. Медный лист склепан алюминиевыми заклепками. Конструкция эксплуатируется во влажной атмосфере, насыщенной сернистым газом. На электродах данного коррозионного гальванического элемента будут протекать следующие процессы:
 - а) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$;
 - б) $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$;
 - в) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$;
 - г) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$;
 - д) $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$;
 - е) $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$.
8. На скорость атмосферной коррозии влияют факторы ...
 - а) влажность воздуха;
 - б) атмосферное давление;
 - в) скорость ветра;
 - г) загрязненность воздуха;
 - д) правильным являются первый и четвертый ответы.
9. Из перечисленных металлов пассивируются в холодной концентрированной кислоте ...
 - а) алюминий;
 - б) хром;
 - в) железо;

- г) медь;
д) правильными являются первый, второй и третий ответы.
10. Из приведенных утверждений не может быть отнесено к характеристике химической коррозии ...
а) разрушение металлов под действием агрессивных газов при температурах, исключающих конденсацию влаги на поверхности металла;
б) растворение металлов в жидкостях, не проводящих электрического тока;
в) окисление арматуры печей, деталей двигателей внутреннего сгорания;
г) химическая гетерогенная реакция жидкой или газообразной среды с поверхностью металла;
д) разрушение металлов в почвенных или грунтовых условиях.
11. Протекторная защита теплосилового оборудования относится к следующему методу защиты металлов от коррозии ...
а) катодная защита;
б) анодная защита;
в) металлическое покрытие;
г) химическое покрытие;
д) плакирование.
12. Металлом, наиболее подверженным электрохимической коррозии при контакте с оловом, является ...
а) магний;
б) свинец;
в) кобальт;
г) железо;
д) медь.
13. Уравнение, отвечающее электрохимической коррозии металла:
а) $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$;
б) $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$;
в) $2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Zn}(\text{OH})_2$;
г) $2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$.
14. Процесс отвода электронов с катодных участков при электрохимической коррозии называется:
а) деполяризацией;
б) ионизацией;
в) диссоциацией;
г) аэрацией;
д) катодной защитой.
15. Процесс коррозии лужёного железа в кислотной среде при нарушении целостности покрытия описывается уравнениями:
а) $\text{A: Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
б) $\text{A: Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$;
в) $\text{A: Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$;
г) $\text{A: Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{K: Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$;
д) $\text{A: Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$.
16. Атмосферная коррозия железа покрытого тонким слоем олова описывается уравнениями:
а) $\text{A: Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
б) $\text{A: Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$;
в) $\text{A: Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
г) $\text{A: Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{K: } 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$;
д) $\text{A: Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{K: Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$.
17. Первопричиной коррозии металлов является ...
а) их термодинамическая неустойчивость в различных средах при определенных условиях;
б) агрессивность окружающей среды при повышенных температурах;
в) отсутствие оксидной пленки на их поверхности;
г) высокое атмосферное давление.
18. Одним из практических методов защиты металла от коррозии является ...
а) его покрытие слоем лака или краски;
б) создание условий, уменьшающих или полностью исключающих возможность протекания коррозионного процесса;
в) погружение металла в бескислородную среду;
г) исключение его контакта с другим металлами.
19. Химической коррозией называют процесс, в котором ...
а) на поверхности металла образуется оксидная пленка;
б) металл подвергается окислению в коррозионной среде;
в) окисление металла и восстановление компонентов коррозионной среды протекают в одном акте;
г) металл выступает в роли восстановителя, а окружающая среда в роли окислителя.
20. Электрохимической коррозией называют процесс, в котором ...

- а) окислителем металла выступает коррозионная среда;
 - б) окружающая среда является электролитом, в котором окисляется металл;
 - в) скорость разрушения металла зависит от температуры и влажности окружающей среды;
 - г) ионизация металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и с разными скоростями.
21. Анодной защитой металла от коррозии называется ...
- а) вид электрохимической защиты, при котором анодная поляризация поверхности металла малыми токами приводит к его переводу в пассивное состояние;
 - б) гальваническое нанесение на поверхность защищаемого металла пленки из другого металла с более отрицательным электродным потенциалом;
 - в) вид химической защиты, сопровождающийся нанесением на поверхность металла защитного слоя из неметалла;
 - г) применение импульсных источников постоянного тока, воздействующих на поверхность металла;
 - д) введение в коррозионную среду ингибиторов коррозии.
22. Повышает коррозионную стойкость металла ...
- а) обработка его поверхности напильником или на токарном станке;
 - б) тонкая шлифовка наждачной бумагой, полирование сукном;
 - в) его поверхность, свежеработанная любым механическим способом;
 - г) его пассивирование в различных растворах электролитов.
23. Скорость электрохимической коррозии металла в растворе электролита зависит от ...
- а) pH раствора;
 - б) природы растворенного электролита и его концентрации;
 - в) температуры;
 - г) перемешивания.
24. Ингибиторами коррозионных процессов называют вещества, способные ...
- а) ускорять восстановительные процессы в окружающей среде, снижая тем самым скорость коррозии металлов и сплавов;
 - б) изменять электрохимические потенциалы поверхности металла на разных её участках;
 - в) заметно снижать скорость электрохимической коррозии металла или сплава;
 - г) ускорять процессы изменения химического состояния коррозионной среды.
25. Для защиты черных металлов от коррозии путем создания на поверхности окисной пленки погружением деталей в кипящий водный раствор едкого натра, селитры и пероксида марганца применяют способ ...
- а) фосфатирования;
 - б) оксидирования;
 - в) протекторной защиты;
 - г) карбонизации.
26. Коррозия, охватывающая отдельные участки поверхности металла, относится к типу ...
- а) точечной;
 - б) межкристаллитной;
 - в) питтинговой;
 - г) локальной;
 - д) подповерхностной.
27. Металл, применяемый для электрохимической защиты и имеющий более отрицательный или более положительный потенциал, чем у защищаемого металла, называется ...
- а) анодный протектор;
 - б) защитный потенциал;
 - в) протектор;
 - г) катодный потенциал.
28. Эмалирование – это ...
- а) способ придания красоты металлическому изделию;
 - б) электрохимический метод защиты металлов от коррозии;
 - в) защитное неметаллическое покрытие металла;
 - г) защитное металлическое покрытие металла.
29. Легирование – это ...
- а) специальное введение в сплав элементов, замедляющих процесс коррозии;
 - б) покрытие железного листа слоем олова – катодная защита от коррозии;
 - в) создание контакта с более активным металлом – анодная защита от коррозии;
 - г) покрытие металла краской, защищающее его от коррозии.
30. Присоединение к защищаемому металлу другого, более активного металла называется ...
- а) металлопокрытие;
 - б) контактная защита;
 - в) легирование;
 - г) протекторная защита.

2.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ГЛАВЕ II

2.3.1. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения по темам 5 и 6: «Основы диффузионной кинетики электродных процессов», «Катодное выделение металлов и сплавов»

А). Методические указания к решению химических задач.

Растворы и расплавы электролитов, также как и металлические проводники, обладают определенным сопротивлением прохождению электрического тока. Согласно закону Ома, сопротивление R равно отношению приложенного напряжения (или разности потенциалов) U (В) к силе прошедшего через проводник тока I (А):

$$R = U/I, \text{ Ом.} \quad (1)$$

С другой стороны, сопротивление проводника связано с его химической природой и размерами уравнением:

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{S}, \text{ Ом,} \quad (2)$$

где ℓ – длина проводника (м), S – площадь его поперечного сечения (м^2), ρ – удельное сопротивление проводника ($\text{Ом} \cdot \text{м}$) длиной 1 м и площадью поперечного сечения 1 м^2 .

Электрическая проводимость проводника (его способность проводить электрический ток) L , по определению является величиной, обратной сопротивлению проводника R : $L = \frac{1}{R}$, $\frac{1}{\text{Ом}}$ или См (сименс). (3)

По аналогии, **удельная электрическая проводимость** κ (каппа) – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$\kappa = 1/\rho \left(\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} \text{ или } \text{См/м} \right). \quad (4)$$

Если в роли проводника выступает раствор электролита, то для него удельная электрическая проводимость – это величина, обратная сопротивлению объема раствора между электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м друг от друга. Из уравнений (2), (3) и (4) получим: $\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}$ или $\kappa = L \cdot \varphi$, (5)

где L – общая электропроводность раствора электролита (См), $\varphi = \ell/S$ – постоянная сосуда, в который помещен электролит.

Молярная электрическая проводимость λ показывает электрическую проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя плоскими электродами, расположенными параллельно на расстоянии 1 м друг от друга, она связана с удельной электрической проводимостью κ следующим соотношением: $\lambda = \frac{\kappa}{C_\mu} = \kappa \cdot V$, $\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кмоль}}$ или $\frac{\text{См} \cdot \text{л}^2}{\text{моль}}$, (6)

где C_μ – молярная концентрация раствора кмоль/м^3 или моль/л ; V – разведение раствора, $V = 1/C_\mu$.

Эквивалентная электрическая проводимость ионов в растворе (в настоящее время её принято называть молярной электропроводностью с указанием в скобках той части иона или молекулы, которую она характеризует) определяется как сумма электропроводностей катионов и анионов, из которых состоит химическая формула вещества:

$$\lambda_\Sigma = \lambda_k + \lambda_a, \quad (7)$$

а в общем случае для **любого электролита**, содержащего i -видов ионов, его эквивалентная электропроводность равна

$$\lambda_\Sigma = \sum \lambda_i. \quad (8)$$

Эквивалентная и удельная электрические проводимости связаны между собой через нормальную концентрацию раствора, что выражается уравнением:

$$\lambda_\Sigma = \frac{\kappa}{C_N}, \quad (9)$$

где C_N – молярная концентрация эквивалента раствора электролита, кмоль/м^3 или моль/л . Если известны молярные концентрации эквивалентов заряженных частиц в растворе, то эквивалентную электрическую проводимость можно рассчитать по формулам: $\lambda = \frac{\kappa}{C_N(\text{Cat}) \cdot Z(\text{Cat}) \cdot N(\text{Cat})}$ или $\lambda = \frac{\kappa}{C_N(\text{An}) \cdot Z(\text{An}) \cdot N(\text{An})}$, (10)

где $C_N(\text{Cat})$ и $C_N(\text{An})$ – молярные концентрации эквивалентов катионов и анионов в электролите; $Z(\text{Cat})$ и $Z(\text{An})$ – заряды соответствующих ионов; $N(\text{Cat})$ и $N(\text{An})$ – количество соответствующих ионов в формуле вещества электролита.

Молярная электрическая проводимость, также как и удельная электрическая проводимость, сложно **зависит от концентрации раствора**. В очень разбавленных растворах при $C_\mu \rightarrow 0$ удельная электропроводность κ стремится к своему минимальному значению – электропроводности чистой воды: $\kappa \rightarrow \kappa_0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$. Зависимость молярной электропроводности от концентрации выражается **законом Кольрауша для слабых электролитов**

$$\lg \lambda = \lambda^\infty - \frac{1}{2} \lg C_N, \quad (11)$$

Молярная электрическая проводимость λ при $C_N \rightarrow 0$ стремится к своему **максимальному значению** молярной электропроводности при бесконечном разведении (λ^∞), называемой **предельной электропроводностью**. Эта величина постоянна для каждого конкретного вида ионов и не зависит от концентрации вследствие отсутствия ион-ионного взаимодействия в бесконечно разбавленном растворе. Согласно закону Кольрауша, **молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита**:

$$\lambda^\infty = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (12)$$

где λ_+^0 и λ_-^0 – **предельные подвижности ионов**. Эти величины прямо пропорциональны **абсолютной скорости движения ионов** в электрическом поле u_+^0 и u_-^0 :

$$\lambda_\pm^0 = u_\pm^0 \cdot F, \text{ где } F - \text{постоянная Фарадея.} \quad (13)$$

При этом абсолютной скоростью движения иона в электрическом поле называют *скорость перемещения иона при стандартных условиях в 0,001 н. растворе электролита на расстояние 1 м при условии падения напряжения в объеме 1 м³ на 1 В*, её определяют как частное от деления скорости v на напряженность электрического поля E :

$$u_{\pm}^0 = \frac{v}{E} = \frac{z_{\pm}}{6\pi r \eta}, \quad (14)$$

где $z_{\pm}$ – заряд иона; $6\pi r \eta$ – коэффициент торможения движению (коэффициент Стокса); r – радиус движущегося иона; η – вязкость электролита. Величина электропроводности *при бесконечном разбавлении* λ^{∞} значительно больше молярной электропроводности ионов в реальном растворе λ . Для *сильных электролитов* отношение молярной электропроводности при концентрации C_N к электропроводности при бесконечном разбавлении раствора называется *коэффициентом электропроводности*. А в случае *слабых электролитов*, согласно теории диссоциации, λ будет зависеть не только от концентрации, но и от ионной силы электролита, т. е. его *степени диссоциации α* :

$$\lambda = \lambda^{\infty} \cdot \alpha, \quad (15)$$

и далее, с учетом закона Оствальда,

$$\lambda = \lambda^{\infty} \cdot \sqrt{\frac{K_d}{C_{\mu}}} \quad \text{или} \quad K_d = \frac{\lambda^2}{\lambda^{\infty}(\lambda^{\infty} - \lambda)} C_{\mu}. \quad (16)$$

Для растворов *слабых электролитов* с константой диссоциации $\alpha \leq 1 \cdot 10^{-5}$ зависимость λ от молярной концентрации электролита C_{μ} подчиняется логарифмическому уравнению: $\lg \lambda = a - \frac{1}{2} \lg C_{\mu}$, (17)

а для растворов *сильных электролитов*, согласно уравнению Кольрауша,

$$\lambda = \lambda^{\infty} - b\sqrt{C_{\mu}}, \quad (18)$$

или в общем виде

$$\lambda = \lambda^{\infty} - b\sqrt{I}, \quad (19)$$

где I – ионная сила раствора, a и b – константы (справочные величины), определяемые природой электролитов и растворителей и не зависящие от их концентрации.

Температурная зависимость удельной электрической проводимости в небольшом интервале температур ($\sim 60^{\circ}$) можно представить более простыми эмпирическими уравнениями:

$$\kappa_T = \kappa_{298} \cdot [1 + \alpha(T - 298)] \quad \text{или} \quad \kappa_{t_2} = \kappa_{t_1} [1 + \alpha(t_2 - t_1)], \quad (20)$$

где α – эмпирический *температурный коэффициент*, равный для сильных кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃ и др.) 0,0154, для сильных оснований (NaOH, KOH) 0,0190, и для солей (MeAn) 0,0221. Необходимо отметить, что *температурные коэффициенты удельной и эквивалентной электрической проводимости одинаковы*. На практике зависимость электропроводности концентрированных сильных электролитов от температуры определяется эмпирически и, например, для одно-одновалентных сильных электролитов с концентрацией от 0,1 до 3 ÷ 4 н. (или от $1 \cdot 10^2$ до $3 \cdot 10^3 \div 4 \cdot 10^3$ моль/м³) может быть рассчитана с точностью до 5 % по формуле:

$$\lambda_t = (1,1 - 0,33\sqrt{C_N \cdot 10^{-3}}) \cdot \lambda_t^{\infty}, \quad (21)$$

где λ_t – молярная электропроводность раствора с концентрацией C_N моль/м³ или $C_N \cdot 10^{-3}$ моль/л и температуре $t^{\circ}\text{C}$; λ_t^{∞} – предельная электропроводность при бесконечном разбавлении при температуре $t^{\circ}\text{C}$. С учетом уравнения (12), предельные подвижности ионов λ_+^0 и λ_-^0 также имеют поправки на температуру согласно справочным данным (см. приложения).

Если речь идет о *смеси концентрированных сильных электролитов* (а на практике применяются именно такие электролиты), то в формулу (21) вносится поправка на смесь концентраций и предельных подвижностей ионов:

$$\lambda_t = (1,1 - 0,33\sqrt{\sum C_{N,i} \cdot 10^{-3}}) \cdot \sum \lambda_{t,i}^{\infty} \quad (22)$$

где $\sqrt{\sum C_{N,i}}$ – сумма концентраций всех электролитов в растворе, моль/м³; $\sum \lambda_{t,i}^{\infty}$ – сумма предельных молярных электропроводностей всех электролитов.

С учетом уравнения (9) можно рассчитать и удельную электропроводность концентрированного одно-одновалентного сильного электролита по формуле

$$\kappa_t = \lambda_t \cdot C_N \text{ (См/м)} \quad (23)$$

и сложного концентрированного раствора смеси нескольких электролитов по формуле $\kappa_t = \lambda_t \cdot \sum C_{N,i}$, (24)

Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1) Расчеты удельной и молярной электрической проводимости растворов электролитов.

1. Водный раствор, содержащий массовую долю магния хлорида, равную 5 %, обладает при стандартных условиях плотностью 1,040 г/см³ и удельной электрической проводимостью $6,43 \cdot 10^{-2}$ См/см. Определите молярную электрическую проводимость этого раствора.

Решение. Пересчитаем массовую долю растворенного вещества $\omega(\text{MgCl}_2)$ на его молярную концентрацию $C_{\mu}(\text{MgCl}_2)$ по формуле $C_{\mu}(\text{MgCl}_2) = \frac{\omega(\text{MgCl}_2) \cdot \rho}{100 \cdot M(\text{MgCl}_2)}$ и получим: $C_{\mu}(\text{MgCl}_2) = \frac{5 \cdot 1,040}{100 \cdot 95} = 5,5 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{см}^3} \right)$.

Связь удельной и молярной электрической проводимости определяется зависимостью (6) теоретической части (раздел А): $\lambda = \frac{\kappa}{C_{\mu}}$. И тогда $\lambda = \frac{6,43 \cdot 10^{-2}}{5,5 \cdot 10^{-4}} = 116,9 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$.

Ответ: молярная электрическая проводимость раствора магния хлорида равна 116,9 См·см²/моль.

2. В ячейку для измерения электрической проводимости раствора, заполненную 0,08 М. раствором

кислоты уксусной, помещены параллельные электроды площадью 4 см² на расстоянии 2 см друг от друга. При напряжении 10 В и температуре 298 К через раствор пропущен электрический ток силой 20,5 мА. Пренебрегая особенностями конструкции ячейки, определите степень диссоциации, константу диссоциации и кислотность раствора кислоты, если при указанной температуре подвижности ионов H⁺ и CH₃COO⁻ соответственно равны

349,8 и 40,9 См·см²/моль. Значения подвижности ионов указаны с учетом постоянной Фарадея.

Решение. Для понимания алгоритма решения запишем условие задачи в краткой форме. При этом обратим внимание на уравнение (13) теоретической части (раздел А), согласно которому $\lambda^\infty(\text{H}^+) = u^0(\text{H}^+) \cdot F$ и $\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) = u^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot F$.

$$\text{Дано: } C_\mu = 0,08 \text{ моль/дм}^3 = 0,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3;$$

$$S = 4 \text{ см}^2;$$

$$l = 2 \text{ см};$$

$$U = 10 \text{ В};$$

$$I = 20,5 \text{ мА} = 0,0205 \text{ А};$$

$$\lambda^\infty(\text{H}^+) = 349,8 \text{ См·см}^2/\text{моль};$$

$$\lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ См·см}^2/\text{моль}$$

Найти: α ; K_d ; pH .

Связь между молярной и предельной электропроводностью раствора слабого электролита выражается уравнением (15) теоретической части (раздел А), согласно которому $\alpha = \lambda/\lambda^\infty$ (а), где по уравнению (12) раздела А

$$\lambda^\infty = \lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (\text{б}).$$

Чтобы найти молярную электропроводность λ , воспользуемся её связью с удельной электропроводностью κ через уравнение (9) $\lambda = \kappa/C_\mu$, а по уравнению (4) теоретической части $\kappa = 1/\rho$, откуда $\lambda = 1/C_\mu \cdot \rho$. В свою очередь, удельное сопротивление раствора электролита ρ легко определяется по заданным параметрам ячейки из уравнения (2) теоретической части (раздел А): $\rho = RS/l = US/I$. Значит, $\lambda = I l / C_\mu U S$ (в).

$$\text{Константа диссоциации слабого электролита } K_d \text{ определяется по закону Оствальда } K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_\mu}{1-\alpha} \quad (\text{г}).$$

Концентрация ионов водорода в растворе $C_\mu(\text{H}^+) = \alpha \cdot C_\mu$, и, наконец, водородный показатель pH вычислим по формуле

$$pH = -\lg C_\mu(\text{H}^+) \quad (\text{д}).$$

Теперь произведем соответствующие расчеты.

$$\text{а). Из уравнения (3) предложенного алгоритма находим } \lambda = \frac{0,0205 \cdot 2}{0,08 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4} = 12,81 \text{ См·см}^2/\text{моль}.$$

$$\text{б). Из уравнения (2) находим предельную электропроводность } \lambda^\infty = 349,8 + 40,9 = 390,7 \text{ См·см}^2/\text{моль}.$$

в). По уравнению (1) рассчитываем степень электролитической диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = 12,81/390,7 = 0,0328 \text{ или } \alpha = 3,3 \text{ \%}.$$

г). Уравнение (4) используем для расчета константы электролитической диссоциации кислоты уксусной:

$$K_d = \frac{(0,0328)^2 \cdot 0,08}{1-0,0328} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

д). Концентрацию ионов водорода определяем так: $C_\mu(\text{H}^+) = 0,0328 \cdot 0,08 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Тогда водородный показатель кислотности электролита составит: $pH = -\lg 2,6 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 2,6 = 2,59$.

Ответ: $\alpha = 3,3 \text{ \%}$; $K_d = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$; $pH = 2,59$.

3. Молярные электрические проводимости 0,1 н. растворов LiNO_3 , NaNO_3 и NaCl при температуре 291 К равны, соответственно, 79,2; 87,2; 92,0 См·см²/моль. Рассчитайте эквивалентную электрическую проводимость 0,1 М. раствора LiCl .

По аналогии с предыдущей задачей запишем условие в краткой форме.

$$\text{Дано: } \lambda_3(\text{LiNO}_3) = 79,2 \text{ См·см}^2/\text{моль}; \lambda_3(\text{NaNO}_3) = 87,2 \text{ См·}\frac{\text{см}^2}{\text{моль}}; \lambda_3(\text{NaCl}) = 92,0 \text{ См·}\frac{\text{см}^2}{\text{моль}}.$$

Найти: $\lambda_3(\text{LiCl})$.

Решение. Согласно уравнению (7) теоретической части (раздел А) $\lambda_3 = \lambda_k + \lambda_a$, тогда

$$\lambda_3(\text{LiNO}_3) = \lambda(\text{Li}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-). \text{ Отсюда } \lambda(\text{NO}_3^-) = 79,2 - \lambda(\text{Li}^+);$$

$$\lambda_3(\text{NaNO}_3) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-) \text{ и } \lambda(\text{NO}_3^-) = 87,2 - \lambda(\text{Na}^+);$$

$$\lambda_3(\text{NaCl}) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) \text{ и } \lambda(\text{Na}^+) = 92,0 - \lambda(\text{Cl}^-).$$

Произведя соответствующие перестановки, получим: $79,2 - \lambda(\text{Li}^+) = 87,2 - 92,0 + \lambda(\text{Cl}^-)$, откуда

$$\lambda(\text{Li}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) = 84,0. \text{ Следовательно, } \lambda_3(\text{LiCl}) = 84,0 \text{ См·см}^2/\text{моль}.$$

Ответ: эквивалентная электрическая проводимость раствора лития хлорида равна 84,0 См·см²/моль.

2) Определение зависимости электрической проводимости растворов от температуры и концентрации электролитов.

1. Рассчитайте молярную и удельную электрическую проводимость раствора натрия гидроксида с концентрацией 4 н. при температуре 100 °С, если предельные молярные электрические проводимости ионов натрия и гидроксида при этой температуре равны, соответственно (См·м²/моль): $\lambda_{100}^\infty(\text{Na}^+) = 145 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{100}^\infty(\text{OH}^-) = 450 \cdot 10^{-4}$.

Решение. В этой задаче речь идет о концентрированном сильном электролите, электропроводность которого очень сильно зависит от многих факторов, учтенных в коэффициентах уравнения Кольрауша (а и б), полученных эмпирически с достаточной точностью. Воспользуемся уравнением (21) теоретической части (раздел А) и запишем

его для нашего электролита: $\lambda_{100}(\text{NaOH}) = [1,1 - 0,33 \cdot \sqrt{C_N(\text{NaOH})}] \cdot \lambda_{100}^{\infty}(\text{NaOH})$. При этом согласно уравнению (12) теоретической части, $\lambda_{100}^{\infty}(\text{NaOH}) = \lambda_{100}^{\infty}(\text{Na}^+) + \lambda_{100}^{\infty}(\text{OH}^-)$. А для определения удельной электропроводности раствора обратимся к уравнению (9) теоретической части, согласно которому

$$\kappa_{100}(\text{NaOH}) = \lambda_{100} \cdot C_N(\text{NaOH}) \text{ (См/м)}.$$

Произведем соответствующие расчеты:

$$\text{а) } \lambda_{100}^{\infty}(\text{NaOH}) = 145 \cdot 10^{-4} + 450 \cdot 10^{-4} = 595 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\text{б) } \lambda_{100}(\text{NaOH}) = (1,1 - 0,33 \cdot \sqrt{4}) \cdot 595 \cdot 10^{-4} = 262 \cdot 10^{-4} \text{ (См} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}});$$

$$\text{в) } \kappa_{100}(\text{NaOH}) = (262 \cdot 10^{-4}) \cdot (4 \cdot 10^3) = 104,8 \left(\frac{\text{См}}{\text{м}}\right). \text{ Справка: } C_N = 4 \text{ моль/л} = 4 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

Ответ: молярная электропроводность раствора натрия гидроксида при температуре 100°C равна $262 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, а его удельная электропроводность при этой же температуре равна $104,8 \text{ См/м}$.

2. Определите, как изменится молярная и удельная электрические проводимости $0,1 \text{ н.}$ раствора кальция сульфата при нагревании электролита от 18 до 100°C .

Решение. Воспользуемся уравнением (20) теоретической части (раздел А) и справочными данными о значениях предельных электропроводностей ионов при бесконечном разбавлении

$$\kappa_{100}(\text{CaSO}_4) = \kappa_{18}(\text{CaSO}_4) \cdot [1 + \alpha(100 - 18)].$$

Для солей температурный коэффициент $\alpha = 0,0221$ и он одинаков для удельной и молярной электропроводности при тех же температурах. Формулы для расчета молярной электропроводности, по аналогии с предыдущей задачей, нам известны из уравнений (21) и (12) теоретической части:

$$\lambda_t(\text{CaSO}_4) = [1,1 - 0,33 \cdot \sqrt{C_N(\text{CaSO}_4)}] \cdot [\lambda_t^{\infty}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + \lambda_t^{\infty}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})],$$

а удельную электропроводность рассчитаем по формуле (9) теоретической части:

$$\kappa_t(\text{CaSO}_4) = \lambda_t(\text{CaSO}_4) \cdot C_N(\text{CaSO}_4).$$

Согласно справочным данным (см. Приложение), значения предельной электропроводности ионов кальция и сульфата при температурах 291 и 373 К (18 и 100 градусов Цельсия соответственно) следующие (в $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$): $\lambda_{18}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 50,7 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{100}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 180,0 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{18}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 68,4 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{100}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 260,0 \cdot 10^{-4}$.

Произведем соответствующие расчеты:

$$\text{а) } \lambda_{18}(\text{CaSO}_4) = (1,1 - 0,33 \cdot \sqrt{0,1}) \cdot (50,7 \cdot 10^{-4} + 68,4 \cdot 10^{-4}) = 118,6 \cdot 10^{-4} \text{ (См} \cdot \text{м}^2/\text{моль});$$

$$\text{б) } \lambda_{100}(\text{CaSO}_4) = (1,1 - 0,33 \cdot \sqrt{0,1}) \cdot (180,0 \cdot 10^{-4} + 260,0 \cdot 10^{-4}) = 438,2 \cdot 10^{-4} \text{ (См} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}});$$

$$\text{в) } \kappa_{18}(\text{CaSO}_4) = (118,6 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,1 \cdot 103) = 1,19 \text{ См/м};$$

$$\text{г) } \kappa_{100}(\text{CaSO}_4) = 1,19 \cdot [1 + 0,0221(100 - 18)] = 3,35 \text{ См/м};$$

$$\text{д) } \frac{\lambda_{100}(\text{CaSO}_4)}{\lambda_{18}(\text{CaSO}_4)} = \frac{438,2 \cdot 10^{-4}}{118,6 \cdot 10^{-4}} = 3,7; \text{ е) } \frac{\kappa_{100}(\text{CaSO}_4)}{\kappa_{18}(\text{CaSO}_4)} = \frac{3,35}{1,19} = 2,8.$$

Ответ: при нагревании электролита от 18 до 100 градусов его молярная электропроводность увеличилась в $3,7$ раза, а удельная электропроводность – в $2,8$ раза.

3. Рассчитайте молярную и удельную электрическую проводимость раствора смеси концентрированных электролитов железа (II) сульфата ($4,44 \text{ н.}$) и серной кислоты ($1,24 \text{ н.}$) при температуре 25°C .

Решение. Для расчета электрической проводимости раствора смеси электролитов используем уравнение (22) теоретической части (раздел А), согласно которому:

$$\lambda_{298}(p - pa) = [1,1 - 0,33\sqrt{(C_N(\text{FeSO}_4) + C_N(\text{H}_2\text{SO}_4))}] \cdot [\lambda_{298}^{\infty}(\text{FeSO}_4) + \lambda_{298}^{\infty}(\text{H}_2\text{SO}_4)],$$

и уравнения (21) и (22) для расчета предельной электропроводности электролитов при бесконечном разведении:

$$\lambda_{298}^{\infty}(\text{FeSO}_4) = \lambda_{298}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}) + \lambda_{298}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}); \lambda_{298}^{\infty}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \lambda_{298}^{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{298}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}).$$

Согласно справочным данным (см. Приложение), значения предельной молярной электропроводности эквивалентов катионов и анионов при температуре 298 К (или 25°C) равны, соответственно (в $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$): $\lambda_{298}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}) = 53,5 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{298}^{\infty}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = 80,0 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{298}^{\infty}(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4}$. Вспомним также, что

$$\kappa_{298}(p - pa) = \lambda_{298}(p - pa) \cdot C_N(p - pa).$$

Произведем соответствующие вычисления: а) $\lambda_{298}^{\infty}(\text{FeSO}_4) = (53,5 + 80,0) \cdot 10^{-4} = 133,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}};$

$$\text{б) } \lambda_{298}^{\infty}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (349,8 + 80,0) \cdot 10^{-4} = 429,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}};$$

$$\text{в) } \lambda_{298}(p - pa) = [1,1 - 0,33 \cdot \sqrt{(4,44 + 1,24)}] \cdot (133,5 + 429,8) \cdot 10^{-4} = 176,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}};$$

$$\text{г) } \kappa_{298}(p - pa) = (176,6 \cdot 10^{-4}) \cdot 5,68 \cdot 10^3 = 100,3 \frac{\text{См}}{\text{м}}.$$

Ответ: молярная электропроводность раствора смеси концентрированных электролитов при температуре 25°C равна $176,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, а его удельная электропроводность равна $100,3 \text{ См/м}$.

2.3.2. Методические указания и обучающие примеры расчетных задач с алгоритмом их решения по темам 7 и 8: «Анодное растворение металлов и теории пассивации поверхности электрода», «Электрохимическая коррозия металлов и сплавов как частный случай их анодного растворения»

А). Методические указания к решению химических задач.

Коррозия возможна лишь в том случае, если потенциал окислителя положительнее потенциала металла $\varphi(\text{Me}) < \varphi(\text{Оx})$, т. е. если ЭДС коррозионного элемента имеет положительное значение $\mathcal{E}_{\text{кор}} > 0$, при этом

$$\mathcal{E}_{\text{кор}} = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{\text{Оx}} - \varphi_{\text{Red}}. \quad (1)$$

Поверхность металла всегда энергетически неоднородна (из-за наличия примесей в металле, различий по химическому и фазовому составу сплавов и др.), поэтому на участках металла, имеющих более отрицательное значение потенциала (анод), будет протекать процесс окисления этого металла.

Если металл находится в среде агрессивного газа, то при окислении (химическая коррозия) его поверхность покрывается слоем оксидной плёнки, в некоторых случаях защищающей металл (Al, Ti, Cr, Mo и др.) от дальнейшего окисления. Толщина этой плёнки (δ) растёт во времени (τ) по логарифмическому закону

$$\delta = k \ln \tau. \quad (2)$$

Химическая коррозия металлов – процесс самопроизвольный практически при любых условиях, т. к. он термодинамически выгоден:

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{mRT}{2} \ln \bar{P}(\text{O}_2) < 0. \quad (3)$$

Если же металл находится в соприкосновении с твердым или жидким электролитом, то окисление его поверхности происходит под действием разности потенциалов (электрохимическая коррозия) в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2 , NaCl и др.). Растворы имеют, как правило, кислотную среду (рис. 2.8.3.).

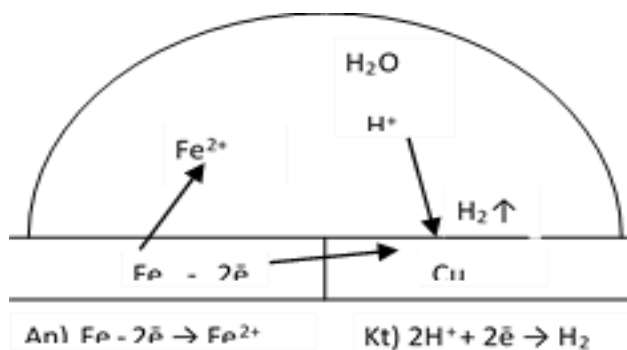


Рис. 2.8.3. Схема процесса электрохимической коррозии железа в кислотной среде

Например, CO_2 при растворении в воде образует угольную кислоту $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, которая диссоциирует: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Наиболее распространенными окислителями для металлов являются молекулы растворенного в воде кислорода воздуха O_2 и катионы H^+ электролита.

Коррозия с выделением водорода называется коррозией с водородной деполаризацией. Анодный процесс представляет собой окисление поверхности металла $\text{Me}^0 - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$. А катодные процессы при этом зависят от состояния среды: – в кислотной среде ($\text{pH} < 7$) восстанавливается протон по реакции $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$; – в основной или нейтральной средах ($\text{pH} \geq 7$) восстанавливается растворитель – вода по реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Равновесный потенциал водородного электрода при температуре 298 K описывается уравнением:

$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059\text{pH} - 0,0295\lg \bar{P}_{\text{H}_2}, \quad (4)$$

где $\bar{P}_{\text{H}_2}$ – относительное парциальное давление водорода, равное отношению парциального давления газообразного водорода в системе к стандартному атмосферному давлению $P = P/P_0$ и $P_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па.

При стандартных условиях и температуре 298 K парциальное давление равно стандартному $P_{\text{H}_2} = 1$ и тогда

$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059\text{pH}. \quad (5)$$

Коррозия с поглощением кислорода называется коррозией с кислородной деполаризацией. Анодный процесс такой же, как и в случае водородной деполаризации, а катодные процессы также зависят от состояния среды: – в кислотной среде ($\text{pH} < 7$) кислород восстанавливается по реакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$; – в основной и нейтральной средах ($\text{pH} \geq 7$) – по реакции $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$.

Равновесный потенциал кислородного электрода при температуре 298 K описывается уравнением:

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{4OH}^-} = 1,227 - 0,059\text{pH} + 0,0147\lg P_{\text{O}_2}, \quad (6)$$

где P_{O_2} – относительное парциальное давление кислорода. При температуре 298 K и в стандартных условиях $P_{\text{O}_2} = 1$ и

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{4OH}^-} = 1,227 - 0,059\text{pH}. \quad (7)$$

В зависимости от pH среды потенциалы водородного и кислородного электродов принимают различные значения, как отражено в таблице 2.8.1.

Таблица 2.8.1

Значения потенциалов водородного и кислородного электродов при коррозии в зависимости от pH окружающей среды

pH среды	$\varphi_{2\text{H}^+ \text{H}_2}$, В	$\varphi_{\text{O}_2 \text{4OH}^-}$, В
0	0	+1,229
7	-0,414	+0,814
14	-0,828	+0,414

На Рис. 2.8.4 представлена диаграмма зависимости потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды (**диаграмма Пурбэ**), которая широко используется для контроля катодных процессов при коррозии.

В водных средах, содержащих O_2 воздуха и катионы водорода H^+ , металлы корродируют по-разному, в зависимости от pH среды и потенциала металла:

- 1) если $\varphi_{\text{Me}} > \varphi_{\text{O}_2|\text{4OH}^-}$ – коррозия металла невозможна ни при каких условиях. Например, потенциал золота (а также Pt, Pd) во всей области pH положительнее потенциала кислородного электрода, поэтому золото с поглощением O_2 и выделением H_2 корродировать не может;
- 2) если $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} < \varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{O}_2|\text{4OH}^-}$ – возможна коррозия с поглощением кислорода O_2 , но не возможна с выделением водорода. Это условие справедливо для многих металлов и, в частности, для меди;
- 3) если $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}$ – протекает коррозия как с поглощением O_2 , так и с выделением H_2 . К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, цинк и др.

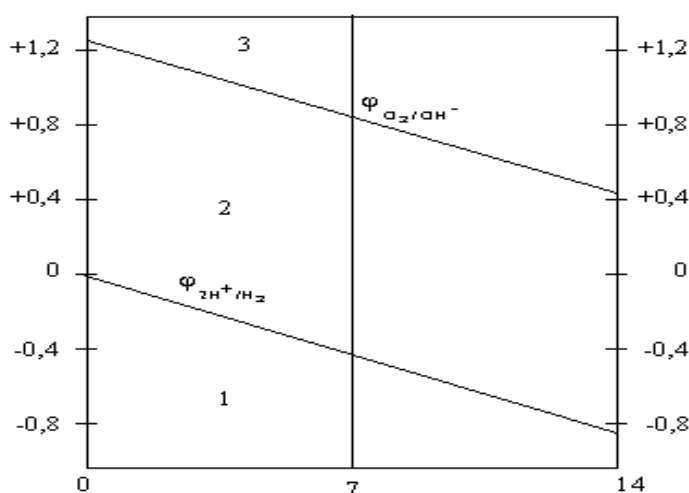


Рис. 2.8.4. Диаграмма Пурбэ для контроля потенциала водородного и кислородного деполаризатора при коррозии металлов

Скорость электрохимической коррозии металла (v) выражают в массе разрушившейся поверхности, отнесённой к её площади и времени коррозии ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$), либо в толщине слоя разрушившегося металла (мм/год) по формулам:

$$v = \frac{M_{\text{Э}} i}{F}, \quad v = \frac{M_{\text{Э}} i}{F \rho}, \quad \text{где} \quad (8)$$

$\frac{M_{\text{Э}}}{F}$ – электрохимический эквивалент металла, $\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}$; ρ – плотность металла, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$; i – плотность коррозионного тока, $\frac{\text{А}}{\text{м}^2}$.

Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1). Расчеты химической коррозии металлов и сплавов.

1. Определите, во сколько раз возрастет толщина оксидной пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии титана от 8 до 100 ч при температуре 300 °С.

Решение. На титане, как и на некоторых других металлах, при температуре ниже 350 °С пленка оксида, предохраняющая металл от дальнейшего разрушения, растет во времени по логарифмическому закону (уравнение 2 теоретической части): $\delta = k \ln t$. Тогда через 8 ч процесса её толщина будет равна $\delta_8 = k \ln t_1 = k \ln 8$, а через

100 ч после начала коррозии толщина пленки станет равной $\delta_{100} = k \ell n \tau_2 = k \ell n 100$. Отсюда следует, что толщина пленки увеличится в 2,2 раза: $\frac{\delta_{100}}{\delta_8} = \frac{k \ell n 100}{k \ell n 8} = \frac{4,605}{2,08} = 2,2$.

Ответ: за 92 часа коррозии толщина оксидной пленки на титане вырастет в 2,2 раза.

2. Определите термодинамическую возможность газовой коррозии изделия из углеродистой стали (Fe) до оксида железа (III) Fe_2O_3 под действием кислорода, относительное парциальное давление которого составляет $P_{\text{O}_2} = 0,2$ при температуре 350°C .

Решение. Процесс газовой химической коррозии стали протекает по уравнению $2\text{Fe} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ и его термодинамическая возможность определяется по изменению энергии Гиббса согласно формуле (3) теоретической части раздела: $\Delta G_{\text{кор}} = \Delta G_{\text{кор}}^0 - \frac{3RT}{2} \ell n P_{\text{O}_2}$. Необходимо доказать, что термодинамический потенциал этой системы уменьшается, а следовательно, процесс возможен.

Стандартное изменение энергии Гиббса при температуре 623 К ($350+273$) определим по 2-му закону термодинамики $\Delta G_{\text{кор}}^0 = \Delta H_{\text{кор}}^0 - T \Delta S_{\text{кор}}^0$, допуская, что $\Delta H_{\text{кор}}^0$ и $\Delta S_{\text{кор}}^0$ не зависят от температуры. Тогда, согласно 3-му следствию из закона Гесса и справочным данным Приложения:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{кор}}^0 &= \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Fe}) - \frac{3}{2}\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{O}_2); \text{ и } \Delta H_{\text{кор}}^0 = -822,16 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta S_{\text{кор}}^0 &= S^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2S^0(\text{Fe}) - \frac{3}{2}S^0(\text{O}_2); \Delta S_{\text{кор}}^0 = 89,96 - 2 \cdot 27,15 - \frac{3}{2}205,04 = -271,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \\ \Delta G_{\text{кор}}^0 &= -822,16 - 623 \cdot (-271,9 \cdot 10^{-3}) = -652,77 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.\end{aligned}$$

Теперь рассчитаем изобарный потенциал коррозионного процесса при заданных условиях:

$$\Delta G_{\text{кор}} = -652,77 - 1,5 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 623 \cdot \ell n 0,2 = -652,77 + 12,50 = -640,27 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Расчет показал, что $\Delta G_{\text{кор}} < 0$, значит, процесс химической газовой коррозии стали термодинамически возможен при температуре 623 К и относительном парциальном давлении кислорода 0,2.

Ответ: коррозия возможна, т. к. $\Delta G_{\text{кор}} < 0$.

3. Определите область температур, при которой невозможна коррозия алюминия под действием газообразного хлора в стандартном состоянии. Составьте уравнение возможного процесса.

Решение. Химическая коррозия алюминия под действием газообразного хлора протекает по уравнению:

$\text{Al} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{AlCl}_3$. Этот процесс невозможен, если $\Delta G_{\text{кор}} > 0$, а в стандартных условиях

$\Delta G_{\text{кор}}^0 = \Delta H_{\text{кор}}^0 - T \Delta S_{\text{кор}}^0 > 0$. Отсюда $T < \frac{\Delta H_{\text{кор}}^0}{\Delta S_{\text{кор}}^0}$. Произведем соответствующие расчеты. Для этого воспользуемся

3-м следствием из закона Гесса и справочными данными Приложения и получим:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{кор}}^0 &= \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{AlCl}_3) - \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Al}) - \frac{3}{2}\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Cl}_2); \Delta H_{\text{кор}}^0 = \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{AlCl}_3) = -697,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \\ \Delta S_{\text{кор}}^0 &= S^0(\text{AlCl}_3) - S^0(\text{Al}) - \frac{3}{2}S^0(\text{Cl}_2); \Delta S_{\text{кор}}^0 = 167,0 - 28,32 - 1,5 \cdot 222,96 = -195,76 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.\end{aligned}$$

Отсюда $T < \frac{-697,4}{-195,76 \cdot 10^{-3}} < 3,56 \cdot 10^3 \text{ К}$.

Ответ: коррозия алюминия в атмосфере газообразного хлора невозможна при температуре меньше 3560 К.

2) Расчеты электрохимической коррозии металлов и сплавов.

1. Определите, возможна ли в стандартных условиях электрохимическая коррозия олова (Sn) в водном растворе с $pH = 6$ при контакте с воздухом, относительные парциальные давления водорода и кислорода в котором равны, соответственно, 0,01 и 0,21. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.

Решение. Поскольку коррозией является процесс окисления металла, то на аноде должна протекать реакция окисления олова по уравнению: $\text{Sn} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$, поскольку стандартный электродный потенциал олова, согласно Приложению, равен $\varphi_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^0 = -0,136 \text{ В}$.

На катоде при этом возможны два процесса: восстановление катионов водорода по реакции $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$, (среда слабокислотная), или кислорода по реакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$.

Определим потенциалы вероятных окислителей по уравнению Нернста (уравнения 4 и 6 теоретической части): $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 + 0,0147 \ell g P_{\text{O}_2} - 0,0591 pH$; $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - 0,0591 pH - 0,0295 \ell g P_{\text{H}_2}$. Произведем расчеты по этим уравнениям. Тогда: $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 + 0,0147 \ell g 0,21 - 0,0591 \cdot 6 = 0,864 \text{ В}$;

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - 0,0591 \cdot 6 - 0,0295 \ell g 0,01 = -0,296 \text{ В}.$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов: $\mathcal{E}^I = \varphi_{\text{K}}(\text{H}_2) - \varphi_{\text{A}}(\text{Sn}) = -0,296 - (-0,136) = -0,160(\text{В}) < 0$, следовательно, коррозия с выделением водорода невозможна;

$\mathcal{E}^{II} = \varphi_{\text{K}}(\text{O}_2) - \varphi_{\text{A}}(\text{Sn}) = 0,864 - (-0,136) = 1,0(\text{В}) > 0$, значит, коррозия с поглощением кислорода возможна.

Ответ: коррозия олова в атмосфере воздуха при стандартных условиях протекает с кислородной деполяризацией. Уравнения реакций: на аноде $\text{Sn} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$; на катоде $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Магний равномерно корродирует в морской воде со скоростью $1,45 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$. Определите плотность коррозионного тока этого процесса и скорость коррозии, выраженную в мм/год, если плотность металла составляет $\rho_{\text{Mg}} = 1,74 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Решение. Согласно уравнению (8) теоретической части раздела А, скорость химической коррозии (v) прямо пропорциональна плотности коррозионного тока, возникающего между металлом и окружающей средой

$v = \frac{M_3(\text{Me}) \cdot i}{F} \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right)$, отсюда легко определить плотность тока $i = \frac{vF}{M_3(\text{Me})} \left(\frac{\text{А}}{\text{м}^2} \right)$. В этой расчетной формуле постоянная Фарадея $F = 96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}}$; $M_3(\text{Mg}) = \frac{M(\text{Mg})}{2} = 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$; скорость коррозии $v = \frac{1,45 \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{сутки}} \right)}{24(\text{ч}) \cdot 3600(\text{с})} = 1,68 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$. И тогда $i = \frac{1,68 \cdot 10^{-5} \cdot 96500}{12} = 0,135 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$.

Для перевода размерности скорости коррозии в мм/год необходимо умножить заданную величину на число дней в году (365) и разделить на плотность металла, подвергающегося коррозии:

$$v' = \frac{1,45 \cdot 365}{1,74 \cdot 10^3} = 0,304 \frac{\text{мм}}{\text{год}} = 304 \frac{\text{мм}}{\text{год}}.$$

Ответ: $i = 0,135 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$; $v' = 304 \frac{\text{мм}}{\text{год}}$.

3. Изделие из железа с алюминиевым покрытием погрузили в 0,01 М. раствор алюминия хлорида AlCl_3 . Определите, как будет протекать коррозия этого изделия при комнатной температуре. Напишите уравнения возможных электродных процессов.

Решение. Коррозия (окисление металла) происходит в электрохимической системе на аноде. При этом возможны два процесса: $\text{Al} - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$ или $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$. Для выбора металла, который будет подвергаться коррозии, воспользуемся значениями их стандартных электродных потенциалов (см. Приложение): $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$. Поскольку потенциал железа положительнее, то роль анода в этой паре выполняет алюминиевое покрытие, т. е. электрохимическая коррозия протекает с участием алюминия.

Чтобы определить тип катодного процесса, рассчитаем величину рН в прикатодном пространстве с учетом гидролиза электролита: $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$; $\text{pH} = -\lg C_{\mu}(\text{H}^+) = -\lg \beta C_{\mu}^0(\text{AlCl}_3) = -\lg \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{\mu}^0(\text{AlCl}_3)}{K_d^{\text{III}}(\text{Al}(\text{OH})_3)}}$,

Здесь $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$; $K_d^{\text{III}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,0 \cdot 10^{-9}$ (см. Приложение). И тогда

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,01}{1,0 \cdot 10^{-9}}} = -\lg \sqrt{1 \cdot 10^{-7}} = 3,5.$$

Расчеты показывают, что среда кислотная, а значит, на катоде возможны два восстановительных процесса: а) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ (водородная деполяризация) и б) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ (кислородная деполяризация).

Пусть относительные парциальные давления водорода $\bar{P}_{\text{H}_2}$ и кислорода $\bar{P}_{\text{O}_2}$ равны единице, тогда равновесные катодные потенциалы водорода и кислорода, согласно уравнениям (5 и 7) теоретической части А, будут равны: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,0591 \text{pH} = -0,0591 \cdot 3,5 = -0,207 \text{ В}$; $\varphi_{\text{O}_2/4\text{H}^+}^0 = 1,229 - 0,0591 \text{pH} = 1,019 \text{ В}$.

ЭДС коррозионного процесса в случае водородной деполяризации, согласно уравнению (3) теоретической части раздела А, определится как $\mathcal{E}^I = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -0,207 - (-1,660) = 1,453 \text{ В} > 0$, процесс возможен.

ЭДС коррозионного процесса в случае кислородной деполяризации

$$\mathcal{E}^{\text{II}} = \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 - \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = 1,019 - (-1,660) = 2,679 \text{ В} > 0, \text{ процесс также возможен.}$$

Таким образом, на катоде будут протекать оба процесса – восстановление катионов водорода и растворенного в воде кислорода.

Ответ: на изделии из железа с алюминиевым покрытием будет коррозировать алюминий с водородной и кислородной деполяризацией в кислотной среде. Уравнения процессов: анод $\text{Al} - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$;

$$\text{катод } 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2; \text{ O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}.$$

3) Защита металлов и сплавов от коррозии.

1. Определите, будет ли защищено от коррозионного разрушения в стандартных условиях эксплуатации цинковое изделие, если его покрыть слоем электролитической меди и погрузить в 0,01 М. раствор серной кислоты. Напишите уравнения возможных процессов.

Решение. Сравнение стандартных электродных потенциалов меди и цинка (см. Приложение) показывает: $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763 \text{ В}$, и в случае нарушения покрытия в образовавшейся гальванической паре Cu/Zn роль анода будет выполнять цинк, т. е. покрытие не защитит цинковое изделие от коррозии. Однако при сохранении покрытия и полной изоляции основного металла в кислотной среде возможны иные процессы:

анодный – окисление меди $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$; катодный – водородная или кислородная деполяризация по реакциям $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ или $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$.

Проверим наши предположения, произведя расчеты возможных катодных потенциалов и помня, что $C_{\mu}(\text{H}^+) = 2C_{\mu}(\text{H}_2\text{SO}_4)$: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0591 \lg C_{\mu}(\text{H}^+)$; $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0591 \cdot \lg 0,02 = -0,100 \text{ В}$;

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 + 0,0591 \lg C_{\mu}(\text{H}^+) = 1,127 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0$ больше потенциала восстановления водорода, но меньше потенциала восстановления кислорода, то коррозия меди будет сопровождаться кислородной деполяризацией. Определим ЭДС коррозионного процесса: $\mathcal{E}^{\text{II}} = \varphi_{\text{K}}(\text{O}_2) - \varphi_{\text{A}}(\text{Cu}) = 1,127 - 0,337 = 0,790(\text{В}) > 0$.

Ответ: медь защищает цинковое изделие от коррозии в случае его герметичности (катодное покрытие), при этом протекают процессы: на аноде $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$; на катоде $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Напишите уравнения реакций электрохимической коррозии сплава железо-палладий Fe – Pd при pH = 10 и температуре 25 °С. Рассчитайте, сколько и какого металла подверглось коррозии, если при этом поглотилось 28 мл кислорода и выделилось 112 мл водорода (объемы газов приведены к нормальным условиям). Предложите анодное и катодное покрытие для защиты этого сплава от электрохимической коррозии.

Решение. Согласно данным Приложения, стандартные электродные потенциалы металлов, из которых состоит сплав, равны: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = 0,99 \text{ В}$. Поскольку коррозия на сплаве протекает избирательно и железо – более электроотрицательный металл, чем палладий, то оно и будет подвергаться электрохимической коррозии (анодный процесс) по реакции $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$.

Согласно условию задачи, коррозия протекает с кислородной и водородной деполяризацией в основной среде, ей соответствуют два параллельных катодных процесса:

а) выделение водорода $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

б) поглощение кислорода $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$.

В присутствии избытка гидроксид – ионов на поверхности сплава образуются нерастворимые железа гидроксиды и оксиды: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$;

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$; $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Количество вещества эквивалентов поглощенного и выделившегося газов легко определить:

$$n_3(\text{O}_2) = \frac{V_0(\text{O}_2)}{V_3(\text{O}_2)} = \frac{28 \text{ мл}}{5,6 \cdot 10^3 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$n_3(\text{H}_2) = \frac{V_0(\text{H}_2)}{V_3(\text{H}_2)} = \frac{112 \text{ мл}}{11,2 \cdot 10^3 \frac{\text{мл}}{\text{моль}}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

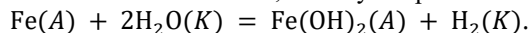
В общей сложности на катоде выделилось $n_3(\text{газов}) = 0,5 \cdot 10^{-2} + 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$.

Согласно закону эквивалентов, на аноде подверглось коррозии такое же количество эквивалентов металла, т. е. $n_3(\text{Fe}) = n_3(\text{газов}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$. Тогда масса железа из сплава, подвергшегося разрушению в результате коррозии, равна: $m(\text{Fe}) = n_3(\text{Fe}) \cdot M_3(\text{Fe})$; $m(\text{Fe}) = 0,015 \text{ моль} \cdot \frac{56}{2} \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,42 \text{ г}$.

Для защиты сплава от коррозии необходимо его покрыть слоем металла, потенциал которого отрицательнее потенциала железа (анодное покрытие), тогда корродировать будет покрытие. К таким металлам относятся алюминий, магний, цинк, хром и др. металлы (см. таблицу Приложения).

Покрытие сплава более электроположительным металлом, чем железо (катодное покрытие), защитит поверхность только на период отсутствия на ней повреждений. В противном случае коррозии подвергнется основа – защищаемый сплав. Причем, процесс будет идти с большей скоростью, чем без катодной защиты. К металлам катодной защиты на железном сплаве относятся медь, олово, свинец, серебро и др.

Ответ: коррозии подверглось железо в количестве 0,42 г. Суммарный электрохимический процесс



В дальнейшем возможно химическое окисление соединений железа (II) до соединений железа (III). Для защиты можно использовать гальванические покрытия сплава другими металлами: а) Al, Cr, Zn, Mg – анодное покрытие; б) Sn, Pb, Ag, Cu – катодное покрытие.

2.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ПО ГЛАВЕ II

2.4.1. Задания для самостоятельного решения химических задач по темам 5 и 6: «Основы диффузионной кинетики электродных процессов», «Катодное выделение металлов и сплавов»

1. Молярная электрическая проводимость раствора кислоты серной с массовой долей 38 % H_2SO_4 равна $140 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ при стандартных условиях. Определите удельную электрическую проводимость этого раствора, если его плотность $1,286 \text{ г/см}^3$. (Ответ: $\kappa = 69,8 \text{ См/м}$)
2. Молярная электрическая проводимость $0,1 \text{ М.}$ раствора серебра нитрата равна $94,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$. Определите электрическое сопротивление электролита, если расстояние между электродами составляет 3 см и площадь поверхности каждого электрода 7 см^2 . (Ответ: $R = 45 \text{ Ом}$)
3. Электрическое сопротивление $0,0025 \text{ М.}$ раствора калия сульфата при температуре 298 К равно 326 Ом , а сопротивление раствора калия хлорида в этой же ячейке оказалось равным 82 Ом . Удельная электропроводность раствора калия хлорида равна $0,277 \text{ См/м}$. Определите молярную электрическую проводимость раствора калия сульфата. (Ответ: $\lambda = 279,0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)
4. Electrodes с площадью поверхности 5 см^2 , находящиеся на расстоянии 10 см друг от друга, помещены в $0,01 \text{ М.}$ раствор кислоты уксусной при температуре 295 К . При разности потенциалов в 70 В через раствор пропущен ток силой $0,005 \text{ А}$. Определите удельную и молярную электрические проводимости этого раствора, пренебрегая особенностями конструкции ячейки. (Ответ: $\kappa = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$; $\lambda = 143,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$)
5. При температуре 298 К удельная электрическая проводимость раствора стронция хлорида с массовой долей растворенного вещества 10% равна $8,86 \text{ См/м}$, а плотность раствора равна $1,0925 \text{ г/см}^3$. Определите молярную и эквивалентную электрические проводимости данного раствора. (Ответ: $\lambda = 128,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\lambda_{\text{Э}} = 322,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)
6. Молярные электрические проводимости растворов натрия нитрата и калия иодида равны, соответственно ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$): $100,1 \cdot 10^{-4}$ и $123,4 \cdot 10^{-4}$. Вычислите удельную электрическую проводимость при температуре 291 К раствора смеси электролитов, если концентрация натрия нитрата в нем равна $0,005 \text{ М.}$, а калия иодида – $0,01 \text{ М.}$ (Ответ: $\kappa = 0,13 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$)
7. Удельная электрическая проводимость раствора калия иодида равна 89 См/м , а раствора калия хлорида той же концентрации – $186,5 \text{ См/м}$. Приготовлен раствор, содержащий обе указанные соли, удельная электрическая проводимость которого равна $98,4 \text{ См/м}$. Вычислите долю калия хлорида в растворе. (Ответ: $\omega (\text{KCl}) = 0,097$ или $9,7 \%$)
8. Две медные пластины с площадью поверхности 4 см^2 расположены параллельно друг другу на расстоянии 11 см . Пространство между ними заполнено $0,68 \text{ М.}$ раствором меди (II) сульфата. Молярная электрическая проводимость этого раствора равна $57,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определите, какое переменное напряжение должно быть приложено к пластинам, чтобы сила тока была равна $2,8 \text{ А}$. (Ответ: $U = 197,12 \text{ В}$)
9. Для предельно разбавленных растворов KBr , K_2SO_4 и Li_2SO_4 молярная электрическая проводимость равна, соответственно ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$): $151,6 \cdot 10^{-4}$; $307,0 \cdot 10^{-4}$; $237,2 \cdot 10^{-4}$. Вычислите молярную электрическую проводимость для предельно разбавленного раствора LiBr . (Ответ: $\lambda = 116,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)
10. Используя значения подвижности ионов при бесконечном разбавлении ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) ($\lambda_{298}^{\infty}(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{298}^{\infty}(\text{K}^+) = 73,5 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{298}^{\infty}(\text{Cl}^-) = 76,35 \cdot 10^{-4}$), вычислите удельную электрическую проводимость раствора, содержащего $0,001 \text{ М. HCl}$ и $0,005 \text{ М. KCl}$ при температуре 298 К . (Ответ: $\kappa = 0,15 \text{ См/м}$)
11. Рассчитайте молярную и удельную электропроводность раствора смеси концентрированных электролитов натрия гидроксида ($2,5 \text{ н.}$) и натрия хлорида ($4,0 \text{ н.}$) при температуре 273 К , если предельные молярные электрические проводимости ионов при этой температуре равны, соответственно ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$): $\lambda_{273}^{\infty}(\text{Na}^+) = 26,5 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{273}^{\infty}(\text{OH}^-) = 105,0 \cdot 10^{-4}$; $\lambda_{273}^{\infty}(\text{Cl}^-) = 41,0 \cdot 10^{-4}$. (Ответ: $\lambda = 51,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$; $\kappa = 129,35 \frac{\text{См}}{\text{м}}$)
12. Определите, как изменится молярная и удельная электрические проводимости водного раствора смеси концентрированных электролитов цинка сульфата ($2,0 \text{ н.}$), железа (II) сульфата ($2,5 \text{ н.}$) и кислоты серной ($0,5 \text{ н.}$) при нагревании раствора от 0 до $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (Ответ: λ увеличится в $1,7$ раза; κ – в $4,8$ раза)

2.4.2. Задания для самостоятельного решения химических задач по темам 7 и 8: «Анодное растворение металлов и теории пассивации поверхности электрода», «Электрохимическая коррозия металлов и сплавов как частный случай их анодного растворения»

1. Определите, во сколько раз возрастет толщина оксидной пленки при увеличении продолжительности равномерной газовой коррозии ванадия от 1,5 ч до 200 ч при температуре 350 °С.
(Ответ: $\delta >$ в 13 раз)
2. Определите скорость равномерной коррозии хрома в $\frac{\text{мм}}{\text{год}}$ и в $\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{сутки}}$, если плотность коррозионного тока составляет $0,062 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$.
(Ответ: $v_1 = 0,049 \text{ мм/год}$; $v_2 = 0,9625 \text{ г/м}^2 \cdot \text{с}$)
3. В раствор железа (II) хлорида опустили металлические пластины из цинка, магния и меди. Объясните, какая из этих пластин будет подвергаться химической коррозии, напишите уравнения соответствующих реакций с учетом деполяризации катода.
4. Определите область температур, в которой невозможна химическая коррозия стали (Fe) под действием сероводорода (H_2S) до FeS в стандартном состоянии. Составьте уравнение процесса.
(Ответ: $T > 3560 \text{ К}$)
5. Определите, возможна ли электрохимическая коррозия свинца в водном растворе с $\text{pH} = 5$ при контакте с воздухом (относительные парциальные давления водорода H_2 и кислорода O_2 равны соответственно 0,001 и 0,21). Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.
(Ответ: возможна коррозия с кислородной деполяризацией)
6. Назовите металлы, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем среду с pH : а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0. Ответ подтвердите соответствующими расчетами ЭДС.
7. Определите возможность электрохимической коррозии гальванической пары Fe – Cd, погруженной в 0,01 М. раствор FeCl_2 при комнатной температуре, принимая коррозию избирательной.
(Ответ: возможна коррозия железа с кислородной и водородной деполяризацией)
8. Приведите примеры анодных и катодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения анодных и катодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.
9. Определите, какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с $\text{pH} = 10$ в контакте с воздухом. Напишите уравнения протекающих реакций.
10. Определите, сколько и какого металла подверглось коррозии, если пара Cu – Zn находилась при $\text{pH} = 12$ в течение 2,5 мин при комнатной температуре. Установлено, что при этом выделилось 28 мл H_2 и поглотилось 56 мл O_2 (объемы приведены к нормальным условиям). Предложите анодное и катодное покрытия для защиты этого сплава от электрохимической коррозии.
(Ответ: $\Delta m(\text{Zn}) = 0,4086 \text{ г}$)

2.5. ЗАДАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО ГЛАВЕ II

Лабораторная работа № 6.

Тема: Исследование зависимости от концентрации и температуры электрической проводимости растворов электролитов, применяемых для электролитического осаждения металлов и сплавов.

1. Цель работы:

- а) установить характер зависимости удельной электрической проводимости растворов электролита от концентрации и температуры;
- б) определить оптимальные значения молярной концентрации и температуры электролита, при которых электропроводность раствора будет максимально высокой.

2. Теоретическое обоснование:

Общая электрическая проводимость раствора электролита (L) прямо пропорциональна **удельной электрической проводимости** этого раствора (κ): $\kappa = L \cdot \frac{l}{S} = L\varphi$ (м/м), (1)

где φ – постоянная сосуда, в котором измеряется электрическая проводимость

Удельная электропроводность с увеличением концентрации электролита сначала растет, затем убывает, проходя через максимум (рис. 2.5.1). В очень разбавленных растворах при $C_{\mu} \rightarrow 0$ удельная электропроводность κ стремится к своему минимальному значению – электропроводности чистой воды: $\kappa \rightarrow \kappa_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ См/м.

Эквивалентная электрическая проводимость λ показывает удельную электрическую проводимость единицы нормальной концентрации раствора электролита: $\lambda = \kappa / C_N$ (См·м²/кмоль или См·л²/моль). (2)

Эквивалентную электрическую проводимость можно рассчитать через концентрацию ионов электролита:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_N(Cat) \cdot Z(Cat) \cdot N(Cat)} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{\kappa}{C_N(An) \cdot Z(An) \cdot N(An)}. \quad (3)$$

Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для **сильных электролитов** выражается **законом Кольрауша**:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - b\sqrt{C_N}, \quad (4)$$

где b – коэффициент, зависящий от природы растворителя, электролита и температуры;

при **бесконечном разбавлении** $\lambda^{\infty} = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$, (5)

при этом λ_+^0 и λ_-^0 – **предельные подвижности ионов** и тогда $\lambda = a(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$, (6)

где a – коэффициент, зависящий от природы растворяемого вещества, растворителя и температуры. Связь между коэффициентами a и b выражается зависимостью $b = 0,0163(a - 0,0174)$ (7)

и для сильных кислот $a = 0,0164$, для щелочей $a = 0,019$ и для солей $a = 0,022$.

Зависимость от температуры молярной и удельной электрической проводимости подчиняется уравнению:

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + a(T_2 - T_1)]. \quad (8)$$

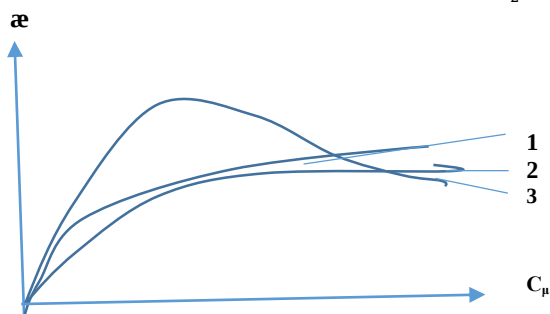


Рис. 2.5.1. Зависимость удельной электропроводности электролита от концентрации:

$C_{\mu 1}$ (кривая 1) > $C_{\mu 2}$ (кривая 2) > $C_{\mu 3}$ (кривая 3)

3. Приборы, оборудование, посуда, реактивы:

- а) Кондуктометр КЭЛ-1М2 – прибор для измерения электропроводности;
- б) ячейка Аррениуса с электродами – первичный преобразователь скорости движения ионов в электролите в электрическое сопротивление прохождению тока через раствор;
- в) термостат (или водяная баня) для стабилизации температуры в исследуемом электролите;
- г) аналитические весы с разновесами;
- д) термометр ртутный на 100 °С;
- е) мерные колбы на 50 или 100 мл;
- ж) реактивы: соли – кристаллогидраты $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; растворы H_2SO_4 (0,01н.) и KCl (0,01н.); H_2O дистиллированная.

4. Установка для измерения электропроводности раствора, его подготовка к работе и порядок измерений.

Кондуктометр КЭЛ-1М2 позволяет измерить электропроводность от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^2$ См/м. Диапазон измерения электрической проводимости разбит на восемь основных поддиапазонов. На рисунке 2.5.1 и 2.5.2 представлены внешний вид прибора и ячейки для проведения измерений электропроводности растворов.

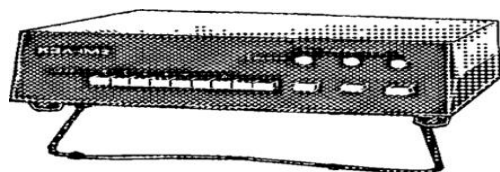
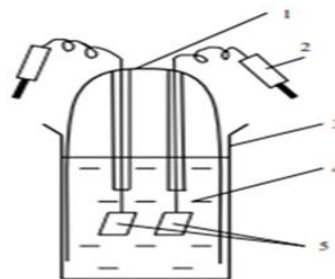


Рис. 2.5.1. Внешний вид кондуктометра КЭЛ-1М2 для измерения электропроводности растворов электролитов

Рис. 2.5.2. Схема устройства кондуктометрической ячейки для измерения постоянной сосуда и общей электрической проводимости растворов электролитов

Ячейка погружается в стаканчик с раствором, объемом примерно 20–30 мл и соединительными проводами подключается к прибору Кольрауша (см. рис. 2.5.1). Кондуктометрические ячейки обычно имеют вид стеклянного сосуда, внутри которого впаяны два параллельных плоских платиновых электрода, площадью приблизительно 1 см^2 .



Передняя панель кондуктометра КЭЛ-1М2 представлена на рис. 2.5.3.

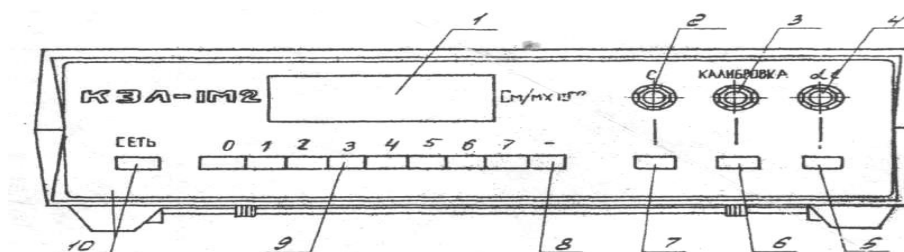


Рис. 2.5.3. Передняя панель кондуктометра КЭЛ-1М2: 1 – цифровое табло; 2 – ручка корректировки «Постоянной» первичного преобразователя «С»; 3 – ручка «Калибровка»; 4 – ручка «α»; 5 – кнопка «α»; 6 – кнопка «Калибровка»; 7 – кнопка «С»; 8 – кнопка «Включения поддиапазона»; 9 – переключатель поддиапазонов; 10 – кнопка «Сеть»

Задание 1. Определить постоянную сосуда (ячейки кондуктометра).

Постоянная сосуда (ячейки кондуктометра) определяется путем измерения при комнатной температуре общей электропроводности стандартного раствора калия хлорида L и с использованием табличных данных удельной электропроводности κ этого же стандартного раствора KCl (Таблица 1) рассчитывается постоянная сосуда по формуле 3 раздела 2.

Порядок выполнения работы:

- 1) Приготовить стандартный раствор KCl заданной концентрации (0,01 М.).
- 2) Промыть ячейку кондуктометра и погрузить её в раствор KCl. Раствор должен покрыть электроды и дойти до середины верхнего отростка.
- 3) Измерить электропроводность (L) раствора с помощью кондуктометра КЭЛ-1М2, как указано в разделе 4.
- 4) Измерить температуру в стандартном растворе и вычислить постоянную сосуда по уравнению: $\phi = \kappa_{\text{табл}} / L$, используя данные таблицы 2.5.1.

Таблица 2.5.1

Значения удельной электрической проводимости 0,01 М. раствора KCl при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
16	0.1173	21	0.1305
17	0.1199	22	0.1332
18	0.12225	23	0.1359
19	0.1251	24	0.1386
20	0.1276	25	0.1411

Задание 2. Определить зависимость удельной электропроводности электролита от концентрации раствора.

Для проведения эксперимента и приготовления электролитов выбирается один из трех компонентов, указанных преподавателем (1) – кристаллогидрат хрома (III) сульфата; 2) – кристаллогидрат железа (II) сульфата; 3) – смесь кристаллогидратов хрома (III) сульфата и железа (II) сульфата).

Порядок выполнения работы:

1) Рассчитать массы навесок, взвесить их на аналитических весах и приготовить в мерных колбах шесть растворов по 100 мл с концентрациями в пересчете на активный катион металла (моль/л): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6. При приготовлении растворов использовать 0,01 н. раствор серной кислоты для регулирования pH на уровне 1,5–2,0.

2) Измерить общую электрическую проводимость приготовленных растворов и рассчитать их удельную электропроводность по формуле $\kappa = L \cdot \varphi$. Данные занести в таблицу 2.5.2.

Таблица 2.5.2

Значения L и κ для электролита(1,2 или 3) при различных концентрациях и комнатной температуре

№ п/п	Состав электролита	m навески, г	C_p , моль/л в пересчете на катион Me	L, См	κ , См/м
1			0,1		
2			0,2		
3			0,3		
4			0,4		
5			0,5		
6			0,6		

3) Построить график зависимости удельной электропроводности от концентрации катиона и определить экстремум.

Примечание 1: исследованные растворы слить в склянки и использовать для следующего опыта.

Задание 3. Определить зависимость удельной электропроводности электролита от температуры раствора.

Порядок выполнения работы:

1) Термостатировать электролиты при различных температурах согласно таблице 2.5.3 и измерить их общую электропроводность L.

2) По полученным экспериментальным данным рассчитать удельную электропроводность κ при различных температурах. Данные исследований занести в таблицу 2.5.3.

Таблица 2.5.3

Значения L и κ для электролита (1,2 или 3) в зависимости от температуры раствора

Значения L и κ для электролита HCl (12 моль/л) в зависимости от температуры раствора						
№ п/п	Состав электролита	C_p (Cat), моль/л	t эл-та, $^{\circ}\text{C}$	L , См	κ , См/м	$1/T$
1.		0,1	30			
2.			40			
			50			
			60			
		3.	0,2	30		
40						
50						
60						
4.		0,3	30			
			40			
			50			
			60			
5.		0,4	30			
			40			
			50			
			60			
6.		0,5	30			
			40			
			50			
			60			
		0,6	30			
			40			
			50			
			60			

3) Построить графики зависимости удельной электропроводности растворов электролита от обратной температуры 1/T при различных концентрациях и определить точки экстремума.

Задание 4. На основании табличных данных и построенных графиков сделать выводы о наилучших составах и температурах растворов для обеспечения высокой электрической проводимости электролитов.

Задание 5. Ответить на контрольные вопросы для закрепления навыков работы:

1. Какими носителями электрических зарядов создается электрический ток в металлах, растворах и расплавах электролитов?
2. Почему удельная электропроводность сильных электролитов в концентрированных растворах меньше, чем в разбавленных?
3. При прохождении электрического тока через какие среды происходит перенос вещества?
4. Какой минимальный по абсолютному значению заряд может быть перенесен электрическим током через электролит?
5. На чем основан кондуктометрический метод анализа электролитов и какие свойства растворов можно определить с его помощью?
6. Чем объясняется аномальное поведение ионов гидроксония и гидроксила в водных растворах электролитов?

Глава III. ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

3.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

При изучении темы 9 «**ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**» следует обратить внимание на современное состояние и направления совершенствования электрохимических технологий (ЭХТ) в мире. К основным группам ЭХТ относятся:

- электрохимическая энергетика, включая производство химических источников энергии;
- электрохимическая металлургия, в т. ч. электрорафинирование, электроэкстракция, гальванотехника, электролиз;
- электрохимическое производство химических товарных продуктов;
- электрохимическая обработка в производстве высокопрочного и сверхточного инструмента в машиностроении и приборостроении;
- электрохимическая защита от коррозии объектов техники;
- электрохимическая сенсорика (производство чувствительных датчиков – преобразователей неэлектрических величин в электрические);
- электрохимические методы в здравоохранении (электрохимическая диагностика, электродиализ и др.);
- электрохимические технологии производства и очистки питьевой воды в условиях её мирового дефицита;
- электрохимическая экология (*очистка производственных стоков, экологически чистое производство агрессивных неорганических и органических препаратов, полимерных материалов, лекарственных средств, продуктов лакокрасочной промышленности, металлургии высокоактивных металлов*).

Столь успешное использование ЭХТ обусловлено рядом их *преимуществ* перед химическими и механическими производствами:

- применение экологически наиболее выигрышного источника энергии – электрического тока, что предотвращает загрязнение конечных продуктов химическими окислителями и восстановителями;
- возможность создания оптимальных условий для нужных процессов и невыносимых условий для побочных и обратных процессов путем варьирования напряжением и формой тока;
- осуществление термодинамически и химически невозможных процессов путем управления потенциалом электрода и продуктами электролиза;
- возможность получения в одном процессе более одного химического продукта;
- достижение высокой точности и чистоты поверхности при электрохимической обработке;
- получение нанослоёв на поверхности изделий, принципиально изменяющих их свойства;
- создание малоотходных и безотходных производств;
- исключение необходимости введения дополнительных реагентов;
- создание современных высокоточных и экспрессных электрохимических методов анализа и диагностики промышленных процессов.

Вместе с тем, электрохимическим методам производства присущи и определенные *недостатки*:

- электрохимические процессы требуют, как правило, *большого расхода электроэнергии*, являются чрезвычайно энергоёмкими. И только в тех странах, где производство электроэнергии менее затратно, там бурно развивается электрохимическая промышленность;
- электрохимические производства *не отличаются высокой производительностью*, потому что, несмотря на очень высокий выход по току (обычно 90–98 %), коэффициент полезного использования электрической энергии на проведение процесса, как правило, не превышает 60–65 %. Это связано с электрохимической поляризацией электродов;
- *единичная мощность электролизёров*, как правило, *невелика по сравнению с мощностями многотоннажных химических реакторов* в силу их специфической особенности: электрохимические процессы протекают на поверхности электродов, поэтому производительность электрохимических аппаратов пропорциональна площади поверхности электродов и токовой нагрузке, а развитие поверхности электродов связано с увеличением геометрических размеров аппаратов;
- рост себестоимости продукции обеспечивают *большие капитальные вложения*.

В этой связи следует обратить внимание на *экономическую эффективность* электрохимического производства. При общей оценке вклада в экономику ЭХТ отметим, что *только стоимость хлора и щелочи, производимых электролизом, составляет около 10 % общей стоимости продукции всей химической промышленности*. А *общая мощность ХИТов, находящихся одновременно в эксплуатации, превышает мощность всех электростанций мира*.

Для количественной характеристики энергетической эффективности работы электрохимической системы служат коэффициенты полезного использования напряжения, тока и энергии, выражаемые в долях от единицы или

в процентах. Коэффициент полезного использования напряжения B_H определяется как отношение напряжения разложения E_p к общему напряжению на электродах U : $B_H = \frac{E_p}{U} = \frac{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}}{U}$ (3.9.1)

Коэффициент полезного использования тока B_T (выход по току) рассчитывается по количеству электричества, прошедшему через электролит за определенный промежуток времени: $B_T = \frac{Q_T}{Q_n}$, (3.9.2)

где Q_T и Q_n – соответственно количество электричества, теоретически (по закону Фарадея) и практически расходуемые на единицу продукта.

Коэффициент полезного использования энергии B_E выражается отношением количества энергии, теоретически необходимого для превращения единицы продукта W_T к действительно израсходованному количеству энергии W_n :

$$B_E = \frac{W_T}{W_n}. \quad (3.9.3)$$

При этом под теоретически необходимым количеством энергии понимают такое ее количество, которое потребовалось бы для превращения единицы количества вещества при выходе по току, равном 100 %, и при напряжении, равном напряжению разложения. Следовательно, $W_T = q_T(\varphi_{pa} - \varphi_{pk})$ и очевидно, что

$$B_E = \frac{Q_T(\varphi_{pa} - \varphi_{pk})}{Q_n U} = B_H \cdot B_T \quad (3.9.4)$$

Для получения оптимальных показателей ЭХП необходимо поддерживать определенную температуру в системе. Возможность интенсификации процесса повышением плотности тока в ряде случаев также определяется температурным режимом. Поддержание температуры на заданном уровне возможно лишь при правильном учете теплового баланса стабильно работающей установки.

Тепловой баланс составляется в расчете на единицу времени работы системы.

Приходные статьи теплового баланса состоят из тепла, поступающего в электролизер с электролитом, и из тепла, выделяющегося за счет омического сопротивления электролита, электродов и диафрагмы (при её наличии), т. н. *джоулева тепла*, и необратимых электрохимических процессов. Количество тепла, поступающего, например, в единицу времени в электролизёр с электролитом, определяется скоростью протекания электролита, его температурой и теплоёмкостью. Регулированием температуры поступающего электролита можно в довольно широких пределах изменять количество тепла, поступающего в электролизёр. Количество тепла, выделяющегося в электролизёре, определяется объемом электролита, его природой и механизмом электрохимических процессов на электродах.

Расходные статьи теплового баланса состоят из тепла, затрачиваемого на испарение влаги из электролита, тепла, уносимого электролитом из электролизёра и из потерь с отходящими газами и брызгами, если электролиз сопровождается выделением газа. Тепло также теряется через стенки и дно электролизера и с поверхности электролита (конвекция).

Любой процесс электролиза с экономической точки зрения протекает в оптимальных условиях лишь тогда, когда затраты на единицу готовой продукции минимальны. В свою очередь, себестоимость продукции складывается из затрат на сырье, материалы, энергию, заработную плату работников, цеховых расходов и амортизации.

Удельный расход электроэнергии зависит от напряжения на электролизёре и выхода по току: чем выше напряжение при прочих равных условиях, тем больше расход электроэнергии. Напряжение повышается с увеличением плотности тока. Вместе с тем, чем выше плотность тока, тем больше выход продукта и, следовательно, тем меньше будут цеховые расходы и амортизационные отчисления в расчете на единицу готовой продукции. Доля заработной платы основного персонала в себестоимости снижается с повышением скорости процесса, т. к. при этом растёт производительность труда. А вот затраты на сырье и материалы никак не зависят от интенсивности процесса. Таким образом, себестоимость единицы продукции определяется 6-ю факторами, один из них растёт с увеличением плотности тока, три других – падают, а остальные – не зависят от неё.

Такой характер изменения факторов, составляющих себестоимость, приводит к тому, что последняя оказывается минимальной при какой-то определенной плотности тока, называемой *экономической плотностью тока* (ЭПТ). При более высоких или низких плотностях, чем ЭПТ, себестоимость единицы продукции возрастает.

Величина ЭПТ может меняться с изменением конкретных условий производства; эта величина имеет смысл только в условиях стабильного предприятия и при наличии долгосрочной программы выпуска продукции.

Стремление полнее использовать производственные мощности, которые часто требуют больших капитальных затрат, иногда приводит к выбору интенсифицированных режимов работы на плотностях тока выше ЭПТ. Это нередко приводит к появлению брака в работе. В других случаях ЭПТ не может быть достигнута на практике из-за специфических особенностей электролиза (например, отсутствие теплового равновесия в электролите, ухудшение качества поверхности металла). И в этом случае потери неизбежны, а эффективность производства резко падает. Вот почему контроль качества и соблюдение регламентов работы – залог успеха и экономической выгоды на производстве.

Остановимся также на тенденциях развития электрохимической науки. Они обусловлены запросами производства и общества.

Во-первых, электрохимия по-прежнему остается наукой экспериментальной, и в этом отношении всё большую роль играет совершенствование аналитических методов исследования поверхностных процессов с привлечением современных физических и физико-химических методов (исследование процессов *in situ*, т. е.

непосредственно в процессе электрохимического превращения) и на этой основе требуется ускоренное развитие электрохимического приборостроения.

Во-вторых, развитие методов электрохимического материаловедения является одним из важнейших направлений исследований в целях получения новых материалов и электрохимических методов исследования их свойств.

В-третьих, развитие и описание процессов электрогетерокатализа постоянно находилось и будет находиться в центре внимания электрохимиков, т. к. большинство ЭХП протекают на гетерогенных поверхностях.

В-четвертых, создание аппаратов и станков высокой единичной мощности. А для этого необходимо детальное описание электрохимических процессов при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия.

В-пятых, исследование новых, нетрадиционных электрохимических процессов. Это направление тесно связано с проблемами самоорганизации в электрохимических открытых системах, поскольку в них имеет место перенос массы и энергии при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия, когда возникают временные, а также пространственные диссипативные структуры. *Диссипативная система – это устойчивое состояние, возникающее в неравновесной среде при условии диссипации (рассеивания) энергии, которая поступает извне. А диссипативная структура – это воспроизводимое устойчивое неравновесное состояние.* Описание и исследование процессов самоорганизации в электрохимических системах уже сейчас находится в центре внимания технологов (получение наноструктур).

В-шестых, одним из основных направлений современной электрохимии является биоэлектрохимия, как часть науки о жизни на Земле.

Развитие этих разделов электрохимической науки тесно связано с развитием электрохимических технологий и в значительной степени определяется тенденциями их совершенствования и создания принципиально новых.

1. Создание и промышленное освоение новых, экологически чистых химических источников электрической энергии (электрохимических генераторов, топливных элементов). Для этих целей необходимы:

а) совершенствование и создание новых, в том числе электрохимических методов получения синтетического неорганического топлива взамен природного;

б) электрохимическое получение водорода, как наиболее эффективного неорганического топлива;

в) технологическая проблема фотоэлектрохимического разложения воды;

г) разработка принципиально новых материалов и катализаторов для электрохимических процессов.

2. Развитие электрохимических технологий управления скоростями электрохимических реакций. И одна из основных тенденций – это переход от макро– к микро– и нанотехнологиям, т. е. управление процессами на уровне ансамбля молекул или даже нескольких молекул. Развитие электрохимических нанотехнологий применительно к процессам обработки поверхностей, получения новых материалов, процессам электрокатализа и борьбы с коррозией – важнейшая тенденция настоящего периода электрохимических технологий.

3. Преодоление негативного влияния электрохимического производства на окружающую среду. Проблема взаимодействия электрохимии и экологии является двоякой: с одной стороны – это разработка методов, снижающих нагрузку электрохимических технологий на окружающую среду, а с другой – разработка электрохимических методов защиты окружающей среды. Поэтому совершенствование существующих электрохимических технологий в плане снижения нагрузки на окружающую среду – одно из основных направлений их развития.

4. Надёжное энергообеспечение производства, т. к. добыча энергоносителей удорожается, а разведанные их запасы уменьшаются. В результате энергоемкость производства становится определяющим фактором. Снижение энергоемкости различных электрохимических технологий от получения алюминия из расплавов до методов борьбы с коррозией – одна из важнейших технологических задач.

5. Тесная взаимосвязь электрохимических, электронных и микроэлектронных технологий – существенная особенность современной техники. Колоссальные возможности повышения эффективности электрохимических технологий в импульсных методах управления ими. Кроме того, возможности управления током или потенциалом создают широкое поле для автоматизации процессов.

Развитие электрохимии и электрохимических технологий, конечно же, не исчерпывается вышеприведенным перечнем. Как показывает история электрохимии, реальная жизнь существенно многообразнее самых неожиданных и оптимистичных прогнозов.

Тема 10 «**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ**», как и последующие 4 темы, посвящены ЭХТ конкретных производств товарных химических продуктов. Поэтому в них следует обратить внимание на условия производства, сырьевые ресурсы, механизмы и режимы процессов, методы управления ими, используемое оборудование. Рассмотрим эти вопросы подробнее на примере электрохимических технологий производства водорода и кислорода.

1. **Производство водорода.** Так как водород фактически не встречается на Земле в свободной форме, его вынуждены извлекать из прочих связанных соединений. Водород – дорогой продукт. Поэтому сегодня его практически не используют в качестве топлива (рис. 3.10.1). Как следует из диаграммы (рис. 3.10.1, б) основными потребителями водорода являются химическая промышленность и нефтепереработка. Водород является ключевым элементом в производстве минеральных удобрений (получение аммиака). Более половины потребляемого в мире

водорода на сегодняшний день *используется в качестве химического сырья* для: – химического синтеза метанола, – гидрогенизации жиров, – производства синтетического бензина из угля, – селективного автоклавного восстановления цветных металлов из аммиачных растворов, – восстановления полиметаллических руд и пр.

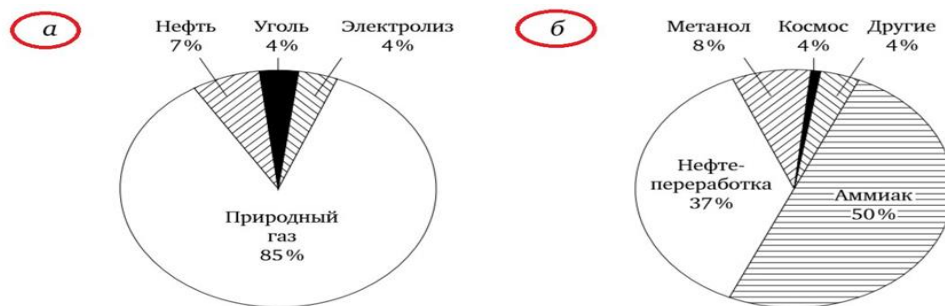


Рис. 3.10.1. Структура мирового производства (а) и потребления (б) водорода

Кроме того, *водород используют*: – как источник тепловой энергии для резки и сварки металлов, – в качестве охлаждающего реагента в мощных генераторах электрической энергии; – в порошковой металлургии, металлообработке, производстве стекла, синтетических рубинов и т. п. за его раскисляющее действие; – в микроэлектронике для получения кремния путём восстановления SiCl_4 ;

Но *основным потребителем водорода как топлива является космонавтика*. Комбинация «жидкий водород (топливо) – жидкий кислород (окислитель)» обеспечивает выделение максимального количества энергии на единицу массы, что является определяющим критерием для аэрокосмических приложений.

Одним из главных преимуществ водородной энергетики является большое разнообразие способов получения водорода. Сегодня *основными методами получения водорода являются*: а) паровая конверсия метана и природного газа; б) газификация угля; в) электролиз воды; г) пиролиз; д) частичное окисление; е) биотехнологии.

Концепция водородной энергетики подразумевает промышленное производство водорода, при котором массовость и дешевизна должны стать неотъемлемой частью всего процесса.

Промышленные способы производства водорода подразделяются на:

- **физические** (сжижение атмосферного воздуха с последующей ректификацией на разделительной колонне). В силу низкой концентрации водорода в атмосфере, в этих методах водород является сопутствующим продуктом при получении кислорода;

- **химические** (восстановление неокислительных кислот активными металлами или углеводородов коксом, конверсия метана и природного газа, газификация угля, пиролиз),

- **электрохимические** (электролиз воды, электролитический электролиз, высокотемпературный электролиз водяного пара).

Рассмотрим некоторые из этих методов.

А). Паровая, или парокислородная конверсия метана (ПКМ, ПККМ) (рис. 3.10.2).



Рис. 3.10.2. Производство водорода методом риформинга (конверсии) метана

Метан CH_4 «сильно обогащён» водородом, следовательно, получение водорода именно из метана должно быть наиболее рентабельным. Метан – основной компонент природного газа, его концентрация в нём достигает от 77 до 99 %. Высокое содержание метана и в попутных нефтяных газах – от 31 до 91 %.

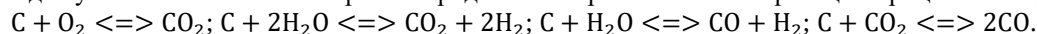
Процесс *паровой конверсии метана (ПКМ)* представляет собой гидролизное отделение водорода от углеродной основы в метане, как и в других углеводородах (парафинах). Он протекает в трубчатых печах (химических **паровых** риформерах, см. рис. 3.10.2) на каталитических поверхностях (никель, корунд и др.) с внешним подводом теплоты через стенку трубы при температурах 750–850 градусов Цельсия. Химическая реакция протекает по уравнению: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$; далее реакция водяного пара с монооксидом углерода или «угарным газом» даёт дополнительный объём водорода: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. *Этот способ получения водорода самый дешёвый и рентабельный.* Себестоимость процесса – от 2 до 5 долларов на 1 кг водорода!

В *парокислородной конверсии (ПККМ)* вместе с *горячим паром* в активную зону реактора подаётся кислород. Реакции процесса аналогичные, что и для ПКМ, однако происходит дополнительное окисление метана еще и кислородом: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 3\text{H}_2$. Главное преимущество парокислородной конверсии по сравнению с ПКМ заключается в передаче теплоты напрямую, а не через стенку теплообменника, что увеличивает КПД на 5–10 процентов.

В настоящий момент уже разработан высокоэффективный проточный мембранный аппарат для *одновременного риформинга метана и окисления CO на никелевых и палладиевых катализаторах*. Чистота водорода достигает 99,999 %, тогда как при конверсии природного газа – всего 76,2 %.

Б). Газификация угля.

Получение водорода из угля связано с *термическим разложением воды*, а сам *уголь* непосредственно используется в качестве *энергоресурса и химического реагента*. В угле много углерода, который и реагирует с кислородом, водой и угарным газом. При воздействии на уголь одновременно водяного пара и кислорода происходит уже описанная выше парокислородная конверсия. Основные реакции процесса газификации угля:



Существует большое количество способов газификации угля. Они отличаются термодинамическими параметрами, размером и принципом подачи угля в газогенератор, а также способом удаления шлака.

Производство синтез-газа, в состав которого входят: водород, метан, окислы углерода и прочие газы – может быть также основано на *переработке биомассы и промышленно-бытовых отходов*, что одновременно способствует решению экологических проблем. При термохимической обработке биомассы её нагревают без доступа кислорода до температуры 500÷800 градусов Цельсия, в результате чего образуются водород, метан и оксид углерода. Для выделения водорода из синтез-газа используются разнообразные физические и химические методы: адсорбция, абсорбция, диффузия через мембраны, электрохимическая конверсия, глубокое охлаждение, катализ.

Это основные, хорошо освоенные и изученные методы промышленного получения водорода. Однако *все они дороги в сравнении с традиционной электрохимической энергетикой*. Водород – дорогое топливо. Поэтому его сегодня практически не используют именно в качестве топлива.

В). Электрохимические технологии разложения воды.

Методов разложения воды для выделения водорода множество. Основные из них: – электрохимический; – термический; – термохимический; – биохимический; – фотохимический; – электролитический.

Электрохимический метод известен с конца XIX века. При электролизе чистой воды по реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ продуктами являются только *катодный водород* $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ при потенциале разложения $\varphi_{\text{разл}} = -0,83 \text{ В}$; и *анодный кислород* $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, с потенциалом $\varphi_{\text{разл}} = 0,68 \text{ В}$ в нейтральной среде, $\text{pH} = 7$, с дальнейшим повышением до $\varphi_{\text{разл}} = 1,23 \text{ В}$ в кислотной среде при $\text{pH} = 2 \div 3 \text{ В}$ по реакции $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Для снижения расхода энергии на преодоление сопротивления воды как слабого электролита необходимо введение *электропроводящих пассивных добавок*. Такими добавками могут быть только *сильные электролиты*: кислородсодержащие кислоты (H_2SO_4 ; HNO_3), щелочи (NaOH ; KOH ; LiOH), соли щелочных металлов (Na_2SO_4). Растворы кислот более электропроводны, однако они и высоко агрессивные. Растворы солей дают побочные реакции и к тому же их *электропроводность (из-за анионов) ниже, чем у щелочей*.

Вот почему наиболее проработанным и изученным методом разложения воды является сегодня *электролизная технология* производства водорода. Она позволяет производить водород с КПД до 90 %. Этот метод имеет преимущество перед другими, когда требуется получить газ высокой чистоты, не содержащий каталитических ядов, либо при наличии у производителя дешевой электроэнергии. Малые количества водорода, требуемые постоянно или периодически, также целесообразно получать электролизом, как наиболее простым из известных способов.

В промышленности для электролиза воды применяются щелочные электролиты (высокая электропроводность, пассивация стенок электролизёров и электродов при $\text{pH} > 10$). Однако *недостатком щелочных электролитов* является снижение электропроводности со временем, связанное с превращением гидроксидов в карбонаты под действием CO_2 из воздуха.

Материалы электродов должны быть не только *стойкими к окислению*, но и с *низким перенапряжением выделения водорода на катоде и кислорода на аноде*. Наилучший катодный материал – *платинированная платина*,

однако в больших производственных процессах используют более дешевые материалы – металлы группы железа, устойчивые в щелочах и с низким перенапряжением выделения водорода и поглощения кислорода.

В катодном процессе $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока выражается уравнением Тафеля $\eta(\text{H}_2) = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_k$, где **a** – физическая константа, зависящая от природы материала катода, состояния его поверхности, температуры процесса, механизма разряда; **R** – физическая константа, универсальная газовая постоянная, коэффициент пропорциональности; **T** – температура электролизера, **K**; **F** – физическая константа, постоянная Фарадея; **α** – коэффициент переноса заряда через границу электрод/электролит. При прочих равных условиях перенапряжение пропорционально константе «a», которая зависит не только от материала катода, но и от рельефа его поверхности, чем она более развита, тем больше площадь поверхности и меньше плотность тока, соответственно, меньше перенапряжение.

В чистых щелочных электролитах единственной *побочной реакцией на катоде* является реакция деполаризации растворенного в воде кислорода: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$, протекающая при значительно более положительных потенциалах ($\varphi > -0,68$ В), чем реакция катодного восстановления водорода ($\varphi \approx -0,83$ В). Однако этот процесс тормозится низкой растворимостью кислорода в щелочных растворах и его высокой концентрационной поляризацией на катоде. Т. о., *электролизеры работают с очень высокими катодными выходами по току по водороду (97–98 %)*.

Основная анодная реакция $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi > 0,68$ В) сопровождается окислением материала анода выделяющимся кислородом. Поэтому при длительном электролизе разряд анионов протекает не на металле, а на окисленной поверхности электрода, что усиливает перенапряжение разряда воды и образования кислорода (повышает потенциал разряда на 0,15–0,25 В).

Побочная реакция на аноде – *деполаризация водорода*, проникающего из катодного пространства при потенциале $\varphi = 0,83$ В: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}$. Однако при наличии надежных диафрагм она практически не протекает и не отражается на выходе по току кислорода, близком к 100 %.

Недостатки электрохимического метода:

а) *высокое газо-наполнение электролита* при длительной его эксплуатации, что снижает электропроводность на 15–20 %. Снижение газо-наполнения проводят по линии создания таких *конструкций электродов*, которые облегчали бы удаление газов (*двойные перфорированные или сетчатые электроды с работающей наружной поверхностью, обеспечивающие циркуляцию электролита между ними и снижение газо-наполнения*);

б) *опасность смешивания катодного и анодного газов* (взрывоопасными являются смеси, содержащие в кислороде более 5 % водорода, или в водороде более 5,7 % кислорода). Для разделения газов применяются *пористые диафрагмы из асбестовой ткани*;

в) *экономические показатели процесса электролиза*. Теоретически для производства 1 м³ H₂ и 0,5 м³ O₂ требуется 804 мл воды, на практике расход воды достигает 900 мл – 1,0 л (потери при испарении). Расход КОН составляет 2–3 г, а NaOH – 1,3–1,8 г на 1 м³ произведенного продукта H₂.

Напряжение разложения воды (U_p), превышающее $\varepsilon_{\text{равн}}$ и рассчитанное по термодинамическим показателям ($\Delta G^0 = -475,0$ кДж/моль), составляет $U_p > \varepsilon_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G^0}{n_e F} = 1,23$ В. При повышении температуры до 80 °С напряжение разложения воды снижается до 1,18 В. При длительной работе за счет трех типов перенапряжения оно повышается до 2,1–2,6 В. Таким образом, *коэффициент полезного использования напряжения, а значит, и энергии, составляет лишь 50 %*, даже при выходе по току, близком к 100 %.

Интенсификация электрохимических методов получения водорода. Сегодня существуют *три промышленных способа реализации электролизной технологии производства водорода*. Они отличаются типом используемого электролита и условиями проведения электролиза (табл. 3.10.1). Как было отмечено выше, основной причиной малой доли электролитического водорода в общем объеме производства этого продукта является высокий уровень расхода электроэнергии на электролиз. Одним из путей повышения интенсивности процесса получения водорода является электролиз с применением твердых электродов.

Таблица 3.10.1

Способы реализации электролизной технологии производства водорода

Тип электролизера	Энергозатраты (м ³ H ₂ /кВт·ч)	Температура, К	Производительность H ₂ (м ³ /ч)	Давление, МПа	КПД, %
Щелочной на пористых С– электродах	4,5–5,5	320–370	до 500	0,1–5,0	50–70
Щелочной с твердым полимерным катодом (ТПЭ)	3,5–4,5	350–370	до 100	0,1–15,0	80–90
Щелочной с твердым оксидным электродом (ТОЭ)	2,5–4,0	1070–1270	70–100	0,1–3,0	≥ 85

Так, электролизёры с твердо-полимерными электродами (ТПЭ) в 6 раз дороже водно-щелочных с аналогичными характеристиками, но при этом экологически чистые; имеют значительно меньшие массогабаритные характеристики и энергозатраты, повышенный уровень безопасности, возможность работы в нестационарных режимах, простое обслуживание. Основным элементом ТПЭ – беспористая полимерная мембрана перфорированного углерода, обладающая высокой химической стойкостью и высокой электропроводностью в

кислотной среде при $\text{pH } 2 \div 4$ (рис. 3.10.3). Переносчиком заряда в таких мембранах является гидратированный протон. Процессы на электродах: – на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; – на катоде: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2$. Минимальная чистота получения водорода электролизом с ТПЭ – 99,98 %.

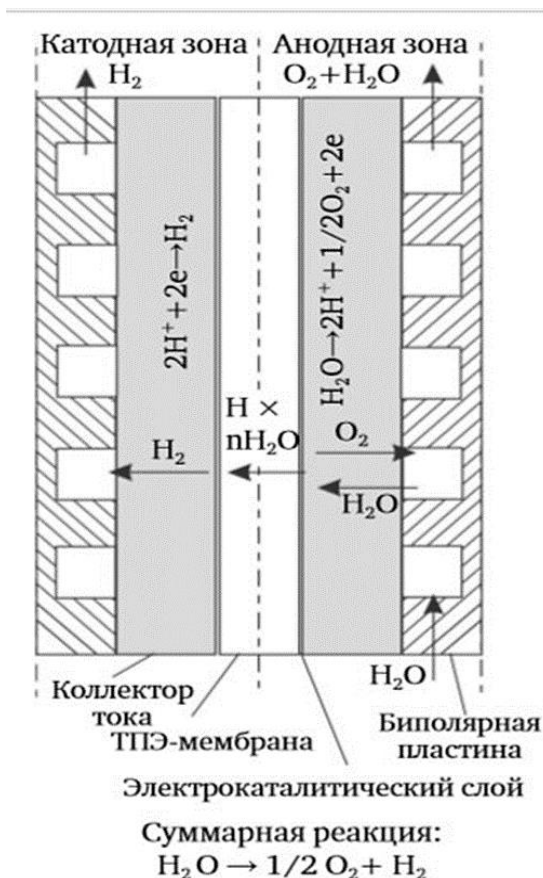


Рис. 3.10.3. Принципиальная схема электролизной ячейки с ТПЭ

Г). Высокотемпературный электролиз водяного пара. Проводится в ячейках с твёрдым электролитом на основе оксидов циркония, оксидов некоторых элементов (оксиды кальция, иттрия, иттербия, селена, ванадия) для увеличения его электропроводимости. Подобный электролит обладает униполярной проводимостью – ток через него переносится ионами кислорода, образующимися при диссоциации воды и выделении водорода на катоде. Процессы на электродах следующие. *Катод:* H_2O (пар) + $2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2$ (газ). *Анод:* $\text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2$ (газ).

Вывод водорода осуществляется из катодного пространства вместе с непрореагировавшим паром по схеме (рис. 3.10.4).

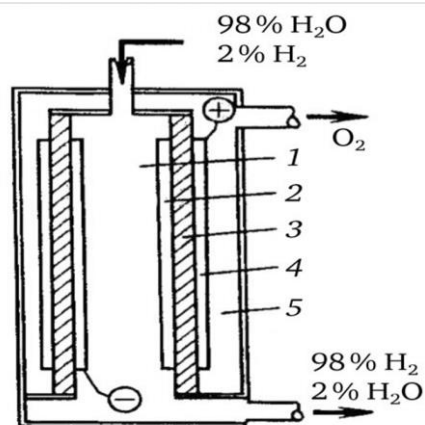


Рис. 3.10.4. Принципиальная схема ячейки для высокотемпературного электролиза водяного пара с коаксиальным расположением электродов: 1 – катодное пространство ячейки; 2 – катод; 3 – твердый электролит на основе оксидов циркония; 4 – анод; 5 – анодное пространство ячейки

Д). Комбинированный метод, включающий электролиз с образованием на катоде водорода, а на аноде химического продукта, подвергаемого термическому разложению, обеспечивающий значительный эффект снижения напряжения на электрохимической стадии получения водорода. Метод включает в себя:

- электролиз сернокислотных растворов, протекающий с выделением на катоде водорода и окислением на аноде диоксида серы $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\uparrow$;
- термическое разложение серной кислоты, полученной на стадии электролиза с образованием диоксида серы: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$.

Современные установки полностью автоматизированы, затраты на их обслуживание минимальны, хотя более 90 % себестоимости и сегодня составляют затраты на электроэнергию.

Е). Электролиз под давлением 10–20 атм. При этом снижается газо-наполнение электролита, уменьшается объем выделяющихся газов, снижается перенапряжение на электродах.

Существуют ли еще более перспективные (в т. ч. теоретические) методы получения водорода, отличающиеся дешевизной и качеством? Да, они уже существуют. И не только теоретические, но и практические.

Например:

- *плазмохимический способ*, который обещает быть в 15 раз дешевле электролизного;
- хорошо проработанный способ получения водорода благодаря использованию ядерной энергетики (концепция *атомно-водородной энергетики*);
- получение водорода *с помощью альтернативных источников энергии*;
- усовершенствование методов электролиза воды;
- способ использования *вещества мантии Земли* для получения водорода;
- перспективы развития *водородной энергетики на основе алюминия* и др.

Но на их освоение понадобятся годы работы инженеров и конструкторов.

2. Производство чистого кислорода для нужд промышленности.

В перечне газов, используемых в индустрии, одно из ведущих мест (второе после азота) занимает *кислородное производство*. Это вещество необходимо для производственных процессов во многих отраслях хозяйственной деятельности. Для получения кислорода в промышленности применяют две группы методов: физические способы извлечения и химические реакции.

Согласно отчёту специализированного журнала Gasworld, только в период 1996–2016 годов мировое потребление кислорода выросло от 0,75 до 2,2 миллиона тонн в сутки. Ежегодно наблюдается тенденция к его устойчивому увеличению, связанная с вводом в эксплуатацию новых крупных промышленных предприятий.

Области хозяйственного применения кислорода обширны. Основное свойство, определившее широкое использование кислорода в технике, – высокая температура пламени. Так, смеси кислорода с водородом при горении создают температуру 2800 °С, с ацетиленом – 3500 °С. Также используется высокая активность вещества в окислительных реакциях. *Важнейшими сферами применения кислорода* являются:

- *металлургия* – крупнейший потребитель технического кислорода с мировым расходом порядка 580 тысяч тонн в сутки. Газ используется для повышения температуры горения в агрегатах передела чугуна в сталь (мартеновские печи, конверторы), для расплавления рудного сырья в цветной металлургии, множестве других процессов;
- *химическая промышленность* – потребляет около 19 % объёма глобального выпуска технического кислорода для нужд нефтехимического, агрохимического, полимерного синтеза. Вещество служит необходимым компонентом при переработке природного газа в метанол и этанол, этиленгликоль, ацетилен, из которых впоследствии производятся пластмассы;
- *газосварочные работы* – кислородные баллоны голубого цвета широко распространены при работе аппаратов газоплазменной сварки и резки в металлообрабатывающих производствах, судостроении, коммунальном хозяйстве;
- в *медицине* используются дыхательные смеси, содержащие кислород, для лечения дыхательных нарушений, интенсивной терапии, при наркозе;
- в *аэрокосмической отрасли* жидкий кислород – окислительный компонент ракетного топлива;
- в *сельском хозяйстве* – для аэрации водоёмов при выращивании рыбы;
- для *обеспечения жизнедеятельности* в местах, где содержание кислорода в воздухе ограничено – при подводных работах, в задымлённых зонах, в шахтах;

Кислород также применяют в *золотодобыче и энергетике, в стекольной промышленности, в работе очистных сооружений и обезвреживании отходов озонированием*, во множестве иных отраслей.

Методы получения кислорода.

1) Криогенный метод разделения воздуха.

Для нужд промышленности кислород требуется добывать в значительных объёмах и наиболее дешёвым способом. Технологии производства кислорода в заводских условиях нуждаются в том, чтобы метод не оказался сложным процессом с большим количеством промежуточных полуфабрикатов, т. к. это повлечёт дополнительные затраты на химическое оборудование, его эксплуатацию и обслуживание. В идеале наиболее предпочтительным стал бы метод прямого извлечения газа из максимально доступного исходного сырья. Таким сырьём является воздух и его разделение на составляющие, среди которых доля кислорода равна 20,95 %.

Технология обеспечивает выделение необходимых газов из предварительно сжиженного воздуха, основанное на разнице температур их кипения (–183 °С для O_2 против –194 °С для N_2). Разделение жидкости

осуществляют на низкотемпературной ректификационной колонне, а охлаждение воздуха до криогенных температур – способом резкого расширения сжатого газа в турбодетандерах (машинах, преобразующих тепловую энергию молекул газа в механическую работу). Огромную роль в разработке и внедрении метода сжижения воздуха сыграл советский учёный академик П. Л. Капица, приступивший к их созданию ещё в 1936 году.

2) **Адсорбционные технологии.**

Если нет потребности в чистом кислороде (содержанием свыше 95 %), этот газ можно извлечь из воздуха без использования сложных энергоёмких процессов, составляющих криогенное разделение. Применяют адсорбционные установки, действующие по принципу выборочного поглощения газа особыми веществами – твёрдыми адсорбентами. Впоследствии связанный поглотителем газ выделяется и направляется для хозяйственных нужд. Такие установки имеют небольшие габариты, длительный срок службы, относительно небольшое энергопотребление. Поэтому кислородные станции, действующие по принципу адсорбции, широко используются в отраслях, где присутствие в кислороде небольшого количества азота не критично: в строительстве, аэрации рыбопродуктовых водоёмов, в газосварочных работах.

3). **Электролитическое разложение воды.**

В этих методах кислород является сопутствующим продуктом к получению водорода. Чтобы выделяющиеся на аноде и катоде газы не скапливались в общем объёме, образуя взрывоопасную смесь, используется установка специальной формы, допускающая их отдельный сбор, или особые пористые диафрагмы. Электролиз воды применяется в ситуациях, когда имеется достаточное количество доступной электроэнергии, но нет возможности размещать громоздкие криогенные установки. Этот метод получил распространение, в частности, на подводных лодках. Электролизная система для разложения воды с 2000 г. действует на Международной космической станции, обеспечивая дыхание экипажа из 6 человек.

4). **Химические методы в промышленности.**

Существует технология получения кислорода в результате химической реакции, которая ограниченно применяется в ситуациях, когда иные методы недоступны. Для нужд систем жизнеобеспечения в экстремальных условиях используют реакцию надпероксидов натрия NaO_2 и калия KO_2 с углекислым газом, протекающую по уравнению: $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2\uparrow$. Надпероксиды щелочных металлов упаковывают в регенеративные патроны изолирующих противогазов, стоящих на вооружении армии, спасательных подразделений, а также входящих в комплект шахтных самоспасателей, высотных и космических скафандров. Один килограмм NaO_2 способен выделить до 0,38 кг чистого кислорода.

3. **Технологии производства тяжелой воды.**

Тяжелая вода или оксид дейтерия – D_2O служит сырьем для производства газообразного дейтерия. «Тяжелая вода» применяется: – в ядерных технологиях; – в ядерных реакторах, для торможения нейтронов (коэффициент замедления в присутствии D_2O равен 5820 в сравнении с углеродом 169, бериллием 160 и обыкновенной водой 87) и в качестве теплоносителя (см. рис. 3.10.5); – в роли изотопного индикатора в химии, физике, биологии и гидрологии; – как детектор некоторых элементарных частиц; – в перспективе «тяжелая вода» станет новым источником энергии; – чистый дейтерий (D_2 или 4H) используется как топливо для управляемого термоядерного синтеза. При термоядерном распаде 1 г дейтерия выделяется в 10 млн. раз больше энергии, чем при сгорании 1 г угля. Дейтерий рассматривается как оружейное стратегическое сырье, использующее энергию реакции ядерного синтеза, позволяющее в разрушительных военных целях получать много энергии.



Рис. 3.10.5. Завод по производству тяжелой воды в Канаде для реакторов типа CANDU

Вместе с тем, применение тяжелой воды как замедлителя нейтронов имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, при облучении D_2O в реакторе происходит обратный процесс её разложения на кислород и дейтерий, что требует принятия специальных мер для непрерывной обратной рекомбинации D_2 и O_2 .

Во-вторых, для атомной электростанции средней мощности требуется 100–250 т тяжелой воды. Следовательно, в энергохозяйстве, базирующемся на применении атомных реакторов с тяжелой водой потребность в ней будет составлять тысячи тонн. Необходимо поэтому, чтобы цена на производство тяжелой воды была минимальной, а сегодня она составляет 200–250 долларов за 1 кг.

Тяжёлая вода в нашей жизни. Тяжёлая вода, в отличие от H_2O , угнетает все живое. Поэтому её часто называют «мертвой водой». Она замедляет все биологические процессы, в ней останавливается или прекращается вообще размножение микробов и бактерий. Вместе с тем, «тяжелая вода» содержится во всех природных водах – в реках, морях, озерах, в грунтовых водах, атмосферных осадках. Дождь, например, содержит тяжелой воды заметно больше чем снег. Человек постоянно соприкасается с оксидом дейтерия D_2O . Некоторые исследователи полагают, что употребление избыточного количества «тяжелой воды» способствует старению, а регулярное превышение нормы приводит к тяжелым заболеваниям. Поэтому контроль уровня «тяжелых вод» является жизненно важным. На открытом воздухе тяжёлая вода быстро поглощает пары обычной воды, поэтому она гигроскопична. Механические фильтры не очищают воду от «тяжелой воды». Кроме того тяжёлая вода невкусная. В природной воде соотношение атомов протия к дейтерию составляет примерно 6000:1, а радиоактивный тритий содержится в ничтожных количествах. Концентрация тяжелых изотопов водорода (дейтерия и трития) в смеси $D_2O + HDO$ в морской воде составляет около 0,015 массовых % (есть воды и с концентрацией 0,016 %).

Физические методы получения тяжелой воды основаны на различии физических свойств H_2 и D_2 , H_2O и D_2O : размеры молекул, масса, магнитные свойства, силы межмолекулярного взаимодействия. Например, фазовые переходы (кристаллизация при температуре 3,82 °C, кипение при температуре 101,4 °C) показывают эффект возможного фракционирования изотопов водорода, дейтерия и трития. Это позволяет получать тяжелую воду методом вымораживания кристаллизационной воды (метод колоночной кристаллизации).

В наибольшей степени этот метод применяется для разделения эвтектико-образующих растворов, таких, например, как лёд-раствор NaCl после частичного опреснения морской или океанической воды. Особенно обогащаются дейтерием (примерно на 15 ÷ 25 массовых %) первые порции льда при вымораживании воды. Анализы образцов воды Черного моря (до и после вымораживания), выполненные в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии (Геологический институт РАН, Москва) показали увеличение концентрации тяжелого изотопного состава водорода в промиллях относительно стандарта V SMOW примерно на 25 %.

Расход воды в количестве 1000 т/сут приводит к накоплению тяжелых изотопов водорода $\frac{1000 \cdot 0,016}{100} = 0,16 \frac{\text{т}}{\text{сут}}$.

Эта вода после опреснения вымораживанием обогатена по дейтерию на 25 %. Т. е. при первом же льдообразовании она теряет дейтерия $0,16 \cdot 0,25 = 0,04$ т/сут. При отборе первого льда (не более 5 % от производительности по воде), не направляемого на питьевые или поливные цели, в него переходит $0,04 \cdot 0,05 = 0,002$ т дейтерия/сут. Если его направить из опреснителя в ректификационную колонну РК, то можно извлечь дейтерия в РК около 80 % (20 % уходит на различные неучтенные потери), при этом выход тяжелой воды составит $0,002 \cdot 0,8 \cdot 5 = 0,008$ т/сут или $0,008 \cdot 365 = 2,92$ т/год тяжелой воды.

При незначительной переделке установки по вымораживанию *весь лед* после колоночного опреснения направляется в РК, потери исключаются и тогда возможно извлечь дейтерия около $0,16 \cdot 0,25 = 0,04$ т/сут или $0,04 \cdot 365 = 14,6$ т/год. Если принять, что тяжелая вода будет только в форме D_2O (молекулярная масса $4 + 16 = 20$ кг/кмоль), то перерасчет массы дейтерия на массу тяжелой воды (с учетом только легкого изотопа кислорода ^{16}O) дает значения: $0,04 \cdot 20/4 = 0,2$ т тяжелой воды/сут или $0,2 \cdot 365 = 73$ т тяжелой воды/год. При мировой цене тяжелой воды 500 дол/кг такая производительность чрезвычайно низкая.

К недостаткам технологии вымораживания относится не только необходимость использования огромных объемов воды для получения незначительного количества тяжелой, но и огромные энергозатраты на процесс их кристаллизации и материальные затраты на оборудование (рис. 3.10.6).

Для промышленности более приемлемыми оказались различные технологии электролиза природной воды и вот почему. По электрохимическим свойствам изотопы водорода также различаются как и по физическим. Перенапряжение выделения на катоде дейтерия больше, чем протия на 0,1 В, а стандартный потенциал дейтерия на 0,003 В отрицательнее, чем протия. Названные особенности должны приводить к преимущественному разряду на катоде протия и накоплению дейтерия в электролите. Однако значительного разделения изотопов при электролизе не происходит, что связано с реакцией изотопного обмена в воде и получением полутяжелой воды по реакции: $H_2O_{\text{ж}} + HD_{\text{г}} \rightleftharpoons HDO_{\text{ж}} + H_{2\text{г}}$ значение константы равновесия этого обмена $K_{\text{равн}} = \frac{[HDO_{\text{ж}}][H_{2\text{г}}]}{[H_2O_{\text{ж}}][HD_{\text{г}}]} = 3$ при температуре 50 °C. Коэффициент обогащения при этом составляет 3 ÷ 8 раз. Эта реакция ускоряется при повышении температуры и катализируется некоторыми металлами (Hg, Ni, Fe, Pb).

Реакция изотопного обмена предопределяет способ ведения электролиза. **Электрохимический метод основан на концентрировании тяжелой воды** и осуществляется способом «выработки воды» (электролиз проводят в 7–10 стадий с постоянным отбором образующихся газов H_2 и O_2 (побочные продукты производства) и постепенным накоплением в воде тяжелого водорода). На выходе получается вода, содержащая до 99 % D_2O .

Наряду с дейтерием вода обогащается тритием и тяжелым кислородом O^{18} . Обогащение воды тритием происходит быстрее, чем дейтерием, а обогащение изотопом тяжелого кислорода происходит в незначительной

Периодический метод электролитического получения тяжелой воды в промышленности не применяют вследствие высоких энергетических затрат. Он чаще всего применяется в научных и учебных лабораториях. Если вести электролиз в периодическом режиме, загрузив порцию природной воды, то можно получить в электролите тяжелую воду любой концентрации. На выработку 1 г тяжелой воды с концентрацией основного вещества 99,8 % необходимо затратить 100 кг природной воды. При этом в готовый продукт перейдет 5 % дейтерия, содержащегося в исходной воде. Остальной дейтерий будет унесен с водородом. В периодическом процессе содержание тяжелой воды в электролите постепенно растет. Наступает момент, когда относительное содержание дейтерия в катодном газе (D_2) превышает его содержание в исходном электролите (D_2O). В этом случае целесообразным становится возврат катодного газа в процесс.

Промышленные электрохимические методы получения тяжелой воды основаны на фракционировании изотопов водорода в процессе электрохимического разряда водорода. В результате различия потенциалов выделения легкого протия и тяжелого дейтерия – протий выделяется с большей скоростью, чем дейтерий. Это приводит к накоплению дейтерия в электролите. Основной стадией получения тяжелой воды является электролиз воды. При электролизе вода и оксид дейтерия D_2O разлагаются с разными скоростями. Это происходит потому, что равновесные потенциалы при выделении дейтерия более электроотрицательны, чем для протия, а перенапряжение выше. В катодном водороде H_2 , получаемом при электролизе, содержание дейтерия D_2 меньше, чем в электролитной воде. В результате этого электролит обогащается тяжелой водой D_2O .

Современные непрерывные технологические схемы для получения тяжелой воды проектируются с применением процессов электролиза, рекуперации, каталитического изотопного обмена, фазового изотопного обмена. Каталитический изотопный обмен состоит в том, что при контакте паров воды с водородом, содержащим повышенное количество дейтерия, последовательно проходят реакции образования полутяжелой и тяжелой воды: $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2$ (1) и $\text{HDO} + \text{D}_2 \rightleftharpoons \text{D}_2\text{O} + \text{HD}$ (2). Равновесие в этих реакциях смещено в правую сторону.

The diagram illustrates a three-stage chemical process for producing D_2O . Each stage consists of a compressor (1), a heat exchanger (2), a reactor (3), and a separator (4). The process involves the reaction of O_2 with H_2 to form D_2O . The final product is D_2O .

137

Пар, обогащенный тяжелой водой, конденсируется, а конденсат отделяется от паровой фазы. Дейтерий из газовой фазы переходит в жидкую фазу. Распределение дейтерия между газовой и жидкой фазой характеризуется коэффициентом разделения: $\alpha = \frac{c}{c_1} \cdot \frac{1-c_1}{1-c}$, где α – коэффициент разделения, C и C_1 – концентрации дейтерия в растворе электролита и в газовой фазе (в молярных долях).

На значение коэффициента разделения оказывают влияние такие факторы: материалы катодов и состояние их поверхности, катодный потенциал, температура процесса. В таблице 3.10.2 показана зависимость коэффициента разделения от химической природы катода при распределении дейтерия между жидкой и паровой фазами.

Таблица 3.10.2

Зависимость коэффициента разделения α от материала катода при температуре 75 °С

Материал катода	Коэффициент разделения дейтерия α
Железо	6,9 ÷ 7,6
Никель	4,0 ÷ 6,5
Платина	4,7 ÷ 7,6

В случае *фазового изотопного обмена* при контакте жидкой воды с водородом, содержащим повышенное количество газообразного дейтерия, проходит еще одна реакция образования полутяжелой воды по уравнению: $H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$ (3). Равновесие в этой реакции также смещено вправо. На основе *изотопного обмена* может быть построен противоточный процесс, в котором дейтерий из газовой фазы систематически передается в жидкую фазу. В процессе *рекуперации* водород, содержащий повышенное количество дейтерия, сжигается в рекуперационной печи в стехиометрическом количестве кислорода по реакции $4HD + O_2 \rightleftharpoons 2D_2O + H_2O$ (4), а вода, обогащенная дейтерием, подаётся на более раннюю ступень электролиза.

При использовании каскада электролизеров и печей для рекуперации газов степень обогащения воды дейтерием в каждом электролизере каскада зависит от соотношения между силой электролизного тока и подачей воды на электролиз. Применяя эту схему, *удается перевести в тяжелую воду 25 ÷ 40 % дейтерия, содержащегося в исходной воде.*

ВЫВОД: Производство тяжелой воды способом электролитического концентрирования исходит из обычных природных вод с содержанием D_2O около 0,015 %, или из отработанного электролита ванн для электролиза воды с содержанием D_2O около 0,016 %.

Недостатки этой технологии. В виду очень низкого содержания тяжелой воды в исходном сырье процесс электролитического концентрирования производится в семь – десять стадий и расход электроэнергии постоянного тока достигает величины 120–150 тыс. квч на 1 кг тяжелой воды. Согласно данным статистики, *получение одного грамма дейтериевой воды в настоящее время обходится расходом энергии стоимостью примерно 500 долларов США.* Более того, после каждой стадии электролиза необходима отгонка воды от щелочи в электролизёре, что требует дополнительной аппаратуры и дополнительного расхода энергии на отгонку. Особенно большие расходы электроэнергии на электролиз и на отгонку имеют место в первых стадиях электролиза, причем расход электроэнергии увеличивается вследствие того, что электролиз на каждой стадии начинается с низкой концентрации электролита, что приводит к повышению среднего напряжения на электродах.

Для *значительного уменьшения расхода электроэнергии* на электролиз и затрат на отгонку воды из электролита предлагается органически увязать производство тяжелой воды с производством водорода и кислорода электролизом воды. Для этого технологический регламент работ несколько усложняется.

Все электролизеры установки по электролизу воды разбиваются на группы так, что каждая из последующих групп имеет в пять – шесть раз меньше электролизеров, чем предыдущая группа. Первая группа электролизеров питается обычной природной водой и является производственным циклом получения газообразных кислорода и водорода. При стационарной работе электролизёров первого цикла концентрация D_2O в электролите повышается. В равной мере повышается концентрация D_2O и в парах воды, уносимых с газами из электролизера. Концентрат от электролизеров первой группы отбирается путем конденсации паров воды, уносимых из электролизеров с газами – водородом и кислородом. Этот конденсат подаётся в электролизёры второй группы. Полученные при электролизе из них газы содержат обогащенный HD водород и тяжелый кислород, а поэтому возвращаются при конденсации в электролизёры третьей группы.

Появились и другие нововведения. Преимущественно они касаются сырья для электролиза. Так, например, предлагается использовать в качестве сырья водород, получаемый как промежуточный продукт какого-либо производства (аммиака, органических продуктов и пр.).

В бывшем Советском Союзе наибольшее распространение получил метод каскадного электролиза в сочетании с изотопным обменом. В России он усовершенствован: первой стадией процесса является не электролиз, а низкотемпературная дистилляция природной воды (при низких температурах до 20 К). Степень обогащения её тяжелой водой при этом достигает 40 %, а поэтому последующий электролиз обогащенной таким образом воды в сочетании с реакторами изотопного обмена и повторной низкотемпературной дистилляцией водорода, обогащенного дейтерием, приводит к 100 %-у выходу готового продукта. Дальнейшее снижение себестоимости производства D_2O улучшает экономические показатели атомной энергетики, делая её экологически безопасной.

При изучении темы 11 «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЕРОКСИДОВ, ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ СОЛЕЙ» также как и в предыдущей теме необходимо остановиться на целом ряде проблем. И в первую очередь, на технологических особенностях производства пероксида водорода.

Пероксид водорода H_2O_2 – *сильный окислитель*, причем продуктами его разложения являются только кислород и вода $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$. Поэтому H_2O_2 широко применяют в качестве отбеливателя дорожных тканей, мехов, масел, бумажной массы, в тонкой химической технологии и в медицине. Высоко концентрированный пероксид водорода используется для получения паро-газовой смеси в реактивных двигателях. Увеличение спроса на H_2O_2 способствовало интенсивному развитию его промышленного получения и поиску новых более совершенных способов производства. Так, в первое послевоенное 10-летие объем производства пероксида водорода только в США возрос с 7–8 до 25 тыс. т в год. В настоящее время в мире ежегодно производится свыше 650 тыс. тонн пероксида водорода.

Специфической особенностью электрохимического производства пероксида водорода является, на первый взгляд, возможность его получения одновременно двумя противоположными электрохимическими процессами – катодным и анодным.

Так, *в кислотной среде* образование пероксида водорода возможно, как *по реакции восстановления газообразного кислорода*, так и *по реакции окисления воды*:

а) катодный процесс $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$, $\varphi^0 = -0,73$ В;

б) анодный процесс $2H_2O - 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H^+$, $\varphi^0 = +1,73$ В.

Если же *среда основная*, то возможен лишь анодный процесс, т. к. кислород в щелочной среде практически нерастворим: в) анодный процесс $2OH^- - 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$, $\varphi^0 = +1,82$ В.

Наличие двух электрохимических процессов образования H_2O_2 в кислотных средах открывает принципиальную возможность максимального его выхода и наиболее эффективного способа использования энергии.

Но ... Если бы электрохимическое восстановление на катоде кислоты, насыщенной газообразным кислородом, ограничивалось только реакцией (а), то уже существовал бы простой и весьма экономичный способ производства пероксида водорода. Однако на катоде невозможно предотвратить дальнейшее восстановление H_2O_2 по реакции: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, $\varphi^0 = -1,73$ В (г), а также непосредственное восстановление растворенного в воде кислорода до воды в одну ступень: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, $\varphi^0 = -1,23$ В. (д)

Если сравнить все три потенциала катодного восстановления кислорода (а) -0,73 В; г) -1,73 В; д) -1,23 В), то мы видим, что наиболее выгодным потенциалом для восстановления обладает реакция (а), но она будет протекать лишь *при высоком перенапряжении адсорбции на катоде кислорода по реакции (д) и при максимальной степени торможения реакции восстановления самого пероксида (г)*, чтобы образующийся H_2O_2 не успевал превратиться в H_2O . Какие технологические задачи необходимо при этом решить?

1) **Увеличить скорость катодного процесса** образования H_2O_2 можно увеличением давления O_2 , а, следовательно, увеличением его концентрации в электролите. Однако с ростом концентрации продукта восстановления по реакции (а) скорость его дальнейшего восстановления до воды по реакции (г) также будет возрастать. Поэтому катодным восстановлением насыщенных кислородом кислот получают только разбавленные растворы H_2O_2 .

2) **Изменить структуру катода.** Чтобы избежать высоких давлений и уменьшить потери образующегося пероксида водорода, Берль предложил применять *полюый угольный катод*, обработанный с внутренней стороны гидрофобными веществами, например *парафином*. Наружная поверхность катода покрывается тонким слоем активированного угля, сильно адсорбирующего кислород из электролита. А через *внутреннюю полость* такого катода *под давлением* подается газообразный кислород или *воздух* для пополнения им электролита. При катодной плотности тока 500 а/м², напряжении от 2 до 3 В и температуре 5 °С можно получать 5 %-й раствор H_2O_2 с выходом по току ~ 66 %.

Что касается **анодного процесса**, то и здесь существует множество препятствий. Оказалось, что непосредственное получение значительных количеств H_2O_2 *на аноде* по реакции (б) из воды или из щелочей по реакции (в) до сих пор *не удаётся*. Во-первых, потому, что применение любого активного анода *невозможно* из-за более низкого потенциала его разложения по сравнению с потенциалами окисления H_2O или OH^- . Во-вторых, потому, что на пассивном Pt-аноде протекает *интенсивное каталитическое разложение образующегося пероксида водорода*.

Промышленное значение процесс анодного окисления получил только после того, как было установлено, что некоторые производные H_2O_2 , такие как пероксодисерная (надсерная) кислота $H_2S_2O_8$ или её соли – пероксодисульфаты (персульфаты) аммония и калия, значительно устойчивее в контакте с платиновым анодом, чем пероксид водорода. Вот почему *промышленное значение получили косвенные методы производства H_2O_2 с использованием электрохимических технологий*.

В настоящее время существует *три промышленных способа косвенного получения пероксида водорода*, разработанных в Австрии и Германии.

1) По **способу Тейхнера** (1905 г.) электролизом серной кислоты H_2SO_4 получают пероксодисерную (или надсерную) кислоту $H_2S_2O_8$, а затем её разложением – пероксид водорода H_2O_2 .

2) По способу Питча – Адольфа (1910 г.) электролизу подвергают кислотный раствор сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и получают пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Затем его гидролизом переводят в труднорастворимый пероксодисульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, который отделяют от раствора фильтрованием. Пероксид водорода получают разложением персульфата калия.

3) Риделю и Левенштейну в 1927–1930 гг. удалось преодолеть трудности непосредственного получения пероксида водорода из персульфата аммония и создать процесс по схеме: электролиз сульфата аммония и разложение персульфата аммония на пероксид водорода и сульфат аммония.

Рассмотрим эти технологии подробнее.

1. Технология производства H_2O_2 через надсерную кислоту. Пероксодисерную (надсерную) кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ получают анодным окислением концентрированной серной кислоты на платиновом электроде. Механизм окисления заключается в непосредственном разряде анионов HSO_4^- до радикалов $\text{HSO}_4^\bullet$ с последующей их димеризацией: $2\text{HSO}_4^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^\bullet$; $2\text{HSO}_4^\bullet \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$; $2\text{HSO}_4^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Образование пероксодисерной кислоты происходит только при высокой концентрации исходного реагента – серной кислоты, когда её диссоциация ограничивается только первой ступенью: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$.

Равновесный потенциал реакции окисления аниона HSO_4^- выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{равн}} = 1,97 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot a^2(\text{H}^+)}{a^2(\text{HSO}_4^-)}$$

и превышает 2,0 В. Понятно, что в данных условиях совершается и побочная реакция окисления воды $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varphi^0 = 1,23$ В.

Вероятность протекания реакции образования аниона персульфата тем больше, чем менее положительное значение примет равновесный потенциал, а это произойдет при максимально высокой концентрации серной кислоты (5,0–7,0 н.). Этот интервал концентрации является оптимальным, т. к. в сильнокислотных растворах активность воды снижена и перенапряжение реакции образования кислорода смещается в электроположительную сторону. Однако смещения потенциала только за счет концентрации недостаточно.

Для увеличения перенапряжения выделения кислорода на электроде в качестве анода применяется гладкая платина, на поверхности которой при взаимодействии с кислородом образуются высшие оксиды (PtO_3 , PtO_2 , Pt_2O_7), в результате величина перенапряжения выделения кислорода превышает 2,2 В, что благоприятно сказывается на процессе образования персульфат-аниона.

На катоде наиболее вероятной в заданных условиях является реакция окисления катионов водорода по реакции: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$; $\varphi^0 = 0$ В. Газообразный водород извлекается из катодного пространства и используется по его назначению. Чтобы перенапряжение выделения водорода не повышалось, при электролизе используются невысокие плотности тока, в качестве материала катода применяются металлы, не повышающие перенапряжение выделения водорода на платине (Pb), а также применяются добавки, повышающие электропроводность раствора (NH_4F ; NH_4NCS) (в количестве 0,3–1,0 г/л они повышают электропроводность на 8–10 %). Таким образом, условия, благоприятствующие получению пероксодисерной кислоты электролизом таковы: – высокая концентрация H_2SO_4 (510–800 г/л с плотностью электролита $1,30 \div 1,45$ г/см³);

– низкая температура процесса электролиза ($10 \div 15$ °С);

– высокая плотность тока на аноде ($6000 \div 7000$ А/м²) и максимально сниженная на катоде ($500 \div 600$ А/м²);

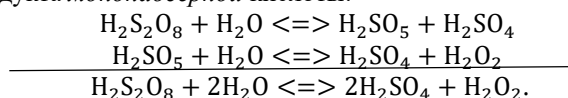
– материал анода с высоким перенапряжением выделения кислорода (гладкая Pt или комбинированные аноды Ti – Pt, Ta – Pt);

– материал катода с низким перенапряжением выделения водорода (Pb);

– для разделения анодного и катодного пространства применяют диафрагмы из пористых керамических трубок;

– рабочее напряжение 4,3 В, анодный выход по току надсерной кислоты составляет 80 %.

Следующий этап – получение H_2O_2 из $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – сугубо химический процесс. Разложение надсерной кислоты гидролизом и выделение из неё пероксида водорода осуществляется нагреванием продукта электролиза – анолита до 115 °С при низком давлении – 50 мм рт. ст. Процесс гидролиза двухступенчатый, с образованием в качестве промежуточного продукта мононадсерной кислоты:

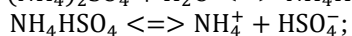


Для уменьшения потерь при гидролизе необходимо обеспечить быстрое удаление пероксида водорода из зоны реакции. Это достигается проведением процесса в вакууме или при давлении 110–140 мм рт. ст. и при более низкой температуре. Выход составляет $75 \div 80$ % от теоретического.

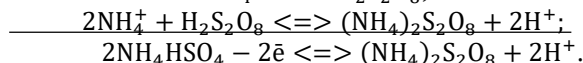
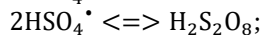
Первая ступень гидролиза происходит в двух параллельно работающих гидролизерах; после разделения паровой и жидкой фаз раствор дополнительно проходит через гидролизер второй ступени. Пары пероксида водорода и воды конденсируют в конденсационных колоннах. Так как пероксид водорода обладает меньшим давлением насыщенного пара, чем вода, то при частичной конденсации паров H_2O_2 и H_2O конденсат будет обогащен пероксидом водорода, а паровая фаза – водой. Поэтому в первой конденсационной колонне удастся получить наиболее концентрированный раствор H_2O_2 (30–35 %). Паровая смесь, выходящая из первой колонны и содержащая еще значительные количества H_2O_2 , конденсируется во второй колонне, где получается более

разбавленный раствор перекиси водорода. При необходимости включают третью колонну, в которой происходит улавливание последних остатков пероксида водорода и получаются ее разбавленные растворы.

2. Технология производства H_2O_2 через пероксодисульфат (персульфат) аммония. Производство персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ по механизму процесса анодного окисления сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в принципе не отличается от получения пероксодисерной кислоты. В кислотных концентрированных растворах аммонийной соли серной кислоты протекают совместные химические процессы гидролиза и диссоциации, приводящие к накоплению анионов гидросульфата: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$;



Следовательно, в растворе имеются те же ионы, что и в случае электролиза серной кислоты. Механизм окисления можно представить следующими стадиями: $2\text{HSO}_4^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^\bullet$;



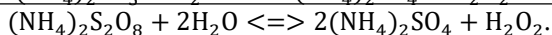
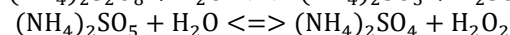
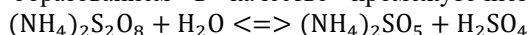
Роль катиона аммония в этом случае заключается в *увеличении электропроводности электролита и снижении омических потерь энергии*. На катоде, как и в случае электролиза серной кислоты, протекает разряд ионов водорода по реакции: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$.

В общем виде химическую реакцию в электролизёре, являющуюся суммой анодного и катодного процессов можно представить уравнением: $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$.

В результате образования NH_4OH при гидролизе сульфата аммония и серной кислоты *кислотность среды в электролите понижается, что препятствует прохождению побочных реакций* как на аноде, так и на катоде, и *повышает выход по току основного продукта* до 95–96 %. И в этом усматривается *вторая положительная роль катиона аммония*.

При электролизе сульфата аммония применяются Pt аноды и С(графит) катоды. Баланс напряжения в электролите следующий: анодный потенциал $3,0 \div 3,2$ В, катодный (на графите) $-0,4 \div -0,5$ В, падение напряжения в электролизёре, на диафрагме и в проводниках $-0,9$ В. Плотность тока на аноде $700 \div 800$ А/м², на катоде $-300 \div 400$ А/м², подаваемое напряжение 5,5 В, температура $20 \div 25$ °С, выход по току 80 %.

Следующий этап – получение H_2O_2 из солей $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – *сугубо химический процесс*. Разложение $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ гидролизом осуществляется нагреванием продукта электролиза – анолита до 115 °С, а выделение пероксида водорода обеспечивается понижением атмосферного давления до 50 мм рт. ст. Процесс гидролиза двухступенчатый, с образованием в качестве промежуточного продукта аммонийной соли мононадсерной кислоты:



Однако *побочной реакцией* в этом случае является углубление гидролиза до третьей ступени – разложения водой сульфата аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ с подщелачиванием электролита и растворением в нем пероксида водорода. Для уменьшения потерь при гидролизе *необходимо обеспечить быстрое удаление пероксида водорода* из зоны реакции. Это достигается проведением гидролиза *в вакууме* или при 50–40 мм рт. ст. и при низкой температуре до 10 °С). Выход составляет 75 ÷ 80 % от теоретического. Также как и при гидролизе надсерной кислоты, гидролиз её аммонийной соли осуществляется ступенчато с постепенным уменьшением концентрации готового продукта.

3. Получение пероксида водорода через персульфат калия. Способ получения пероксида водорода через персульфат калия отличается от других способов тем, что из цикла электролиза выводится твердый продукт $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. При кристаллизации персульфата калия практически все примеси остаются в электролите. *Твердый продукт* оказывается весьма *чистым* и дальнейшее разложение его происходит с *высоким выходом пероксида водорода*. Электролит же для получения персульфата калия может содержать несколько большие количества примесей, чем в остальных двух способах.

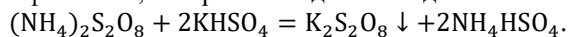
Другой отличительной чертой способа является применение электролизеров *без разделения анодного и катодного пространств диафрагмами*. Необходимость применения таких ванн (однорастворные ванны) обусловлена тем, что электролит после выделения $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ содержит еще значительные концентрации анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Если такой электролит направлять в катодное пространство диафрагменной ванны, то все анионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ будут восстановлены и произойдет значительная потеря перекисного кислорода. Если же оборотный электролит подавать в анодные ячейки, то тогда нужно организовывать специальную ветвь циркулирующего электролита, который проходит только через катодные пространства ванн. Оборачивание же электролита в простой схеме с бездиафрагменными ваннами затруднений не вызывает.

Третье отличие. В бездиафрагменных ваннах для подавления процесса катодного восстановления персульфата аммония *графитовые катоды*, в виде круглых стержней, *снабжаются защитной обмоткой – инуrom из кислотостойкого асбеста*. Анод представляет собой *алюминиевый гуммированный стержень с платиновыми штырьками, на которых натянут пучок платиновых проволок*.

Для охлаждения ванна имеет стеклянные холодильники. Температура электролита 35–38 °С. Объемная плотность тока 12–17 а/л. Напряжение на ванне 5,5–6,5 В, нагрузка 4500 А. Корпус ванны керамический размерами 950x700x950 мм. Электролизные ванны также как и в других методах расположены каскадом и раствор в них

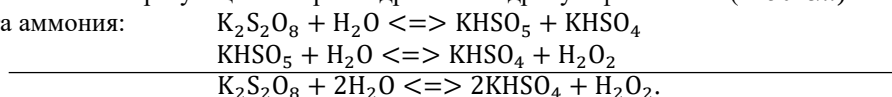
последовательно поступает из одной в другую. Последовательно соединяются одиннадцать ванн, из которых одна резервная.

4. Современная комплексная технология учитывает все особенности трех способов производства H_2O_2 . Электролит (оборотный) поступает в верхнюю ванну каскада. Он содержит 275–300 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 70–90 г/л H_2SO_4 , 40 г/л K_2SO_4 и 75–80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В результате электролиза концентрация персульфата аммония повышается до 160–170 г/л. Средний выход по току составляет около 85 %. Электролит, вытекающий из нижней ванны каскада, проходит через фильтр (освобождаясь от частично образовавшегося $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и охлаждается в вакуумном холодильнике. После охлаждения электролит поступает в реактор, в котором проводят конверсию при температуре около 15 °С. В этот реактор на каждый литр раствора вводят 100–110 г KHSO_4 . В результате обменной реакции образуется пересульфат калия, который выпадает в осадок:



Таким образом, удается вывести из цикла около 50 % перекисного кислорода.

Пересульфат калия отделяют на центрифуге, а раствор корректируют и, после добавления NH_4SCN (0,1 мг/л) возвращают на электролиз. *Гидролиз твердого $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ проводится периодически* в специальном аппарате с добавлением серной кислоты. Образующийся при гидролизе гидросульфат калия (~250 г/л) используют при конверсии персульфата аммония:



Расход пара находится в пределах 28–29 кг/кг H_2O_2 . Наивысший расход пара, достигающий 40 кг/кг H_2O_2 , происходит при гидролизе растворов персульфата аммония (~230–240 г/л).

Способ получения пероксида водорода гидролизом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ более сложен в аппаратном оформлении. В то же время при организации производства пероксида водорода через $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ необходимо располагать только достаточным количеством охлаждающей воды с температурой $7 \div 8$ °С, что может потребовать в летнее время наличия холодильной установки. В способе с пересульфатом калия можно допустить работу с несколько более загрязненным электролитом, так как при осаждении пересульфата калия все примеси остаются в растворе, а в твердую фазу переходит чистый продукт. Таким образом, при гидролизе получается *высокий выход*, достигающий 91 %. Несмотря на это, сложность аппаратного оформления процесса и большое число операций в схеме делают *метод получения пероксида водорода через пересульфат калия перспективным только на крупном производстве*.

Хранение пероксида водорода. Получаемый электролизом 30–35 %-й пероксид водорода либо является конечным продуктом, либо поступает на *дальнейшее концентрирование («укрепление»)*. «Укрепление» пероксида водорода, т. е. превращение 30–35 % раствора H_2O_2 в продукт, содержащий $85 \div 95$ % H_2O_2 , осуществляют *перегонкой в специальных ректификационных аппаратах* при температуре $66 \div 77$ °С и остаточном давлении 55 мм рт. ст. Устойчивость растворов пероксида водорода сильно уменьшается при наличии примесей. Следы платины, железа, меди, марганца, свинца (в виде ионов) и многих других веществ ускоряют процесс разложения. Совершенно чистый 90 %-й H_2O_2 при температуре 30 °С теряет за год около 0,5 % активного кислорода, т. е. является вполне стойким продуктом. Устойчивость реальных растворов пероксида водорода значительно ниже, так как трудно достичь идеальных условий для обеспечения высшей чистоты продукта. Для обеспечения приемлемой стабильности H_2O_2 и получения высоких выходов при электролизе и гидролизе необходимо обеспечение определенных условий:

- конструкционные материалы не должны сами каталитически ускорять процесс разложения пероксида и не должны загрязнять электролит веществами, способными вызывать каталитическое разложение;
- исходные продукты, применяемые в процессе, должны быть тщательно очищены – вода и серная кислота – дистилляцией, соли – перекристаллизацией и т. д.

Несмотря на все принимаемые меры, H_2O_2 , полученный в производственных условиях, разлагается с заметной скоростью. Чтобы повысить стойкость H_2O_2 , добавляют в растворы различные *стабилизирующие вещества*, например, пирогенфосфат натрия в количестве 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и салициловую кислоту в количестве 0,4 г/л. Для этой цели используют также *фосфорную и бензойную кислоты, 8-оксихинолин* и др. Скорость разложения пероксида водорода *возрастает с повышением температуры*.

Растворы H_2O_2 хранят в алюминиевой таре. Алюминий – наилучший материал, практически инертный в отношении процесса разложения пероксида водорода и коррозионно стойкий в растворах любой его концентрации. Вместе с тем, наличие в растворах пероксида водорода ничтожных количеств хлора вызывает интенсивную коррозию алюминия. Однако это явление можно полностью уничтожить введением в раствор *ингибитора – нитрата аммония*. Количество ингибитора, необходимого для подавления, коррозии, зависит от концентрации хлора в растворе. Сосуды для хранения растворов пероксида водорода должны иметь выход для выделяющегося при разложении кислорода.

С концентрированным 85–95 %-м H_2O_2 следует обращаться с большой осторожностью. Недопустимо соприкосновение его с органическими веществами. Необходим тщательный надзор при его хранении, так как возможно самопроизвольное разложение со взрывом.

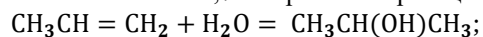
ВЫВОДЫ. Производство пероксида водорода *электрохимическим методом* включает следующие основные стадии: – приготовление раствора электролита; – электролиз; – гидролиз; – удаление пероксида водорода из реакционного пространства; – укрепление раствора пероксида водорода до товарного значения концентрации; – обеспечение безопасных условий хранения.

Перспективы дальнейшего развития электрохимического метода в производстве пероксида водорода будут во многом зависеть от результатов работ, проводимых в области повышения интенсивности процесса путем снижения его энергоемкости и уменьшения расхода платины на изготовление анодов или полного отказа от затрат драгоценного металла.

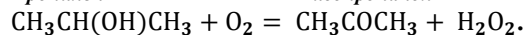
В условиях многих стран *более экономичным методом получения H_2O_2 является химическое окисление углеводов*. В современных производствах пероксида водорода *применяют реакции с участием органических веществ, в частности, каталитическое окисление изопропилового спирта*.

Изопропиловый метод получения пероксида водорода заключается в окислении изопропилового спирта кислородом. *Достоинством* этого метода является то, что одновременно с H_2O_2 получают и другой ценный продукт – ацетон.

Схема производства следующая: газ пропилен $CH_3CH=CH_2$ гидратацией превращают в изопропиловый спирт $CH_3CH(OH)CH_3$, окисляя который кислородом получают ацетон CH_3COCH_3 и пероксид водорода в соотношении по массе 1,7:1. Уравнения реакций следующие:



Пропилен *изопропанол*



Изопропанол *ацетон*

Другой химический способ производства пероксида водорода, аналогичный описанному, состоит в окислении 2-алкилантрагидрохинона в растворе ароматического углеводорода (ксилола) и октанола-2 с образованием H_2O_2 как побочного продукта (выбор 2-алкилантрахинона и смешанного растворителя обусловлен условиями лучшей растворимости).

В настоящее время химическими методами получают более 70 % пероксида водорода. Однако электрохимические технологии больше поддаются автоматизации, поэтому за ними будущее.

Изучение темы 12 «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРА, ЕДКОГО НАТРА, ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ» должно быть выстроено по созданному ранее алгоритму.

1. Технология производства хлора и едкого натра с использованием твердого и жидкого катода.

Хлор является много тоннажным продуктом химической промышленности, получаемым электролизом. Его относят к *стратегически важным химическим продуктам*, и объем его производства в значительной мере определяет *экономическую мощь государства*. Хлор и щелочь широко используются в целом ряде отраслей промышленности: – Cl_2 – окислитель в металлургическом производстве цветных металлов (Ni, Co); – в хлорорганическом синтезе; – в производстве хлороводорода HCl, хлоридов кремния $SiCl_4$, цинка $ZnCl_2$; алюминия $AlCl_3$; – в санитарии – для производства хлорной извести $Ca(ClO)_2$, гипохлорита натрия $NaClO$ и др. антисептических соединений, а также для обеззараживания питьевой воды; – в технологии производства больших объемов пластмасс (винилхлорида); – в бумажном производстве для отбеливания бумаги.

Области применения едкого натра NaOH также разнообразны: – в мыловарении; – в производстве искусственного шелка и целлюлозы; – в нефтяной промышленности; – в металлургии.

Существуют *два принципиально различных способа получения Cl_2 и NaOH электролизом растворов NaCl, реже KCl (вследствие его дороговизны)*.

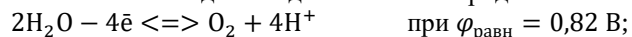
1-й способ: с применением *твердого катода* (Fe или стального) и *нерастворимого анода*, стойкого по отношению к хлору. В этом случае на катоде выделяется водород H_2 и образуется щелочь NaOH или KOH по реакции $2H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$, а на аноде выделяется в основном газообразный Cl_2 : $2Cl^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2$.

2-й способ: с применением *жидкого (ртутного) катода*. В этом случае на катоде выделяется металлический натрий Na, образуя *амальгаму*: $Na^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Na$ и $2Na + Hg \rightleftharpoons Na_2Hg$, а на аноде – преимущественно газообразный хлор Cl_2 .

Рассмотрим каждую технологию отдельно.

1-й способ. При электролизе концентрированного раствора NaCl (310 г/л) **на твердом катоде** (например, **железном**) идет процесс восстановления воды: $2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ при $\varphi_{равн} = -0,9 В$. Среда в прикатодном пространстве становится основной, поляризация электрода растет с увеличением плотности тока и при рабочих плотностях тока ($400 \div 800 А/м^2$) составляет 0,4 В.

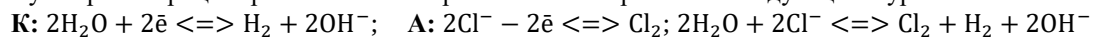
Значительно сложнее протекают электродные процессы **на нерастворимом аноде**. Здесь соперничают процессы окисления воды с выделением кислорода и анионов хлора с образованием газообразного хлора:



Сравнивая равновесные потенциалы окисления воды и аниона хлора, видим, что при равных условиях на аноде должен выделяться кислород, а не хлор. Возникает *технологическая задача* – увеличить перенапряжение выделения кислорода на электроде при одновременном снижении до минимума перенапряжения выделения на нем хлора. Необходимо также применить максимально высокую плотность тока (до $1000 А/м^2$), тогда расход тока на окисление воды составит лишь 4 %. Таким условиям отвечает *анод, изготовленный из платинированной платины*, но из-за его дороговизны применение Pt становится нецелесообразным. В настоящее время применяются пористые графитовые аноды, *покрытые слоем смеси оксидов рутения RuO_2 и титана TiO_2* .

Влияние концентрации NaCl на величину перенапряжения также достаточно большое: в 5 М. растворе *выход по току хлора достигает 96 %*.

Суммарный процесс разложения поваренной соли выражается следующими уравнениями:



Или в общем виде $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$.

Напряжение разложения в стандартных условиях для этой реакции составляет 2,17 В и теоретический **расход** энергии на 2 т Cl_2 – 1640 кВт/ч. При электролизе *чистого раствора NaCl* на катоде выделяется только водород и образуется *едкий натр с выходом по току 100 %*. Следовательно, *первичные побочные реакции на катоде отсутствуют*. На аноде первичной побочной реакцией является выделение кислорода из воды.

Вторичные побочные реакции при электролизе растворов NaCl связаны с *гидролизом растворенного в воде хлора*: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$. Образующаяся при этом хлорноватистая кислота – сильный окислитель, но весьма слабый электролит и её образование не изменяет хода электролиза. Однако, если в при анодное пространство попадет NaOH, то сразу же образуется гипохлорит натрия, не только сильный окислитель, но и сильный электролит: $\text{HClO} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaClO} = \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$. Ионы ClO^- довольно легко окисляются на аноде с образованием хлоратов: $\text{ClO}^- + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$, на что расходуется значительная доля энергии. Более того, попавшие в анодное пространство ионы гидроксила легче окисляются до кислорода, чем вода, по реакции $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, что также приводит к снижению выхода по току хлора.

В свою очередь, ионы ClO^- , ClO_3^- и молекулы Cl_2 , попав в катодное пространство, способны восстанавливаться до хлорид-иона, также снижая выход по току водорода: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$; $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$; $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$.

Следовательно, если при электролизе раствора хлорида натрия требуется получить только водород, едкий натр и хлор, то *необходимо устранить всякую возможность смешивания анодного и катодного пространства*. Хороший результат (выход по току для хлора 65–70 %) получается при использовании *проточного электролита, перетекающего из анодного пространства в катодное под определенным давлением с постоянной скоростью*. В этом случае противоток невозможен и смешивания растворов не происходит.

Для предотвращения попадания растворенного в электролите хлора в катодное пространство между ними устанавливается *диафрагма* (из непроводящих материалов, например, *асбеста* $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и *понижается давление*, что приводит к дегазации электролита.

Перспективными являются современные **ионообменные диафрагмы**. **Аноды** в таком электролизёре *графитовые*, **катоды** – *стальные*, а диафрагма – анионо-непроницаемая. В анодное пространство подается рассол NaCl, а в катодное – *чистая вода*. При электролизе *на аноде* выделяется хлор, ионы натрия переходят в катодное пространство, *увеличивая электропроводность катодного слоя*. *На катоде* выделяется водород и образуется щелочь.

Условия электролиза и конструкция *современных электролизеров* направлены на минимальное протекание побочных реакций и достижение максимального выхода по току целевых продуктов. Для этого электролиз реализуют в электролизерах непрерывного действия с вертикальными фильтрующими диафрагмами при противотоке движения электролита и гидроксильных ионов. Схема элемента электролизера представлена на рис. 3.12.1.

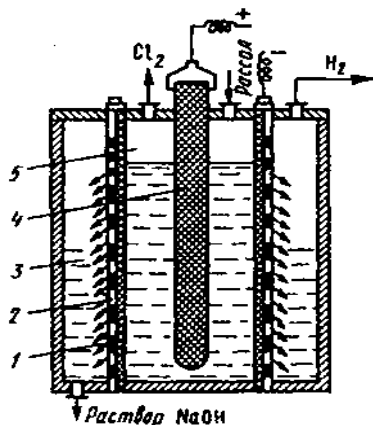


Рис. 3.12.1. Строение электролизёра для получения водорода, едкого натра и хлора: 1 – стальной пористый катод; 2 – диафрагма (асбестовая или ионообменная); 3 – при катодное пространство, заполненное раствором щелочи, над которым скапливается газобразный водород – продукты электролиза; 4 – графитовый анод, покрытый слоем оксида рутения; 5 – газобразный хлор, накапливающийся над электролитом в при анодном пространстве

Корпус ванны, обычно прямоугольный, разделен на катодное и анодное пространства пористой диафрагмой из асбеста, модифицированного полимерными веществами. Диафрагма плотно прилегает к перфорированному (с множеством отверстий) или сетчатому *стальному катоду*. В современных электролизерах катоды имеют гребенчатую разветвленную форму с целью развития поверхности. В анодном пространстве расположен *оксидно-рутениевый анод*. Очищенный рассол подают в анодное пространство и вследствие гидростатического давления он фильтруется через диафрагму и катод в катодное пространство.

Из катодного пространства непрерывно отводят водород и раствор гидроксида натрия, а из анодного пространства – хлор. В образующемся хлор-газе содержится 95–96 % Cl_2 . Хлор-газ охлаждают до 20 °С (при этом конденсируется вода) и дополнительно сушат промывкой концентрированной серной кислотой. Для транспортировки хлор сжижают под давлением 1–1,2 МПа (или при –5 ÷ –25 °С под давлением 0,3–0,6 МПа) и перевозят в баллонах или цистернах. Катодный продукт – раствор гидроксида натрия содержит 120 ÷ 140 г/дм³ NaOH и 170 ÷ 180 г/дм³ не разложившегося NaCl. Раствор выпаривают, при этом NaCl переходит в твердую фазу, так как его растворимость резко понижается с увеличением концентрации щелочи NaOH. В последние годы для электролиза раствора NaCl начали применять *фильтр-прессные электролизеры* большой мощности с биполярными электродами.

2-й способ. При электролизе NaCl на жидком ртутном катоде процесс протекает в две стадии. В собственно электролизёре накапливается хлор на графитовом или окисно-рутениевом аноде и амальгама натрия на ртутном катоде. Обратим внимание на то, что анодный процесс ничем не отличается от первого способа: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$.

А вот катодный процесс на ртути принципиально отличается от процесса восстановления на железе. Если сравнивать равновесные потенциалы, то на катоде из ртути тоже должен выделяться только водород: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. И действительно, в нейтральном насыщенном растворе NaCl при комнатной температуре потенциал водородного электрода равен $\varphi_{\text{равн}} = -0,42 \text{ В}$, а потенциал амальгамно-натриевого электрода с $a(\text{Na}^+) = 1$ моль/кг составляет $\varphi_{\text{равн}} = -2,7 \text{ В}$. Однако выделение водорода на ртути происходит с очень большим перенапряжением (наибольшим именно в нейтральной среде, выше $-1,8 \text{ В}$), в то время как натрий выделяется на ртути с большим эффектом деполаризации ($+0,9 \text{ В}$) и становится равным $-1,23 \text{ В}$. Этот эффект обусловлен образованием прочного химического соединения натрия с ртутью типа NaHg_m и растворением его в избытке ртути. Активность натрия в ртути благодаря этому резко снижается. Потенциал без тока равен $-1,23 \text{ В}$ и натрий выделяется практически со 100 % выходом.

Напряжение разложения NaCl с образованием амальгамы и хлора составляет в стандартных условиях $3,2 \text{ В}$, а теоретический расход энергии на 1 т Cl_2 2450 кВт/ч . Амальгама натрия, вытекающая из электролизёра, поступает в специальный аппарат-разлагатель, где приводится в соприкосновение с нагретой чистой водой, подвергаясь экзотермическому гидролизу: $\text{NaHg}_m + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2 + m\text{Hg}$; $\Delta G^0 = -228 \text{ кДж/моль}$. Вся выделяющаяся энергия превращается в тепло, нагревающее разлагатель. Схема электролизера с ртутным катодом и разлагателем показана на рис. 3.12.2.

Глубоко очищенный концентрированный раствор NaCl подают в наклонный удлиненный электролизер, по дну которого самотеком, противотоком рассолу, движется ртуть, служащая катодом. Над ртутью расположен горизонтальный окисно-рутениевый (или перфорированный графитовый) анод, погруженный в рассол. Хлор подают на осушку, а обесхлоренный рассол после очистки от ртути, до насыщения каменной солью и реagentной очистки от примесей вновь возвращается в электролизер. Амальгама натрия из электролизера перетекает в наклонный реактор-разлагатель, где движется противотоком дистиллированной воде, подаваемой в количестве, обеспечивающем получение 45 %-го раствора NaOH. На дне разлагателя размещены гребенчатые графитовые плиты, образующие с амальгамой короткозамкнутый гальванический элемент $\text{NaHg}_n[\text{NaOH}]\text{C}$. Раствор гидроксида натрия в сепараторах отделяют от водорода и передают потребителям. Ртуть, вытекающая из разлагателя, ртутным насосом перекачивают в электролизер.

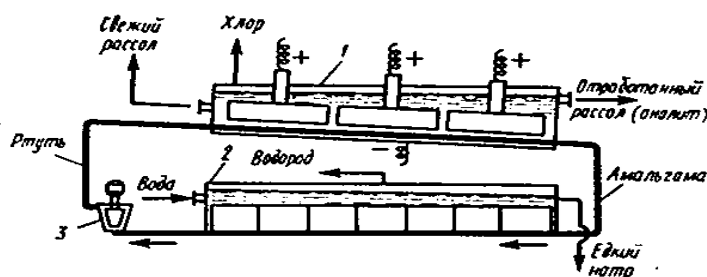


Рис. 3.12.2. Схема электролизёра с ртутным катодом и разлагателем: 1 – электролизер; 2 – разлагатель; 3 – насос

Метод электролиза с ртутным катодом требует особо тщательной очистки исходного циркулирующего рассола, так как примеси магния, железа, кальция и других металлов снижают перенапряжение водорода на ртутном катоде, что может привести к нарушению катодного процесса и к взрывам. Для подавления разряда ионов водорода H^+ применяют высокую плотность тока.

Электролиз с ртутным катодом дает, химически чистые растворы гидроксида натрия. Но использование ртути вредно для здоровья людей. Для получения химически чистых растворов NaOH начали применять электролиз раствора NaCl с ионообменной (катионообменной) мембраной, разделяющей катодное и анодное пространства. Этот метод более сложен по аппаратурному оформлению и эксплуатации аппаратуры, но он значительно безопаснее, чем ртутный. Мембранный метод электролиза, так же как и диафрагменный, может считаться малоотходным технологическим процессом.

2. Технология производства хлоратов и перхлоратов.

Хлораты и перхлораты являются сильнейшими окислителями, их широко используют в производстве взрывчатых веществ, в органическом синтезе, в производстве спичек, гербицидов, красящих веществ. Наиболее применима бертолетова соль KClO_3 .

Гипохлориты получают из тех же электролитов, которые используются для производства хлора, с той лишь разницей, что в электролизере отсутствуют диафрагмы и продукты электролиза смешиваются. Тогда газообразный хлор растворяется в щелочи: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$.

Образующийся гипохлорит натрия в значительной степени диссоциирует и подвергается дальнейшему анодному окислению с образованием хлората натрия: $6\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + 1,5\text{O}_2$.

В кислотной среде возможно и химическое окисление гипохлоритов и хлорноватистой кислоты по реакции: $2\text{HClO} + \text{NaClO} \rightleftharpoons \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$.

Применяются различные электролизеры с нагрузкой от 1000 до 20 000 А, плотностью тока на аноде $300 \div 500 \text{ А/м}^2$, на катоде $250 \div 450 \text{ А/м}^2$, напряжение на клеммах 3,5–5,0 В, средний выход по току 80–85 %.

Из-за своей гигроскопичности хлорат натрия имеет ограниченное применение, однако непосредственное получение хлората калия затруднительно в виду его невысокой растворимости. Поэтому ведут электролиз смешанного электролита $\text{NaCl} - \text{KCl}$ и получают твердый хлорат калия в виде кристаллов по реакции обмена:

$\text{NaClO}_3 + \text{KCl} = \text{KClO}_3 \downarrow + \text{NaCl}$. Для увеличения суммарного ВТ процесс ведут при небольших плотностях тока $i_{\text{об}}$ и интенсивной циркуляции раствора через выносной *дозреватель*, в котором происходит химический процесс окисления. В этом случае электролизер служит как бы генератором NaClO_3 . На угольном аноде выход по току составляет 83–85 %, а с дозревателем – 94–96 %.

В настоящее время электролизеры используются совместно с дозревателями (рис. 3.12.3). В электролизерах протекает электролиз с образованием NaClO и HClO . Электролит за счет подъемной силы выделяющегося водорода H_2 поднимается по трубам и поступает в сепараторы, где отделяется от жидкости. Далее электролит поступает в дозреватель, где при повышении температуры идет химическая реакция. После накопления NaClO_3 до 550–600 г/л раствор отводят. Хлорат натрия NaClO_3 получают в твердом виде либо выпариванием, либо вымораживанием при охлаждении до $-2 \div -10^\circ\text{C}$.

Перхлораты ClO_4^- и хлорную кислоту HClO_4 получают дальнейшим **анодным окислением** хлоратов по реакции: $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$. При этом **на катоде** разряжаются ионы водорода $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$. Суммарная реакция в электролизере: $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- + \text{H}_2$.

При электролизе не должно происходить заметного изменения кислотности электролита (на уровне 0,1–0,15 г/л HCl). Получение перхлората натрия возможно и электролизом поваренной соли NaCl , если продукты электролиза проходят через *каскад электролизеров*.

Хлорную кислоту можно получить и **химическим путем** действием *концентрированной соляной кислоты на твердый перхлорат натрия*: $\text{HCl} + \text{NaClO}_4 = \text{HClO}_4 + \text{NaCl} \downarrow$. Хлорид натрия в этой реакции почти *количественно выпадает в осадок*. При проведении этой реакции необходимо использовать перхлорат натрия NaClO_4 с содержанием примесей хлората натрия NaClO_3 не больше 0,5 %, в противном случае *возникает опасность взрыва*.

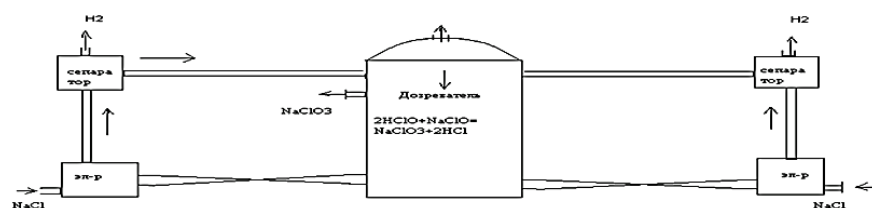


Рис. 3.12.3. Схема процесса производства хлоратов в электролизерах с сепараторами и с колонкой-дозревателем

Хлорную кислоту можно получить и *непосредственным электролизом раствора соляной кислоты* по общей реакции: $\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_4 + 4\text{H}_2$. В этом случае необходимо обеспечить на аноде высокое перенапряжение выделения хлора и кислорода, чему способствует низкая температура электролита (-25°C).

Для снижения удельного электрического сопротивления электролита и соответственно потерь напряжения электролизу подвергают разбавленные растворы соляной кислоты в растворах сильных электролитов. Наиболее удобно вести процесс окисления иона Cl^- до ClO_4^- в растворах хлористого водорода или хлора в концентрированной 4–6 н. хлорной кислоте. При этом возможна организация непрерывной подачи хлористого водорода, соляной кислоты или хлора в электролит и отвода части электролита в виде концентрированной хлорной кислоты для окончательной переработки ее в готовую продукцию.

Наиболее высокие значения выходов хлорной кислоты по току получены для соляной кислоты концентрацией 0,8–2 н. При снижении концентрации соляной кислоты ниже 0,8 н. выход HClO_4 по току уменьшается за счет увеличения выхода кислорода по току. При повышении концентрации HCl более 2 н. возрастает расход тока на выделение хлора, и выход по току хлорной кислоты также резко снижается.

Оптимальная концентрация соляной кислоты в электролите увеличивается при снижении температуры электролиза и зависит от концентрации хлорной кислоты в электролите. При содержании в электролите 4 н. HClO_4 , 2н. HCl и значении потенциала анода 2,8 ÷ 3,0 В с понижением температуры меньше 248 К выход хлорной кислоты по току возрастает до 80 %, а хлора и кислорода соответственно снижается.

По этому методу может быть получена очень чистая кислота, поскольку со стороны не вводятся никакие загрязняющие примеси. Часть электролита отбирают и после перегонки получают 60–70 %-ую товарную кислоту.

Для промышленного электрохимического получения хлорной кислоты применяют электролизеры с платиновыми или платино-титановыми анодами. В процессе электролиза соляной кислоты с целью получения HClO_4 добавление к электролиту 50–150 г/л хлорной кислоты снижает скорость анодного растворения платины.

Ранее для изготовления анодов применяли платиновые проволоки или фольгу. В настоящее время используются платиново-титановые аноды, в которых платина в виде тонкой фольги приваривается к титановой основе электрода. Вследствие очень высокой коррозионной активности смесей хлорной и соляной кислот в качестве катода часто применяют графит. Используется электролизер фильтр-прессного типа с биполярным включением электродов. Аноды электролизера покрыты платиновой фольгой, катоды – графитовые. Рамы электролизера, изготовленные из поливинилхлорида, снабжены диафрагмой из сетки, выполненной из полимерных материалов.

При изучении темы 13 «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАТОДНОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ» нельзя не учитывать особенности производства таких соединений электролизом, принципиально отличающие их от синтеза неорганических веществ.

1. Технологические особенности и механизмы процессов катодного восстановления органических соединений.

Во-первых, электрохимическому превращению часто подвергаются органические молекулы, не диссоциирующие на ионы при растворении. Следовательно, они не участвуют в переносе электричества, а для осуществления процесса электролиза нужна электропроводящая среда, служащая одновременно растворителем для органического соединения, подвергающегося превращению.

Во-вторых, большинство органических соединений плохо растворяются в водных средах, являющихся хорошими электролитами. В свою очередь, органические растворители, обладают невысокой электропроводностью, что вынуждает к повышению напряжения на электролизёре, достигающему $8 \div 10$ В, разогреву электролита, необходимости изыскания способов поддержания теплового баланса в ЭВ.

В-третьих, нередко восстанавливаемое на катоде органическое соединение или растворитель легко окисляются на аноде. Это заставляет использовать электролизёры с диафрагмой, что еще больше увеличивает входное напряжение.

Отсюда **главный вывод**: электрохимический синтез органических соединений требует в 2–3 раза большего расхода электроэнергии, чем синтез неорганических веществ.

Вместе с тем, процессы электрохимического синтеза органических веществ отличаются высокой селективностью и небольшим количеством побочных продуктов, хотя при их промышленном использовании приходится применять дополнительные химические операции для извлечения продуктов электролиза и регенерации электролитов.

Несмотря на все отмеченные сложности, процессы электрохимического синтеза приобретают особенно большое значение и конкурентоспособность с химическими процессами в тех случаях, когда с их помощью обеспечивается получение сложных органических молекул из доступного сырья.

2. Механизмы процессов катодного восстановления органических соединений. Катодные процессы электрохимического восстановления органических соединений обычно связаны с особенностями их строения:

- присоединением водорода по кратным связям или
- замещением электроотрицательных функциональных групп органической молекулы на водород.

Механизмы этих процессов достаточно сложны и зависят от природы органической молекулы и от природы металла катода, выступающего в роли катализатора процесса восстановления.

1-й механизм – радикальный. Чаще всего в роли катодов используются металлы с высоким перенапряжением выделения водорода на них. В этом случае молекулы органического вещества непосредственно участвуют в разряде на поверхности электрода. **Первая стадия:** органическая молекула (А) принимает электрон и превращается в анион-радикал ($*A^-$) по реакции: $A + \bar{e} \rightarrow *A^-$.

На **второй стадии** процесса происходит нейтрализация аниона в кислотной среде с образованием гидрированного радикала ($*AH$): $*A^- + H^+ \rightarrow *AH$.

На **третьей стадии** радикалы как не слишком стабильные частицы будут легко восстанавливаться до анионов $*AH + \bar{e} \rightarrow AH^-$.

Лишь на **четвертой стадии** нейтрализация гидрированных анионов катионами водорода даёт продукт гидрирования (AH_2): $AH^- + H^+ \rightarrow AH_2$.

Скорости ионных реакций в растворе весьма значительны, и поэтому кинетику суммарного процесса будет определять лимитирующая первая стадия заряда органической молекулы. При этом плотность тока не будет зависеть от pH электролита, но будет контролироваться потенциалом катода и концентрацией органического деполаризатора на его поверхности. Чем труднее восстанавливается органическая молекула, тем более отрицательный потенциал необходимо создать на поверхности катода.

2-й механизм – протолитический. Возникает в тех случаях, когда нейтральная органическая молекула восстанавливается с трудом, но способна протонироваться с образованием органического катиона по **первой стадии** реакции: 1) $A + H^+ \rightarrow AH^+$ (хим). Тогда перенос электрона на протонированную частицу на катоде (**вторая и четвертая стадии**) облегчаются, и дальнейшее восстановление (**третья стадия**) протекает при более положительных потенциалах электрода:

- 2) $AH^+ + \bar{e} \rightarrow AH$ (эл/хим); 3) $AH + H^+ \rightarrow AH_2^+$ (хим); 4) $AH_2^+ + \bar{e} \rightarrow AH_2$ (эл/хим).

Однако скорость процесса будет контролироваться лимитирующей стадией протонизации (химической) и, соответственно, уменьшаться с увеличением pH электролита.

3-й механизм – дегидратный. При электролизе из водных растворов со значительным количеством органических гидратов в ней, скорость реакции катодного восстановления может лимитироваться химической стадией дегидратации органических гидратированных частиц (*первая и третья стадии*), поскольку гидратная форма обычно электрохимически неактивна:

1) $A \cdot H_2O \rightarrow AH^+ + OH^-$ (хим. дегидратация и протонирование). Тогда увеличение pH электролита будет облегчать катодное восстановление, поскольку анионы OH^- катализируют реакцию дегидратации:

2) $AH^+ + \bar{e} \rightarrow AH$ (э/х);

3) $AH + H_2O \rightarrow AH_2^+ + OH^-$ (дальнейшая химическая дегидратация и протонирование);

4) $AH_2^+ + \bar{e} \rightarrow AH_2$ (э/х).

Во всех случаях концентрация органического вещества будет контролироваться его адсорбцией на поверхности электрода, а она будет тем значительнее, чем ближе потенциал нулевого заряда электрода к потенциалу восстановления органического вещества.

В качестве примеров рассмотрим несколько технологий катодного синтеза некоторых органических веществ.

3. Производство адиподинитрила (динитрила акриловой кислоты).

Адиподинитрил АДН (1,6-динитрилгексан или 1,4-дицианобутан), молекулярная формула $NC(CH_2)_4CN$, структурная формула $N \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$, мол. м. 108 г/моль; бесцветная маслянистая жидкость; температура затвердевания 3,5 °С, температура кипения 295 °С.

АДН ($C_6H_8N_2$) является основным сырьем для производства синтетических полиамидных волокон широкого спектра использования. Впервые промышленный синтез был осуществлен в 1963 году и к 2000 году достиг объемов 1,8 млн т в год (ежегодный прирост составляет ~2 %). Много тоннажное производство, пользуется большой популярностью в США, Китае, Японии, в последние 30 лет – в России и Белоруссии.

Адиподинитрил – главное сырье для производства полиамидных смол, автопокрышек для всех видов наземного транспорта, пластификаторов для эфиров целлюлозы, конструкционных пластиков, растворителя и экстрагента, но главным направлением его переработки является восстановление при каталитическом гидрировании до гексаметилендиамина, взаимодействием которого с адипиновой кислотой производится нейлон-6,6 и капролактан. Благодаря высокой реакционной способности гексаметилендиамин и его производные (например, гексаметилендиизоцианат) применяются в производстве и других синтетических волокон и пластических масс, выпуск которых непрерывно расширяется. АДН широко применяется в медицине (незаменимый лечебный препарат против септических заболеваний, в онкологии способен подавлять развитие злокачественных опухолей и проявлять активность в отношении ряда вирусов).

Адиподинитрил в сельском хозяйстве используется в качестве препарата в ветеринарии для лечения различных заболеваний сельскохозяйственных животных, в борьбе с фитопатогенными организмами – возбудителями заболеваний растений, наносящими ощутимый урон сельскохозяйственному производству.

Химическим путем АДН получают из циклогексана C_6H_{10} в несколько стадий (окисление до циклогексанона, затем до адипиновой кислоты, затем превращение её в адиподинитрил с помощью органических солей аммония). Но этот путь является длительным, сопровождается большими потерями дорогостоящего сырья и низким выходом готового продукта. Тем не менее, в США и Канаде он остается преобладающим.

Сырьем для современного **электрохимического катодного синтеза адиподинитрила** является акрилонитрил C_3H_3N или $CH_2 = CH - C \equiv N$. Акрилонитрил получают каталитическим окислением воздуха смеси пропилена и аммиака. Пропилен для данного промышленного синтеза требует высокой степени очистки, поэтому его получают дегидрированием природного газа. Способ основан на перегонке природного газа с использованием особого оборудования (*физический процесс*). Газ подвергается разделению на компоненты посредством процессов адсорбции, поглощения растворителем или фракционной дистилляции. В результате получается смесь пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} . На следующей стадии – *высокотемпературный химический крекинг* пропана и бутана. Причем, в зависимости от состава смеси после перегонки, используется термический или каталитический крекинг.

Термическое дегидрирование пропана и бутана. При термическом дегидрировании пропана получается пропилен с невысоким выходом, так как крекинг пропана с образованием метана и этилена (1) протекает легче, чем реакция дегидрирования (3):

(1) $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$; $\Delta H = -67,5$ кДж/моль,

(2) $2C_3H_8 \rightleftharpoons C_2H_6 + C_3H_6 + CH_4$; $\Delta H = -347,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$,

(3) $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_4 + 2H_2$; $\Delta H = -125,7$ кДж/моль.

При термическом крекинге бутана также параллельно протекает несколько процессов:

(1) $C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$; $\Delta H = 111,7$ кДж/моль;

(2) $C_4H_{10} \rightleftharpoons C_3H_6 + C + 2H_2$; $\Delta H = 142,12$ кДж/моль;

(3) $C_4H_{10} \rightleftharpoons C_3H_6 + C_2H_6 + 2CH_4 + C$; $\Delta H = 41,44$ кДж/моль.

Преобладающее образование этилена при термическом крекинге пропана по реакции (2) и легких парафинов при термическом дегидрировании бутана по реакции (3) объясняется тем, что для разрыва связи C—C нужно значительно меньше энергии, чем для разрыва связи C—H. Кроме указанных продуктов в небольшом количестве образуются метилацетилен, аллен и другие вещества, а также значительное количество кокса. При *повышении*

температуры равновесия дегидрирования сдвигается вправо. В связи с тем, что реакция протекает с увеличением объема, *понижение давления* способствует увеличению равновесного выхода пропилена.

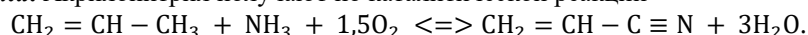
Следует, однако, заметить, что глубина протекания процесса зависит от продолжительности температурного воздействия, причем зависимость от времени линейная, а зависимость от температуры описывается законом Аррениуса с учетом энергии активации. Вот почему термическое дегидрирование чистого пропана осуществляют при температуре 750–820 К, атмосферном давлении и времени контакта 2,7 с. При этом достигается конверсия пропана ~25 % (мас.). Зато при крекинге смеси пропана и бутана процесс осуществляется под давлением 2 МПа, при температуре 870 К, время пребывания сырья в зоне реакции составляет 1,5–2,5 мин, выход продукта достигает 30–35 %. Сырьё из ректификационной колонны в реакционную камеру крекинга в обоих случаях подаётся в восходящем потоке, т. е. снизу вверх.

Каталитическое дегидрирование пропана и бутана. Каталитическое дегидрирование смеси газов проводят в присутствии катализаторов – оксидов металлов: Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 и GeO_2 . Наиболее эффективным катализатором является Cr_2O_3 на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Промышленные процессы осуществляют при температуре ~ 873 К. В этих условиях на оксидном хромовом катализаторе селективность по пропилену составляет 75–85 % при конверсии пропана – 50–80 % и бутана – 60–85 %. Дегидрирование ведут в реакторах с неподвижным слоем катализатора. В связи с интенсивным отложением кокса на катализаторе и необходимостью его периодической регенерации, как правило, устанавливают в ряд несколько реакторов (не менее трех). Регенерацию катализаторов осуществляют путем выжигания кокса воздухом с последующей продувкой реактора водяным паром. Длительность регенерации 15–25 мин.

Около 70 % пропилена производится на установках крекинга с водяным паром, 28 % – на установках крекинга с катализатором в "кипящем слое", остальные 7 % получают каталитической дегидрогенизацией пропана. Последующие этапы очистки и сепарации полученных продуктов включают дистилляцию и адсорбцию.

Природный газ, как более дешевое сырьё, делает электрохимическую технологию достаточно эффективной.

Следующая стадия технологического процесса – **получение акрилонитрила окислением смеси пропилена и аммиака кислородом воздуха**. Акрилонитрил получают по каталитической реакции



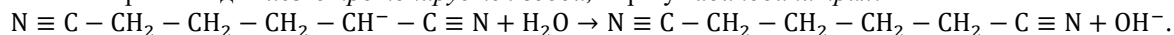
Применяемые в промышленности катализаторы основываются, главным образом, на молибдене и висмуте. Воздух используется в качестве окислителя. Соотношение *кислород:пропилен* варьируется в пределах от 1:1 до 2:1, а соотношение *аммиак:пропилен* – от 1:1 до 2,5:1. На каждый объем пропилена добавляют приблизительно один объем пара. Реакцию проводят при температуре 700–780 К, давлении $2 \div 3 \text{ МПа/см}^2$ и времени контакта 15 с в реакторе с «кипящим слоем». Выходящий из реактора продукт промывается водой, а образовавшийся раствор подвергают азеотропному и обычному фракционированию. Поскольку может произойти реакция между не прореагировавшим аммиаком и акрилонитрилом в жидкой фазе, нужно чтобы промывная вода имела температуру ниже 15 °С, а последующая отгонка проводилась быстро.

На 1 кг исходного пропилена получается 0,73 кг акрилонитрила, 0,11 кг ацетонитрила и 0,13 кг HCN. Дальнейшие исследования катализатора и усовершенствование процесса привели к повышению выхода акрилонитрила до 1,01 кг на 1 кг пропилена. Регенерация части цианистого водорода, являющегося побочным продуктом, повысила выход основного продукта. Новейшие установки в США работают с катализатором на основе оксида урана, эффективность которого выше на 20 %.

И, наконец, заключительная операция – **гидродимеризация акрилонитрила с получением готового продукта – адиподинитрила** – проводится электрохимическим путем.

Механизм катодной гидродимеризации акрилонитрила заключается в непосредственном восстановлении молекулы на электроде из самых различных металлов в присутствии воды с образованием радикала и гидроксил-иона: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N} + \text{OH}^-$. Эта первая *стадия лимитирующая*, за ней следует *быстрая* вторая *стадия восстановления радикала до аниона*, который десорбируется с поверхности катода $\cdot\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N} + \text{e}^- \rightarrow -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$. На третьей стадии *в кислотной среде карбанион легко протонируется* с образованием *пропионитрила*: $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$, тогда как при умеренных значениях pH = 4 ÷ 5 и высокой концентрации акрилонитрила карбанион взаимодействует с исходной молекулой акрилонитрила с образованием *димерного аниона*:

$\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^- + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}^- - \text{C} \equiv \text{N}$,
который на четвертой стадии *легко протонируется* водой, образуя *адиподинитрил*:



Вывод: для обеспечения конкурентоспособной эффективности электрохимического производства адиподинитрила необходимо использовать *высокую концентрацию акрилонитрила* в исходном сырье и *низкую протонодонорную способность раствора электролита*. Первое условие достигается применением сложных неорганических растворителей, способствующих увеличению растворимости органического вещества при достаточной электропроводности раствора. Второе условие достигается снижением адсорбции воды на катоде.

Процесс осуществляется на *свинцовых катодах* при плотности тока 3000 А/м² и напряжении на ячейке 10 В. В качестве электролита используется 30–70 % водный раствор *n-толуолсульфонаттетраэтиламмония* (соль Макки, формула $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$), который обеспечивает высокую электропроводность и повышает *растворимость акрилонитрила* в электролите выше 10 %, позволяя тем самым довести *выход по току адиподинитрила* до 95 %. В качестве анолита используется *разбавленный водный раствор серной кислоты*, аноды изготавливают из

специальных *коррозионностойких сплавов*. В качестве ионообменной диафрагмы (по отношению к протолизу H^+) используется сополимер стирола и дивинилбензола.

4. Производство сорбита и маннита. Катодное восстановление *виноградного сахара* с образованием *стерео-изомерных спиртов – гекситов* (сорбита и маннита) началось в промышленном масштабе в 1937 г. в США. Гекситы применяются в медицине как сорбенты, в химической промышленности в качестве сырья для производства эфиров и искусственных смол, для пропитки основы в кожевенном и бумажном производстве.

Процесс электролитического синтеза гекситов заключается в *катодном восстановлении* карбонильной группы моносахарида до спиртовой. Однако в водной среде *виноградный сахар – декстроза* ($C_6H_{12}O_6$) существует в виде двух стерео-изомеров – α - и β -глюкоз, находящихся в таутомерном равновесии с альдегидной формой, причем равновесие сильно сминуто в сторону стерео-форм (рис. 3.13.1).

Циклические стерео-формы электрохимически неактивны и их восстановлению предшествует *протонизация*, сопровождающаяся разрывом цикла с образованием *двух различных стерео-изомерных катионов*, при восстановлении которых на катоде образуются два различных гексита – *сорбит* (а) и *маннит* (б) (рис. 3.13.2).

Электролит готовят растворением декстрозы в воде с добавлением Na_2SO_4 для увеличения электропроводности. Электролиз ведут на *свинцовых амальгамированных катодах* при плотности тока $200 A/m^2$ при температуре не выше $30^\circ C$ с циркуляцией электролита через теплообменник.



Рис. 3.13.1. Таутомерное равновесие стерео-изомеров декстрозы

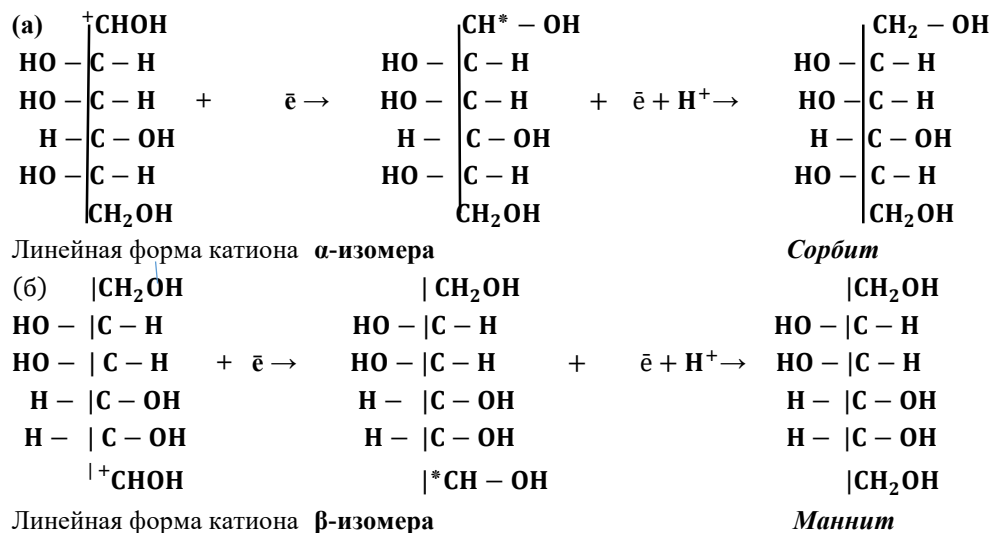


Рис. 3.13.2. Схема катодного восстановления стерео-изомеров глюкозы

Продукты электролиза освобождают от сульфата натрия экстракцией сорбита и маннита этанолом. Спиртовой экстракт концентрируют выпариванием, из него при охлаждении *выкристаллизовывается маннит*, в маточном растворе содержится *сорбит*. *Виноградный сахар (декстрозу)* для производства гекситов получают *каталитическим гидролизом древесины, или крахмала, или сельскохозяйственного сырья (сахарной свеклы, тростника, винограда и др. плодов)*.

5. Производство салицилового альдегида.

Салициловый альдегид (2-гидроксibenзальдегид $C_7H_6O_2$) – исходный продукт в производстве *кумарина*, промежуточный продукт в синтезе *красителей, инсектицидов* (например, диоксокарба); применяется в парфюмерии, для количественного определения *сивушного масла* в этаноле, в органическом анализе.

Химическим путем этот препарат получают взаимодействием C_7H_8O (о-крезола) с $POCl_3$ (оксихлоридом фосфора) или CCl_2O (фосгеном) при температуре $120 \div 150^\circ C$ с последующим кислотным гидролизом образующихся фосфата или карбоната салициловой кислоты (**способ Рашига**).

Электролитический синтез салицилового альдегида проводят катодным восстановлением карбоксильной группы натриевой соли ароматической салициловой кислоты до альдегидной в мягких условиях, предотвращающих дальнейшее восстановление альдегида в спирт и гидрирование ароматического кольца. Эффект достигается буферным действием борной кислоты и связыванием образующегося альдегида в гидросульфитный комплекс (рис. 3.13.3):

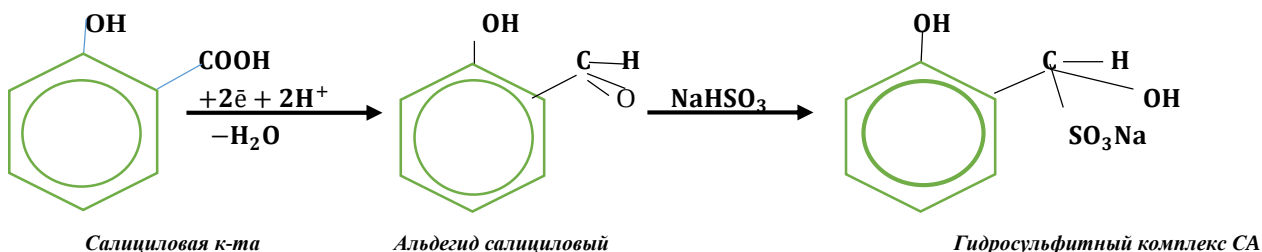
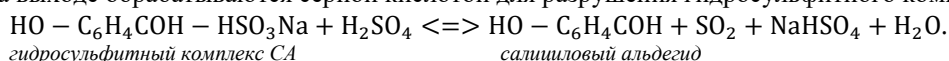


Рис. 3.13.3. Схема катодного синтеза гидросульфитного комплекса салицилового альдегида

Электролит готовится растворением салициловой кислоты в определенном количестве едкого натра, к которому добавляют борную кислоту H_3BO_3 и сульфат натрия Na_2SO_4 , а также гидросульфит натрия $NaHSO_3$. Необходим контроль по pH в пределах $5,4 \div 5,7$, и температуры на уровне $+18^\circ C$.

Электролиз ведут на вращающихся *катодах* из амальгмированной меди, отделенных от анодного пространства *диафрагмой* из пористой резины, при плотности тока $1500 A/m^2$. *Аноды* – из перфорированного свинца, в качестве анолита – 20 %-й раствор серной кислоты H_2SO_4 . Выход по току составляет 65–70 %. Продукты электролиза на выходе обрабатываются серной кислотой для разрушения гидросульфитного комплекса:



Основной реагент для производства салицилового альдегида – **салициловую кислоту** получают химическим путем **из фенолов** по реакциям:

- а) омыления $C_6H_5 - OH + NaCl \rightleftharpoons C_6H_5 - ONa + HCl$;
- б) затем – замещения при $t = 120 - 140^\circ C$ $C_6H_5 - ONa + CO_2 \rightleftharpoons HOOC - C_6H_4 - ONa$;
- в) *внутреннего гидролиза* в слабокислотной среде с образованием натриевой соли салициловой кислоты $HOOC - C_6H_4 - ONa \rightleftharpoons NaOOC - C_6H_4 - OH$;
- д) *осаждения продукта реакции – салициловой кислоты* в присутствии соляной кислоты $NaOOC - C_6H_4 - OH + HCl \rightarrow HOOC - C_6H_4 - OH \downarrow + NaCl$.

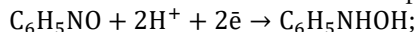
Кислота нерастворима в водной среде, её извлекают фильтрованием с последующим растворением в спирте.

6. Производство азотсодержащих ароматических соединений.

Электрохимическое восстановление *ароматических нитросоединений* приводит к получению различных продуктов при различных условиях электролиза. Так, при катодном восстановлении нитробензола $C_6H_5NO_2$ до *анилина* $C_6H_5NH_2$ (в сернокислотной среде действием чугунной стружки) процесс протекает в три стадии.

1-я стадия – восстановление нитробензола в *нитрозобензен*: $C_6H_5NO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow C_6H_5NO + H_2O$;

2-я стадия – гидрирование нитрозобензена и его восстановление в *фенилгидроксиламин* по реакции:

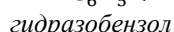
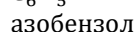
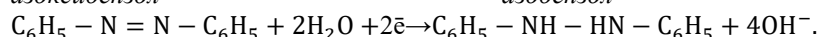
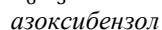
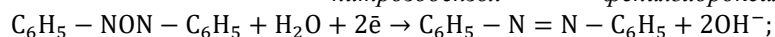


3-я стадия – восстановление фенилгидроксиламина в *анилин*: $C_6H_5NHOH + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$.

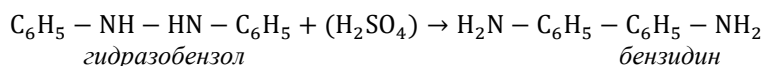
В *сильнокислотной среде* потенциал восстановления нитрозобензола оказывается значительно положительнее потенциала восстановления нитробензена и 1-я стадия практически не влияет на ход процесса.

Процесс ведут на вращающихся *катодах* из амальгмированной меди при плотности катодного тока $i_k = 2000 A/m^2$, напряжении на электролитической ванне $3,8 \div 4,6$ В. Катодит – смесь нитробензола с 20–30 % раствором серной кислоты H_2SO_4 в соотношении 1:4, расход электроэнергии $7,3$ кВт·ч на 1 кг анилина, выход по току составляет 73 %.

Значительно сложнее протекает *восстановление нитробензола в щелочной среде*, поскольку сопровождается целым рядом параллельных реакций: $C_6H_5 - NO + C_6H_5 - NHOH \rightarrow C_6H_5 - NON - C_6H_5$;



Гидразобензол представляет собой ценный полупродукт, т. к. в сернокислотной среде он способен перегруппировываться, образуя **бензидин**, широко используемый при синтезе различных красителей:



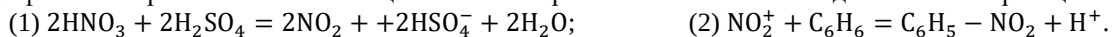
В промышленности гидразобензол получают катодным восстановлением нитробензола в водной слабощелочной среде по реакции $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 + 6\text{OH}^-$.

Процесс проводят в электролизерах с асбестовой диафрагмой на катодах из листового свинца, покрытых цинковой губкой, при интенсивном перемешивании. Плотность тока **2000 А/м²**, температура **70–80 °С**, напряжение **9–10 В**. **Анолит – 10 %-й раствор едкого натра, аноды из свинца или никелированного железа.**

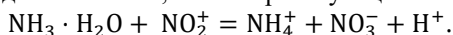
Получение нитробензола.

В промышленности нитробензол получают химическим путем – непрерывным нитрованием бензола смесью концентрированных серной и азотной кислот. Выход продукта составляет 96–99%. Объем производства нитробензола в мире составляет примерно 2 млн. т. в год.

Процесс нитрования включает образование иона нитрония (NO_2^+), за которым следует реакция электрофильного ароматического замещения иона нитрония с бензолом. Последовательность реакций следующая:



Серная кислота в первой реакции выступает в роли кислотного дегидратирующего агента. Для предотвращения дальнейшего замещения протонов в бензольном кольце и появления побочных продуктов на стадии промывки в систему вводится аммиак, её нейтрализующий и связывающий непрореагировавшие ионы нитрония:



Полная схема производства: $2\text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Процесс нитрования проходит в течение 50 мин, поэтому в производстве используются 2 аппарата (основной и буферный) для увеличения времени нитрования и полноты использования азотной кислоты.

В синтезе используется каменноугольный бензол высокой степени очистки и кислотная смесь, состоящая из концентрированных кислот – азотной (98,6 %) и серной (98,3 %) в соотношении $\text{HNO}_3 \div \text{H}_2\text{SO}_4 = 44 - 48 \% \div 47 - 50 \%$ с фактором нитрующей активности 70–72 %. Температура в реакторе – 60 ÷ 75 °С.

Производство нитробензола является одним из наиболее опасных процессов химической промышленности, из-за экзотермичности реакции ($\Delta H = -117$ кДж/моль), воспламенения продукта при взаимодействии с реагентами, высокой токсичности бензола и нитробензола. По свойствам сырья, готового продукта и характеру технологических операций производство нитробензола относится к пожароопасным, связанным с вредными производственными факторами химического и физического вида. Нарушение регламента производства нитробензола, инструкций по технике безопасности и промсанитарии, может привести на предприятии к возникновению пожара, травматизма рабочих. Неукоснительное исполнение всех инструкций позволяет избежать возникновения чрезвычайной ситуации.

Изучение темы 14 «**ТЕХНОЛОГИИ АНОДНОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**» также как и предыдущей темы, убеждает в чрезвычайной сложности электрохимии органического производства.

При этом особое внимание следует уделить синтезу металлоорганических соединений.

Электрохимический синтез металлоорганических соединений на аноде при электролизе доступных веществ определяется их способностью образовывать комплексы, диссоциирующие в органических растворителях или расплавах с образованием *металлоорганических анионов*, окисляющихся на аноде с образованием *радикалов*, взаимодействующих впоследствии с материалом анода с образованием *металлоорганического соединения*. Процессы анодного окисления органических веществ нередко лимитируются коррозионной стойкостью анодов, выбор которых, особенно в кислотных средах, ограничен благородными металлами и их сплавами, графитом и рядом оксидных электродов (PbO_2 , MnO_2). *Анодные процессы* с использованием *активных анодов* (содержащих катионы металлов, растворяющихся в электролите) находят применение в производстве металлоорганических соединений, широко применяемых в качестве катализаторов, реагентов, добавок к топливам. *Анодные процессы на инертных электродах (графитовых, оксидных)* с участием *органических соединений* находят применение в производстве топливных элементов.

Природа образующихся в результате окисления на аноде продуктов в значительной степени определяется их способностью десорбироваться с поверхности анода.

1. Производство тетраэтилсвинца.

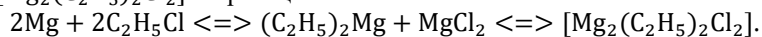
Долгие годы (а во многих странах и сегодня) тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ или ТЭС использовался в качестве *антидетонирующей добавки к моторным топливам*, что стимулировало разработку различных способов его синтеза, в том числе и электролитического. *Тетраэтилсвинец – канцерогенное металлоорганическое вещество* – один из самых значительных источников загрязнения окружающей среды свинцом. Автомобиль, работающий на этилированном бензине, в год выбрасывает в атмосферу 3–4 г свинца при пробеге 100 км. К сожалению, большая часть расходуемого во всем мире горючего этилирована тетраэтилсвинцом. ТЭС *обладает высокой токсичностью и поэтому до начала Второй мировой войны рассматривался как возможное отравляющее вещество* ОВ. По программе англо-американских военно-химических исследований токсикология свинецорганических соединений изучалась систематически. В настоящее время военное применение ТЭС отрицают. Однако вещество следует рассматривать как чрезвычайно опасный промышленный агент, могущий при авариях и катастрофах стать причиной формирования зон химического заражения и очагов поражения людей. Эта маслянистая жидкость, *практически не растворимая в воде*, но хорошо растворяющаяся в жирах и органических растворителях, легко

проникает через одежду, обувь, сорбируется штукатуркой, бетоном, древесиной. Не замерзает при температурах до -130°C .

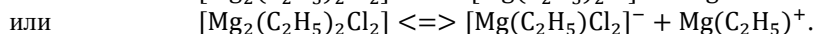
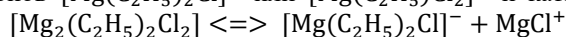
Сегодня область применения тетраэтилсвинца более разнообразна – катализатор полимеризации олефинов, винилхлорида и акрилонитрила, алкилирования углеводородов, реакций сульфохлорирования и хлорирования, присоединения тиолов по кратным связям, синтеза *индола* из анилина и ацетилена; добавка к серосодержащим *смазочным маслам*; наполнитель в счетчике Гейгера; используется при термическом нанесении пленок.

Процесс производства тетраэтилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ электролизом можно представить следующими стадиями:

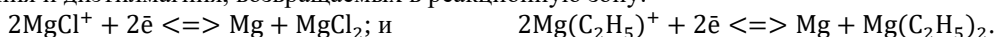
1) *Химическое взаимодействие* реагентов металлического Mg и газообразного хлористого этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ в среде растворителя – *тетрагидрофурана* $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ с образованием комплексной соли диэтилмагния и дихлорида магния $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{MgCl}_2$ или $[\text{Mg}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ по реакции:



2). В растворе эфира – тетрагидрофурана комплексное соединение диссоциирует с образованием сольватированных эфиром анионов $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]^-$ или $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]^-$ и катионов MgCl^+ или $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ в соответствии схем:

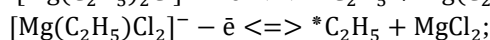
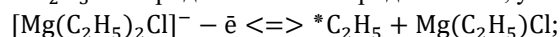


3). При электролизе таких систем катионы разряжаются на катоде с образованием металлического магния, хлорида магния и диэтилмагния, возвращаемых в реакционную зону:



4). Окисление *на аноде* анионов в присутствии металла (*гранулированного свинца*) протекает в две стадии:

а) образуются органические радикалы этила $^*\text{C}_2\text{H}_5$ и хлориды или этилхлориды магния, участвующие вновь в образовании органических комплексов:



б) взаимодействие радикалов с материалом электрода (Pb), приводит к окислению металла с образованием соответствующего металлалкила – тетраэтилсвинца: $4^*\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

2. Производство себациновой кислоты.

Процессы *анодного окисления анионов карбоновых кислот*, протекающие при высоких анодных потенциалах (выше потенциала анодного выделения кислорода), и сопровождаемые анодной димеризацией, известной под названием **синтеза Колябе**, реализуются благодаря интенсивной адсорбции реагентов и продуктов на аноде и *вытеснению растворителя* из двойного электрического слоя, чем и прекращается окисление последнего.

Первая стадия механизма анодной димеризации заключается в разряде адсорбированного аниона карбоновой кислоты с образованием адсорбированного карбоксилатного радикала: $\text{RCOO}^-_{(\text{адс})} - \bar{e} \rightarrow \text{RCOO}^*_{(\text{адс})}$.

Вторая стадия – десорбция радикалов с поверхности анода, сопровождаемая элиминированием CO_2 , может проходить двумя путями:

– либо взаимодействием радикалов между собой (*димеризация*) $\text{RCOO}^*_{(\text{адс})} + {}^*\text{OOCR}_{(\text{адс})} \rightarrow \text{R} - \text{R} + 2\text{CO}_2$;

– либо взаимодействием карбоксилатного радикала с гидроксильным радикалом (получение органических спиртов), образующимся в начальный момент времени окислением растворителя в щелочной среде:



При небольших заполнениях электрода карбоксилатными радикалами в кислой среде в отсутствие иных акцепторов радикалов скорость реакции анодной димеризации невелика, поскольку *лимитирующей стадией является взаимодействие двух адсорбированных радикалов*. Однако в дальнейшем при достаточно больших заполнениях поверхности и сдвиге в результате этого потенциала анода в более положительную сторону, скорость процесса значительно возрастает.

В этом случае предполагается появление *третьей стадии* совместного разряда радикала и аниона по механизму *электрохимической десорбции*: $\text{RCOO}^*_{(\text{адс})} + \text{RCOO}^- - \bar{e} \rightarrow \text{R} - \text{R} + 2\text{CO}_2$.

Промышленное использование *анодной димеризации* основано на получении диэфиров высших дикарбоновых кислот при электролизе моноэфиров дикарбоновых кислот **по реакции Брауна-Уокера**. Так, анодная димеризация монометилового эфира *адипиновой кислоты* приводит к образованию *диметилсебацинового эфира*: $2\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$, из которого при омылении получают *себациновую кислоту*: $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3 \xrightarrow{(\text{NaOH})} \text{NaOCO}(\text{CH}_2)_8\text{COONa} \xrightarrow{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \text{HOCO}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$.

Себациновая кислота является одним из мономеров для синтеза полиамидного синтетического волокна, отличающегося повышенной влагостойкостью. Процесс ведут при плотности тока 5500 A/m^2 при температуре 25°C . Электролит проходит через каскад без диафрагменных электролизеров с анодами из Pt. Эфиры омыляются 1 % раствором едкого натра, водный раствор солей обрабатывается серной кислотой. Нерастворимая в воде себациновая кислота выкристаллизовывается и отделяется центрифугированием. Выход по току составляет 80 %.

3. Процессы электрохимического фторирования.

Электрохимическое фторирование представляет собой процесс анодного замещения атомов водорода в органических соединениях на атомы фтора – самого электроотрицательного элемента. Процесс протекает *при высоких потенциалах анода*, выше потенциалов окисления любых растворителей, и поэтому *единственной пригодной средой для его реализации является безводный фтористый водород*.

Напряжение обычно достигает 4–6 В, что заметно ниже напряжения выделения свободного фтора и позволяет вести процесс в безопасных условиях *без диафрагмы*.

На катode в процессе электрохимического фторирования обычно с практически 100 %-м *выходом выделяется водород*. Обладая высокой диэлектрической проницаемостью и способностью протонизировать почти все органические вещества с функциональными группами, безводный HF (температура кипения 19,6 °C) прекрасно растворяет их с образованием электропроводящих растворов. С другой стороны, большинство фторированных органических соединений *практически не сольватируются*, не растворимы в HF и, обладая значительно большей плотностью, легко отслаиваются от него.

Большинство металлов пассивируются в среде HF, стальная аппаратура в отсутствие влаги практически не корродирует во фтористоводородных растворах органических соединений. При фторировании карбоновых кислот образуются перфторуглероды, моногидроперфторуглероды. Так, при электролизе уксусной кислоты образуется целый ряд продуктов: $3\text{CH}_3\text{COOH} + 9\text{HF} \rightarrow \text{CF}_4 + \text{CF}_3\text{H} + \text{CO}_2 + \text{CF}_3\text{COF} + 2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

В последние годы интенсивно разрабатываются методы электрохимического фторирования газообразных продуктов с целью электросинтеза фреонов (CF_4 и C_2F_6).

3.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ III

Тест № 5

к темам 9–12: «Основные преимущества и недостатки электрохимических технологий», «Технологии производства водорода, кислорода и тяжелой воды», «Технологии электрохимического производства пероксидов, пероксодисерной кислоты и её солей», «Технологии производства хлора, едкого натра, других неорганических веществ».

Трудоемкость – 5 баллов

Выбрать правильный ответ.

- К важнейшим технологическим задачам электрохимического производства относятся ...
 - разработка регламентов снижения нагрузки электрохимических производств на окружающую среду;
 - создание новых технологий производства материалов и аппаратов их обеспечивающих;
 - разработка новых электрохимических технологий защиты окружающей среды;
 - повышение эффективности управления электрохимическими процессами путем их автоматизации.
- Электрохимические технологии обладают следующими преимуществами в сравнении с химическими технологиями
 - сокращение много стадийности производства, уменьшение числа его циклов;
 - наличие большего числа факторов влияния на процесс производства и управления им;
 - возможность использования природных ресурсов в технологических целях;
 - гарантии перехода на малоотходные и безотходные технологии.
- Для много тоннажного производства водорода в промышленности применяются щелочные электролиты потому что ...
 - железные (стальные) электроды подвергаются пассивации в щелочной среде;
 - получение водорода электролизом чистой воды невозможно;
 - их электропроводность самая высокая из всех возможных электролитов;
 - перенапряжение восстановления кислорода на катоде и его выделения на аноде повышается с ростом pH.
- Пероксид водорода невозможно получить из водного раствора электролитов на катоде и аноде в одном процессе потому что ...
 - вода – слабый электролит, она не участвует ни в катодной, ни в анодной реакции;
 - в основной среде возможен только анодный процесс т. к. кислород не растворяется в щелочах;
 - в кислотной среде возможен только катодный процесс, т. к. любой активный анод будет растворяться, а неактивный будет служить катализатором разложения пероксида водорода на аноде.
 - потенциалы образования H_2O_2 на катоде и аноде очень сильно отличаются друг от друга.
- В конкуренции двух электрохимических способов получения хлора из поваренной соли выигрывает
 - амальгамный способ, так как на катоде в этом случае вместо водорода получают амальгаму натрия, а на аноде не выделяется кислород, мешающий получению хлора;
 - способ с применением дешевого твердого железного катода и пассивного анода с высоким перенапряжением по кислороду, что обеспечивает получение сразу трех продуктов – водорода, хлора и щелочи;
 - оба способа одинаково сложны в эксплуатации из-за канцерогенности амальгамы, диафрагменности и много стадийности твердо-электродного способа, поэтому они не конкурентны в сравнении с физическим способом;
 - ни один из способов неэкономичен в сравнении с производством хлора способом вытеснения его из солей с помощью химической окислительно-восстановительной реакции.
- Коэффициент полезного использования напряжения в электрохимическом производстве показывает ...
 - отношение количества энергии, затраченной на конкретный процесс к общему количеству энергии, израсходованной на производстве за определенное количество времени;
 - долю полезной энергии, способствующую получению конечного продукта;
 - отношение напряжения разложения, необходимого для протекания окислительно-восстановительного процесса, к общему напряжению на электродах гальванической ванны;
 - эффективность работы электрической схемы в гальваническом производстве.
- Тепловым балансом стабильно работающего электролизёра является ...
 - минимальный расход энергии на производство единицы продукта за единицу времени;
 - состояние энергетической системы электролизёра, при котором в нём поддерживается постоянная температура;
 - минимальная разность приходных и расходных статей энергии, затраченной на производство единицы продукции за единицу времени;
 - равенство затраченной и произведенной энергии в электрохимической системе в единицу времени.
- Выход конечного продукта по току при электролизе является важнейшей характеристикой эффективности процесса и рассчитывается ...
 - как отношение количества электричества теоретически необходимого для получения единицы количества вещества к фактически затраченному количеству электричества;
 - как отношение массы фактически преобразованного количества вещества на электродах к теоретически

- рассчитанной массе;
- в) как отношение силы тока, прошедшего через электролит за единицу времени, к величине напряжения на электродах за этот период;
- г) как коэффициент полезного использования тока.
- 9.** При промышленном получении водорода электролизом воды в щелочном электролите побочными реакциями на электродах являются:
- реакции деполяризации кислорода на катоде и водорода на аноде;
 - реакции пассивации электродов из-за высокой концентрации щелочи в растворе электролита;
 - реакции $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (на катоде) и $2H_2 + 4OH^- - 4e^- = 4H_2O$ (на аноде);
 - реакции $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (на аноде) и $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$ (на аноде).
- 10.** Промышленное производство кислорода электрохимическим путем менее выгодно, чем физическим, потому что ...
- для получения O_2 электролизом можно использовать только самые дорогие платиновые электроды;
 - электролиз воды в кислотной или щелочной среде применяется только в ситуациях, где отсутствует возможность установки криогенных систем;
 - технология прямого извлечения O_2 из воздуха криогенным способом максимально доступна с наименьшими затратами;
 - потребность в кислороде меньше, чем в чистом водороде, а применение диафрагмы для разделения катодного и анодного пространства затруднительно.
- 11.** Препятствием к промышленному получению пероксида водорода анодным окислением воды или щелочи является ...
- высокое перенапряжение выделения газообразного H_2O_2 на аноде;
 - низкий выход по току готового продукта, что делает производство неэффективным;
 - катодное восстановление пероксида водорода, увеличивающее затраты энергии на побочные реакции;
 - отсутствие нужного материала для анода (на платине катализируется процесс разложения образующегося продукта H_2O_2 , а на любом активном металле процесс его окисления выгоднее, чем окисление электролита).
- 12.** Косвенный способ получения H_2O_2 заключается в том, что ...
- электролизу подвергается кислотный электролит, содержащий соли серной кислоты, полученный окисленный продукт переводят в ограниченно растворимое соединение, затем его разлагают гидролизом с образованием пероксида водорода;
 - электролиз щелочного электролита проводят в очень жестких условиях (высокая температура и давление) в несколько этапов, постепенно повышая концентрацию продукта – раствора H_2O_2 ;
 - электролизу подвергают кислоту или её соль, получают нестабильное сложное вещество, способное разлагаться водой с образованием конечного продукта;
 - из цикла электролиза выводится твердый продукт, что не требует обязательного разделения анодного и катодного пространства.
- 13.** Условием прямого электрохимического синтеза сильного электролита – хлорной кислоты $HClO_4$ из хлористого водорода HCl является создание высокого перенапряжения выделения побочных продуктов – кислорода и хлора на аноде. Для этого нужно ...
- проводить анодное окисление хлорноватой кислоты или её солей в без диафрагменном электролизёре;
 - проводить электролиз при комнатной температуре на металлических электродах в присутствии в качестве катализатора кремнефторида калия;
 - термостатировать электролизер при температуре 293 К с использованием в качестве наполнителя для повышения электропроводности раствора солей щелочных металлов;
 - использовать электролит, состоящий из смеси HCl и HCO_4 , аноды из платины или платиново-титановые и снизить температуру до 248 К.
- 14.** Современные технологии непрерывного получения тяжелой воды включают в себя несколько этапов ...
- физический (испарение H_2O и накопление D_2O) в природной воде; электрохимический (разложение H_2O электрическим током); химический (сжигание продуктов неполного разложения воды и их гидролиз); физический (дистилляция тяжелой воды);
 - многокаскадный электролиз; высокотемпературная рекуперация; низкотемпературная дистилляция; изотопный риформинг;
 - низкотемпературная дистилляция природной воды, электролиз, рекуперация, каталитический изотопный обмен, фазовый изотопный обмен; повторная низкотемпературная дистилляция;
 - органическая увязка производства тяжелой воды с производством водорода и кислорода электролизом воды в многокаскадных электролизерах.
- 15.** Только увеличением давления газообразного кислорода нельзя добиться максимального выхода по току при катодном синтезе пероксида водорода по реакции $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$, потому что ...
- наиболее выгодным станет другой процесс $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, при котором продукт вообще не будет образовываться;
 - при этом будет увеличиваться и скорость побочного процесса $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, снижающего выход по току основного продукта;
 - равновесие этой реакции сместится в обратную сторону и выход по току упадет;

- г) давление вообще не влияет на скорость процесса, протекающего в жидком электролите.
16. Метод анодного синтеза пероксида водорода через персульфат калия наиболее эффективен на много тоннажном производстве по сравнению с его получением через надсерную кислоту, потому что ...
- а) разложение на аноде $K_2S_2O_8$ происходит с более высоким выходом пероксида водорода по току.
 - б) в его присутствии электролиз возможен без разделения анодного и катодного пространств диафрагмами, что облегчает многокаскадный процесс гидролиза продуктов окисления;
 - в) из цикла электролиза выводится достаточно чистый твердый продукт $K_2S_2O_8$, при кристаллизации которого практически все примеси остаются в электролите, а гидролиз ведется при комнатной температуре, что облегчает процесс;
 - г) расход пара при гидролизе значительно меньше, и его температура ниже 100 градусов.
17. В конструкции электролизёра для получения водорода, хлора и щелочи устанавливаются асбестовые диафрагмы на катоде и ионообменные на аноде, потому что ...
- а) при перетекании электролита из анодного пространства в катодное диафрагма задерживает Cl_2 , способный восстанавливаться на катоде, а катодная диафрагма задерживает анионы OH^- , способные окисляться на аноде;
 - б) продукты дальнейшего окисления хлора остаются на аноде, а продукты восстановления кислорода – на катоде, что предотвращает перерасход энергии;
 - в) такая конструкция позволяет использовать проточный электролит, перетекающий из анодного пространства в катодное под определенным давлением с постоянной скоростью;
 - г) они обеспечивают ускоренное выведение продуктов электролиза и не допускают побочных реакций и на аноде, и на катоде.
18. Кислородные соединения хлора (гипохлориты и хлораты) получают на сравнительно простых электролитических установках и их производство обходится дешевле, потому что ...
- а) процесс глубокого окисления аниона Cl^- протекает одновременно и электрохимически (под действием тока), и химически в кислотной среде;
 - б) одновременное протекание катодного и анодного процессов при одинаковых условиях снижает омические и тепловые потери, что повышает коэффициент использования энергии;
 - в) используются те же электролиты, что и для получения H_2 , Cl_2 , $NaOH$, в электролизере отсутствуют диафрагмы и продукты электролиза смешиваются;
 - г) в упрощенном без диафрагменном электролизере выше электропроводность электролита и выход по току продуктов электролиза.
19. Стандартный или нормальный редокс-потенциал возникает в электрохимической системе:
- а) при $t = 298^0\text{ C}$;
 - б) при $T = 298\text{ K}$ и активности окисленной и восстановленной форм равной 1 моль/дм^3 ;
 - в) при $T = 298\text{ K}$ и любой одинаковой активности окисленной и восстановленной форм в растворе;
 - г) при $t = 298^0\text{ C}$ и активности окисленной и восстановленной форм в растворе равной 1 моль/дм^3 .
20. Электродом сравнения в потенциометрии является электрод, потенциал которого:
- а) сохраняет постоянное значение независимо от состояния исследуемого раствора;
 - б) условно принят равным нулю;
 - в) всегда имеет положительное значение;
 - г) имеет большее значение в сравнении с потенциалом рабочего электрода.

Тест № 6

к темам 13–14 «Технологии электрохимического катодного синтеза органических соединений», «Технологии анодного синтеза органических соединений».

Трудоемкость 5 баллов

Выбрать правильный ответ.

1. Электрохимический органический синтез предпочтительнее химического в промышленном производстве лишь в тех случаях, когда ...
 - а) реагенты гидрофильны и не требуют сложных растворителей;
 - б) анодные и катодные процессы не мешают друг другу, а поэтому диафрагмы не применяются;
 - в) обеспечивается высокая избирательность процессов с низким выходом побочных продуктов;
 - г) с его помощью обеспечивается получение сложных органических молекул из доступного сырья.
2. Основным условием катодного синтеза органического вещества из водного раствора является ...
 - а) наличие в исходном реагенте большого числа органических гидратов;
 - б) увеличение pH электролита для облегчения катодного восстановления, поскольку OH^- катализирует реакцию дегидратации реагента, являющуюся лимитирующей;
 - в) сближение потенциала нулевого заряда электрода с потенциалом восстановления органического вещества;
 - г) сохранение нейтральности органической молекулы в слабокислотной среде.
3. Несмотря на высокий потенциал окисления органических соединений (выше потенциала окисления воды), их анодный синтез возможен даже из водных растворов, если ...

- а) использовать платиновый анод, покрытый слоем аморфной платины, который активно адсорбирует реагент и продукт синтеза, не пропуская в зону реакции воду и кислородсодержащие добавки;
 - б) процесс вести в сильно кислотной среде из растворов одноосновных карбоновых кислот;
 - в) электролизу подвергать моноэфиры высших дикарбоновых кислот и не использовать диафрагму для разделения анодного и катодного пространства;
 - г) использовать активные аноды, содержащие катионы металлов, растворяющихся в электролитах.
4. В технологии анодного синтеза свинца (IV) тетраэтила используются растворимые свинцовые аноды потому что ...
- а) это соединение ограничено растворимо во всех типах растворителей (органических и неорганических);
 - б) анод является поставщиком катионов свинца (IV), взаимодействующих с радикалом этила с образованием готового продукта;
 - в) на активном свинцовом аноде не выделяется кислород при окислении растворителя, т. к. его перенапряжение очень большое;
 - г) потому что такие аноды наиболее дешевые и повышают выход продукта по току.
5. Отличия электрохимического производства органических соединений от неорганических заключаются в
- а) необходимости наличия органических растворителей, обладающих высокой электропроводностью;
 - б) необходимости использовать при электролизе высокие напряжения на электродах;
 - в) необходимости обязательного разделения анодного и катодного пространства;
 - г) том, что электрохимический синтез органических соединений требует в 2-3 раза большего расхода электроэнергии, чем синтез неорганических веществ.
6. Механизм процесса катодного восстановления органического соединения заключается в ...
- а) присоединении электрона по месту разрыва связи в органической молекуле;
 - б) разрыве органической молекулы по месту кратной связи;
 - в) замещении электроотрицательной функциональной группы в органической молекуле на водород;
 - г) присоединении водорода по кратным связям в органической молекуле.
7. В реакциях электрохимического восстановления органического вещества применяются активные катоды из металлов с высоким перенапряжением выделения водорода на них, потому что ...
- а) катод выступает в роли катализатора органического синтеза;
 - б) водород не должен уходить из системы, т. к. он участвует в процессе восстановления органической молекулы;
 - в) потенциал разряда органической молекулы на активном электроде всегда меньше, чем на пассивном;
 - г) чем труднее восстанавливается органическая молекула, тем более отрицательным должен быть потенциал катода.
8. По характеру взаимодействия органической молекулы с катодом в электрохимическом синтезе различают следующие механизмы:
- а) химический, электрохимический, смешанный;
 - б) радикальный, протолитический, дегидратный;
 - в) гидролизный, диффузионный, адсорбционный;
 - г) протонный, апротонный, диэлектрический.
9. Процессы анодного окисления органических веществ лимитируются ...
- а) необходимостью применения высокого напряжения электрода в связи со сложностью строения органической молекулы;
 - б) высокой коррозионной активностью металлического анода, снижающего скорость анодного окисления органической молекулы и, соответственно, выхода по току конечного продукта;
 - в) стадией депротонирования органической молекулы, т. к. разрыв связи C — C требует меньших затрат энергии чем связи C — H;
 - г) низкой электропроводностью органического электролита.
10. В анодном синтезе органических соединений используются 1) активные и 2) пассивные аноды для производства веществ:
- а) металлоорганических (1) и топливных элементов (2);
 - б) тетраэтилсвинца (1) и себаценовой кислоты (2);
 - в) сорбита (1) и маннита (2);
 - г) адипонитрила (1) и салициловой кислоты (2).

3.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ

к темам 9–14: «Основные преимущества и недостатки электрохимических технологий», «Технологии производства водорода, кислорода и тяжелой воды», «Технологии электрохимического производства пероксидов, пероксодисерной кислоты и её солей», «Технологии производства хлора, едкого натра, других неорганических веществ», «Технологии электрохимического катодного синтеза органических соединений», «Технологии анодного синтеза органических соединений».

А). Методические указания к решению химических задач.

Электрохимические реакции – это гетерогенные химические реакции, протекающие на границе раздела различных фаз, сопровождающиеся переносом зарядов через эту границу. А это означает, что скорость электрохимической реакции зависит не только от температуры, энергии активации её участников, природы катализатора, т. е. тех же факторов, которые определяют скорость химической реакции, но и от электрохимического потенциала самого электрода, от плотности тока, т. е. от условий электролиза.

Энергия электрохимического процесса (E) проявляется не в форме теплового эффекта ΔH , а в форме работы по переносу электрического заряда

$$E = \mathcal{E} \cdot N_e \cdot F, \quad (1)$$

где $\mathcal{E}$ – электродвижущая сила (ЭДС) обратимой электрохимической реакции, N_e – число элементарных зарядов (число электронов), соответствующих стехиометрическому протеканию реакции, F – постоянная Фарадея, или количество электричества, переносимое 1 молем электронов за 1 с через проводник площадью 1 м² на расстояние 1 м. $F = N_A \cdot z_e = 96485 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ А·с/моль} \approx 26,8 \text{ А·ч/моль}$.

С учетом первого и второго законов термодинамики, связь между изменением изохорного или изобарного потенциала электрохимической системы и количеством произведенной или поглощенной ею электрической энергии выражается следующими уравнениями:

$$\Delta F_{T,V} = -N_e F \mathcal{E}_{T,V}, \quad \Delta G_{T,P} = -N_e F \mathcal{E}_{T,P}. \quad (2)$$

Все электрохимические процессы подчиняются законам Фарадея:

I закон: Количество вещества, выделившегося или растворившегося на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = \varepsilon \cdot Q \text{ (г)}, \quad Q = I \cdot \tau \text{ (А·с)}, \quad m = \varepsilon \cdot I \cdot \tau = \frac{M_z}{F} \cdot Q, \quad (3)$$

где ε – электрохимический эквивалент вещества, преобразованного на электроде; Q – количество электричества прошедшего через электролизер за время процесса; I – сила тока в электролизёре; τ – время протекания электрохимической реакции.

II закон: Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве прошедшего электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов:

$$\left[\frac{m(\text{Ox})}{m(\text{Red})} = \frac{M_z(\text{Ox})}{M_z(\text{Red})} = \frac{n_z(\text{Ox})}{n_z(\text{Red})} \right] Q_{\text{const}}, \quad (4)$$

где $m(\text{Ox})$ и $m(\text{Red})$ – массы веществ, подвергшихся окислению и восстановлению на электродах при постоянном количестве прошедшего через электролит электричества Q_{const} , $M_z(\text{Ox})$ и $M_z(\text{Red})$ – их молярные массы эквивалентов, равные отношению молярной массы вещества к количеству электронов, участвующих в ОВП, а $n_z(\text{Ox})$ и $n_z(\text{Red})$ – количества веществ эквивалентов окислителя и восстановителя, равные отношениям физических масс к молярным массам их эквивалентов: $M_z = M/N_e$, $n_z = \frac{m}{M_z}$. (5)

Из II закона следует:

1. При превращении 1 моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96485 Кл электричества (т. е. количество электричества 1 моля эквивалентов элементарных зарядов). В этом заключается физический смысл постоянной Фарадея ($F = 96485 \text{ Кл/моль}$):

$$F = z_e \cdot N_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ (Кл)} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ (1/моль)} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

2. Количество вещества, претерпевшего превращение на электроде при прохождении 1 Кл электричества, называется его электрохимическим эквивалентом ε :

$$\varepsilon = \frac{M_z}{F} = \frac{M}{N_e \cdot F}, \text{ (г/Кл или г/А·с)} \quad (6)$$

$$\text{Объединив 1-й и 2-й законы Фарадея, получим:} \quad \Delta m = \frac{M}{N_e \cdot F} \cdot I \cdot \tau, \quad (7)$$

где Δm – изменение массы вещества на электроде под действием тока (масса активного катода при этом увеличивается, а масса растворимого анода уменьшается).

Из уравнений (5) и (6) следует, что физическая масса или количество вещества, преобразованного на электроде, пропорциональны прошедшему через систему электричеству: $\Delta m = \varepsilon Q$ или $\Delta n = f_\varepsilon Q$, (8)

где ε – электрохимический эквивалент вещества; $f_\varepsilon = \frac{1}{N_e F}$ – фактор электрохимической эквивалентности вещества.

При практическом проведении электролиза действительный расход энергии, вследствие протекания тех или иных побочных процессов обычно больше, чем это следует из закона Фарадея. Отношение теоретически рассчитанного количества электричества к практически необходимому для получения данного количества продукта называется степенью использования тока (α):

$$\alpha = \frac{Q_{\text{теор.}}}{Q_{\text{практ.}}} \quad (9)$$

Отношение практически полученного продукта к теоретически рассчитанному по расходу тока (по закону Фарадея) называется *выходом по току* (B_T): $B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%, m_{\text{практ.}} = B_T \cdot m_{\text{теор.}} = B_T \cdot \varepsilon \cdot Q$. (10)

Значение B_T может быть как выше 100 %, так и ниже. Последнее наблюдается тогда, когда на электроде протекает несколько электрохимических реакций и на исследуемую расходуется только часть заряда. Выход по току выше 100 % наблюдается, когда:

- 1). рассчитанная по закону Фарадея величина получена при большем значении N_e (числа перенесённых электронов), чем при протекании реакции;
- 2). наряду с электрохимической реакцией на поверхности электрода протекает химическая реакция, не требующая потребления тока;
- 3). при анодном растворении материал частично удаляется механическим путём (дезинтеграция – механическое разрушение электрода).

Вместо выхода по току иногда используется понятие *эффективной валентности* ($Z_{\text{эф.}}$) – это такое значение заряда электронов, которое будучи подставленным в закон Фарадея приводит к его выполнению. При $B_T \ll 1 Z_{\text{эф.}}$ может достичь очень высоких значений, что означает, что только часть заряда тратится на исследуемую электрохимическую реакцию.

Напряжение разложения вещества (U) при электролизе – это напряжение, при котором на электродах электролизёра начинаются электролитические реакции окисления и восстановления. *Теоретически рассчитанное напряжение разложения* зависит от природы электролита и его выхода по току, что при стандартных условиях соответствует уравнению:

$$U_{\text{теор.}} = \varepsilon \cdot (\varphi_A^0 - \varphi_K^0) \cdot B_T, \quad (11)$$

где $(\varphi_A^0 - \varphi_K^0)$ – разность стандартных электродных потенциалов анодного и катодного процессов, ε – электрохимический потенциал i -го компонента, B_T – выход по току i -го компонента электролита.

Фактическое напряжение разложения всегда больше теоретически рассчитанного на расход энергии, связанный с поляризацией электродов и сопротивлением электролита и токоподводов:

$$U = U_{\text{теор.}} + \Delta E_{\text{э.к}} + \Delta E_{\text{конц}} + IR. \quad (12)$$

Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1) Продукты электролиза веществ из растворов электролитов.

1. Составьте схему электролиза расплава натрия сульфата на пассивных (платиновых) электродах.

Решение. При электролизе на нерастворимых электродах процессы взаимодействия с электрическим током относятся только к ионам, образующимся при диссоциации расплавленного электролита. В нашем случае по уравнению $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. К аноду (+) электролизёра будут подходить анионы сульфата (SO_4^{2-}), а к катоду (–) – катионы натрия (Na^+). Схема разряда ионов на электродах будет следующей:

(К) $4\text{Na}^+ + 4e^- = 4\text{Na}^0$; (А) $2\text{SO}_4^{2-} - 4e^- = 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$. Суммарный процесс разряда ионов на электродах: $4\text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = 4\text{Na} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$, или в молекулярном виде $2\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4\text{Na} + 2\text{SO}_3 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$.

Ответ: при электролизе расплава натрия сульфата на Pt электродах продуктами электролиза будут металлический Na на катоде и смесь газов O_2 и SO_3 на аноде.

2. Составьте схему электролиза водного раствора магния хлорида с использованием угольных электродов.

Решение. Диссоциация магния хлорида в водном растворе – процесс необратимый, протекает по уравнению: $\text{MgCl}_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Ионы магния не могут восстанавливаться в водном растворе, так как окислительно-восстановительный потенциал этого металла (–2,37 В) значительно меньше потенциала восстановления воды по уравнению $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Образующиеся ионы гидроксидов будут связываться катионами магния в при электродном слое, образуя ограниченно растворимый магния гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В то же время на аноде конкурируют два процесса: окисление хлора по реакции $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$, и окисление самой воды по реакции $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Поскольку анод изготовлен из инертного материала – углерода, то перенапряжение кислорода оставит его выделение и окисляться на электроде будет анион Cl^- . В итоге общее уравнение процесса электролиза будет выглядеть так: $\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow$.

Ответ: при электролизе раствора MgCl_2 на угольных электродах на аноде выделяется газообразный хлор, на катоде – водород, а в при катодном пространстве образуется аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

3. Объясните, можно ли окислить катион железа (II) до катиона железа (III) перманганат-ионом MnO_4^- , который при восстановлении в кислотном растворе превращается в катион марганца (II), если состояния всех веществ стандартные. Составьте уравнение окислительно-восстановительного процесса и рассчитайте константу равновесия этой реакции при температуре 298 К.

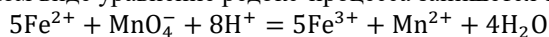
Решение. Запишем схему окислительно-восстановительного процесса, помня, что только в кислотной среде марганец (VII) восстанавливается до катиона марганца (II): $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

В этом процессе задействованы две редокс-системы: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. По таблице редокс-потенциалов Приложения найдем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов этих систем: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = -0,77 \text{ В}$, $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$. Разность потенциалов редокс-систем положительная $\Delta\varphi = 1,51 - (-0,77) = 0,74 \text{ В} > 0$, следовательно, равновесие процесса смещено вправо.

Константа равновесия этой реакции рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа: $\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн.}}$, где $\Delta G = -\Delta \varphi \cdot N_e \cdot F \cdot \ln K_{\text{равн.}}$. Объединим эти уравнения и выведем из них константу равновесия:

$lg K_{\text{равн.}} = -\frac{\Delta \varphi \cdot N_e \cdot F}{2,3RT}$. Для определения количества электронов, участвующих в процессе (N_e), уравнием полу реакции: $\text{Fe}^{2+} - 1e = \text{Fe}^{3+}$ и $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ и выведем коэффициенты в основном уравнении: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \pm 5e \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Теперь рассчитаем константу равновесия: $lg K_{\text{равн.}} = -\frac{0,74 \cdot 5 \cdot 96500}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298} = 193,4$; $K_{\text{равн.}} = 10^{193,4}$. При таком высоком значении константы равновесия можно считать, что процесс окисления катионов железа (II) до железа (III) перманганат-ионом является необратимым, а поэтому в уравнении процесса знак $\rightleftharpoons$ можно заменить на знак равенства $=$, тогда в окончательном виде уравнение редокс-процесса запишется так:



Ответ: да, окислить катион Fe^{2+} до Fe^{3+} с помощью аниона MnO_4^- можно количественно.

2) Расчеты по законам Фарадея при электролизе.

1. Вычислите катодную плотность тока на сетчатом цилиндрическом электроде высотой 7 см и диаметром 4 см при силе тока, подаваемой в электролизёр – 0,8 А.

Решение. Периметр основания сетчатого цилиндрического электрода $P = 2\pi r = \pi \cdot d$, а площадь его поверхности $S = 2\pi \cdot r \cdot h = \pi \cdot h \cdot d$. Так как электрод сетчатый, то при электролизе осаждение продукта будет происходить на внутренней и внешней сторонах цилиндра, и тогда общая площадь поверхности электрода будет равна $S = 2\pi d h$, или $S = 2 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 7 = 175,84 \text{ см}^2$. Зная, что плотность тока (i) равна отношению силы тока (I) к площади поверхности электрода (S), найдем её: $i = I/S$, $i = \frac{0,8 \text{ А}}{175,84 \text{ см}^2} = 0,00455 \frac{\text{А}}{\text{см}^2} = 0,455 \frac{\text{А}}{\text{дм}^2}$.

Ответ: катодная плотность тока на сетчатом цилиндрическом электроде равна 0,455 А/дм².

2. Электрический ток, проходя в течение 8 мин через кулонометр, содержащий разбавленную серную кислоту, выделяет 60 см³ гремучего газа, измеренных при температуре 293 К и давлении 98442 Па. Рассчитайте силу тока на электродах.

Решение. При электролизе разбавленного водного раствора серной кислоты в случае применения нерастворимых электродов на них протекают процессы:



Как видно из схемы электролиза, на катоде выделяется водород, а на аноде кислород. Известно, что гремучий газ – это смесь 2 объемов H_2 с 1 объемом O_2 . Исходя из этого, определяем объем выделившегося водорода по формуле

$$V(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{общ.}}}{3} \cdot 2; \quad V(\text{H}_2) = \frac{60}{3} \cdot 2 = 40 (\text{см}^3) = 0,4 \cdot 10^{-4} (\text{м}^3).$$

Применив уравнение Менделеева-Клапейрона, $PV(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} \cdot RT$, рассчитываем массу водорода, выделившегося на катоде: $m(\text{H}_2) = \frac{M(\text{H}_2) \cdot P \cdot V(\text{H}_2)}{RT}$, $m(\text{H}_2) = \frac{2,016 \cdot 98442 \cdot 0,4 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 293} = 32,59 \cdot 10^{-4} (\text{г})$.

Силу тока находим из 1-го закона Фарадея (уравнение 3 раздела А): $m = \varepsilon \cdot I \cdot \tau = \frac{M_3(\text{H}_2) \cdot I \cdot \tau}{F}$, откуда $I = \frac{m(\text{H}_2) \cdot F}{M_3(\text{H}_2) \cdot \tau}$, $I = \frac{32,59 \cdot 10^{-4} \cdot 96500}{1,008 \cdot (8 \cdot 60)} = 0,65 (\text{А})$.

Ответ: электролиз проводился при силе тока 0,65 А.

3. Составьте схему электролиза и рассчитайте массу и объем веществ, выделившихся из раствора бария йодида (BaI_2), который подвергался электролизу в течение 15 минут при силе тока 6 А.

Решение. Галогениды щелочноземельных металлов являются сильными электролитами, а потому при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы: $\text{BaI}_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{I}^-$. При электролизе этого электролита катионы Ba^{2+} восстанавливаться на катоде не будут, т. к. стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^0 = -2,9 \text{ В}$ значительно меньше потенциала восстановления водорода из воды ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}$) по реакции: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$. Значит, на катоде будет выделяться водород.

На аноде возможна конкуренция выделения йода окислением галогенид-иона по реакции $2\text{I}^- - 2e = \text{I}_2$ или кислорода по реакции $\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Однако сравнение стандартных электродных потенциалов этих процессов ($\varphi_{2\text{I}^-/\text{I}_2}^0 = 0,54 \text{ В}$; $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = 0,82 \text{ В}$) указывает на преимущество в этой конкуренции у анионов йода. Значит, на аноде будет выделяться йод.

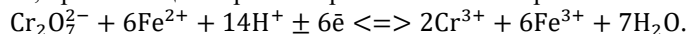
Теперь произведем расчеты. Согласно закону Фарадея $m(\text{I}_2) = \frac{M_3(\text{I}_2)}{F} \cdot I \cdot \tau$; $V(\text{H}_2) = \frac{V_0(\text{H}_2)}{2 \cdot F} \cdot I \cdot \tau$. Тогда

$$m(\text{I}_2) = \frac{254}{2 \cdot 96500} \cdot 6 \cdot (15 \cdot 60) = 7,1 (\text{г}); \quad V(\text{H}_2) = \frac{22,7}{2 \cdot 96500} \cdot 6 \cdot (15 \cdot 60) = 0,635 (\text{л}).$$

Ответ: $m(\text{I}_2) = 7,1 \text{ г}$, $V(\text{H}_2) = 0,635 \text{ л}$.

4. При кулонометрическом титровании 25 мл раствора калия дихромата электролитически генерируемыми в растворе ионами железа (II) на восстановление анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ потребовалось 20 мин при силе тока 0,25 А. Определите молярную концентрацию эквивалента исследуемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Решение. Для определения эквивалентов взаимодействующих веществ запишем уравнение окислительно-восстановительного процесса, протекающего при электролитическом титровании:



Как показывает уравнение, в процессе восстановления аниона дихромата участвует 6 электронов. Теперь определим количество электричества, прошедшего через исследуемый раствор: $Q = I \cdot \tau$, $Q = 0,25 \cdot 20 \cdot 60 =$

$= 300 (A \cdot c) = 300 (Кл)$, и количество вещества эквивалентов окислителя – ионов дихромата ($n_3(Cr_2O_7^{2-})$), используя уравнения (3) и (5) раздела А: $n_3(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{Q}{F}$; $n_3(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{300}{96500} = 0,0032$ моль – экв.

Отсюда нетрудно определить и молярную концентрацию эквивалентов раствора исследуемого электролита: $C_N = \frac{n_3}{V(p-pa)}$; $C_N(p-pa) = \frac{0,0032}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,128$ моль – экв/л.

Ответ: молярная концентрация эквивалента исследуемого раствора электролита – окислителя калия дихромата $C_N = 0,128$ моль-экв/л.

3) Определение эффективности процесса электролиза.

1. При электролизе раствора NaCl было получено 300 мл раствора содержащего 16,50 г NaOH. За то же время в кулонометре выделилось 18,4 г меди из раствора сульфата меди (II). Вычислите выход по току натрия гидроксида. **Решение.** Используя формулу (5) раздела А) рассчитываем молярную массу эквивалента меди в реакции её восстановления в кулонометре: $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^0$; $M_3(Cu) = M(Cu)/N_e$; $M_3(Cu) = 63,55/2 = 31,8$ г/моль, и молярную массу эквивалента аниона гидроксида, образующегося на катоде по реакции: $2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$; $M_3(OH^-) = 2M(OH^-)/2 = M(OH^-)$; $M_3(OH^-) = 17,0$ г/моль.

Согласно 2-му закону Фарадея (уравнение 4 раздела А) $\frac{m(Cu)}{m(OH^-)} = \frac{M_3(Cu)}{M_3(OH^-)}$, отсюда рассчитаем теоретическую массу анионов гидроксида: $m_{теор.}(OH^-) = M_3(OH^-) \cdot \frac{m(Cu)}{M_3(Cu)}$; $m_{теор.}(OH^-) = 17,0 \cdot \frac{18,4}{31,8} = 9,85$ (г). Практически полученную массу анионов гидроксида вычислим из формулы вещества:

$$m_{пр}(OH^-) = M(OH^-) \cdot \frac{m_{практ.}(NaOH)}{M(NaOH)}; m_{практ.}(OH^-) = 17,0 \cdot \frac{16,50}{40,1} = 7,00 \text{ (г)}.$$

Выход по току готового продукта определяем по уравнению (10) раздела А: $B_T = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}} \cdot 100 \%$, и тогда $B_T = \frac{7,00}{9,85} \cdot 100 \% = 71,1 \%$.

Ответ: выход по току натрия гидроксида составил 71,1 %.

2. Определите степень использования электрической энергии для получения водорода, выделенного на электроде при нормальных условиях, если его объем составил 112 л при прохождении через электрод 1000 А·ч электричества.

Решение. Согласно уравнениям катодного восстановления водорода в зависимости от pH электролита, $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ или $2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$, объем, занимаемый 1 молем эквивалентов газообразного водорода при нормальных условиях составляет $V_3^0(H_2) = \frac{V_m(H_2)}{N_e}$; $V_3^0(H_2) = \frac{22,4}{2} = 11,2$ (л). А согласно 1-му следствию из 2-го закона Фарадея, для выделения 1 моля эквивалентов вещества расходуется количество электричества, равное $1F = 96500 \text{ А} \cdot \text{с} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Следовательно, для выделения 112 л водорода теоретически достаточное количество энергии должно составить $Q_{теорет.} = \frac{V_3^0(H_2)}{V_3^0(H_2)} \cdot F$; $Q_{теорет.} = \frac{112}{11,2} \cdot 26,8 = 268 \text{ (А} \cdot \text{ч)}$. В то же время, на практике использовано $Q_{практ.} = 1000 \text{ А} \cdot \text{ч}$.

Найдем степень использования электрической энергии при выделении водорода в данном электролизёре по уравнению (9) раздела А: $\alpha = \frac{Q_{теор.}}{Q_{практ.}} \cdot 100 \%$; $\alpha = \frac{268}{1000} \cdot 100 \% = 27 \%$.

Ответ: как показали расчеты, степень использования электрической энергии в данных условиях очень низкая, всего 27 %, а это означает, что состав электролита и условия электролиза нуждаются в корректировке.

3. Для водного раствора кобальта (II) сульфата: а) напишите уравнения процессов электролиза на графитовых электродах; б) рассчитайте теоретическое напряжение разложения вещества на электродах при температуре 298 К, если катодный выход кобальта по току равен 70 %; в) рассчитайте, сколько и каких веществ выделится на катоде и аноде, если электролиз вести при силе тока 5 А в течение 5 ч; г) определите, как будет меняться среда у анода и катода в процессе электролиза; д) проанализируйте, как изменится анодный процесс, если графит заменить на свинца (IV) диоксид.

Решение. Для решения этой комплексной задачи напишем уравнение электролитической диссоциации сильного электролита $CoSO_4$ при его растворении в воде и возможную реакцию гидролиза катиона кобальта (II): $CoSO_4 = Co^{2+} + SO_4^{2-}$; $Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^+ + H^+$. Как показывает уравнение гидролиза, среда в электролизёре слабокислотная. Теперь разберем задачу по пунктам:

а) На графитовом катоде в слабокислотной среде возможна конкуренция двух процессов: восстановление катиона кобальта по реакции $Co^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Co$, $\varphi_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28 \text{ В}$, и восстановление воды по реакции $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$, $\varphi_{H_2O/H_2+2OH^-}^0 = -0,83 \text{ В}$. Поскольку потенциал восстановления кобальта более положительный, то на катоде будет восстанавливаться катион кобальта Co^{2+} .

На графитовом аноде также можно предположить конкуренцию между двумя процессами – окислением воды по реакции $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$, $\varphi_{H_2O/O_2+4H^+}^0 = 0,82 \text{ В}$, и окисление сульфат-аниона SO_4^{2-} по реакции $SO_4^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow 2OH^- + SO_3^{2-}$, $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}+2OH^-}^0 = 0,92 \text{ В}$. Как видим, потенциал окисления воды менее положительный, чем потенциал окисления сульфат-иона, значит, на аноде будет выделяться кислород. Суммарное уравнение реакции электролиза: $H_2O + Co^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Co + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$, при этом кислотность в при анодном и при катодном пространстве будет возрастать;

б) Для определения теоретического напряжения разложения вещества воспользуемся уравнением (11) раздела А применительно к процессу восстановления кобальта: $U_{\text{теор.}} = \varepsilon(\text{Co}) \cdot (\varphi_{\text{H}_2\text{O/O}_2+4\text{H}^+}^0 - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0) \cdot B_{\text{T}}(\text{Co})$;
 $U_{\text{теор.}} = \frac{59,0}{2 \cdot 96500} \cdot (0,82 + 0,28) \cdot 0,70 = 0,306 \cdot 10^{-3} \cdot 1,10 \cdot 0,70 = 0,236 \cdot 10^{-3} \text{ (В)} = 236 \text{ (мВ)}$;

в) Для расчета массы кобальта и объема кислорода, выделившихся на электродах используем уравнение (3) раздела А: $m(\text{Co}) = \frac{M(\text{Co})}{N_{\text{e}} \cdot F} \cdot I \cdot \tau$, $V_{(\text{O}_2)}^0 = \frac{V_m}{N_{\text{e}} \cdot F} \cdot I \cdot \tau$, отсюда

$$m(\text{Co}) = 0,306 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot (5 \cdot 3600) = 0,027 \text{ (г)} = 27 \text{ (мг)}; \quad V^0(\text{O}_2) = \frac{22,4}{4 \cdot 96500} \cdot 5 \cdot (5 \cdot 3600) = 5,22 \text{ (л)};$$

г) учитывая уравнения реакций восстановления на катоде (слабокислотная среда) и окисления на аноде (кислотная среда) в целом раствор электролита будет подкисляться с уменьшением его pH, следовательно, равновесие реакции гидролиза катиона кобальта будет смещаться влево и гидролиз фактически будет подавлен. Если pH в при катодном пространстве достигнет четырех и менее, то возможно ожидать совместного выделения на катоде кобальта и водорода;

д) если заменить графитовый анод на анод из диоксида свинца PbO_2 , сущность процесса не изменится, т. к. электрод по-прежнему останется пассивным по отношению к электролиту и перенапряжение выделения кислорода на нем не изменит скорости окисления воды.

4. Натрия перхлорат NaClO_4 образуется на аноде по реакции окисления натрия хлората NaClO_3 . Определите выход по току продукта окисления массой 2,5 г, если за время электролиза в серебряном кулонометре, включенном последовательно с ячейкой, выделилось 4,91 г серебра. Рассчитайте также минимальное напряжение на электролизер при синтезе натрия перхлората.

Решение. Запишем уравнение окислительного процесса, проходящего в электролитической ячейке на аноде:

$\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{NaClO}_4 + 2\text{H}^+$ и в серебряном кулонометре на катоде: $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- = \text{Ag}$.

Согласно 2-у закону Фарадея массы выделившихся веществ пропорциональны их электрохимическим эквивалентам и тогда (см. уравнение (4) раздела А): $\frac{m(\text{Ag})}{m(\text{NaClO}_4)} = \frac{\varepsilon(\text{Ag})}{\varepsilon(\text{NaClO}_4)}$, где $\varepsilon = \frac{M}{N_{\text{e}} \cdot F}$.

Рассчитаем электрохимические эквиваленты серебра и натрия перхлората:

$$\varepsilon(\text{Ag}) = \frac{107}{1 \cdot 26,8} = 4,025 \text{ (г/А} \cdot \text{ч)}; \quad \varepsilon(\text{NaClO}_4) = \frac{122}{2 \cdot 26,8} = 2,276 \text{ (г/А} \cdot \text{ч)}.$$

Поскольку кулонометр обеспечивает 100 %-й выход продукта, то по уравнению 2-го закона Фарадея можно рассчитать теоретический выход натрия перхлората: $m_{\text{теор.}}(\text{NaClO}_4) = \frac{m(\text{Ag}) \cdot \varepsilon(\text{NaClO}_4)}{\varepsilon(\text{Ag})}$,

$$m_{\text{теор.}}(\text{NaClO}_4) = 4 \cdot \frac{91 \cdot 2,276}{4,025} = 2,78 \text{ (г)}. \text{ Тогда выход по току натрия перхлората составит}$$

$$B_{\text{T}}(\text{NaClO}_4) = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%; \quad B_{\text{T}}(\text{NaClO}_4) = \frac{2,5}{2,78} \cdot 100 \% = 89,9 \%.$$

Напряжение разложения вещества определим по уравнению (12) раздела А, предварительно определив по таблице Приложения потенциалы анода и катода: $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = -0,80 \text{ В}$, $\varphi_{\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_4^-}^0 = 1,27 \text{ В}$;

$$U_{\text{min}} = \varepsilon(\text{NaClO}_4) \cdot \Delta\varphi^0 \cdot B_{\text{T}}(\text{NaClO}_4); \quad U_{\text{min}} = 2,276 \cdot (1,27 + 0,80) \cdot 0,899 = 4,24 \text{ (В)}.$$

Ответ: выход по току натрия перхлората составил 89,9 %, минимальное напряжение на электролизере должно быть равным 4,24 В.

3.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

по темам 9-14: «Основные преимущества и недостатки электрохимических технологий», «Технологии производства водорода, кислорода и тяжелой воды», «Технологии электрохимического производства пероксидов, пероксодисерной кислоты и её солей», «Технологии производства хлора, едкого натра, других неорганических веществ», «Технологии электрохимического катодного синтеза органических соединений», «Технологии анодного синтеза органических соединений».

1. Запишите реакции, протекающие на электродах, выражения для их электродных потенциалов и значения этих потенциалов при стандартных условиях: $\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Pt}$.
2. Рассчитайте время, необходимое для восстановления до железа (II) всего железа (III), содержащегося в 80 мл его раствора с концентрацией 0,1 М. при силе тока 1,0 А. (Ответ: $\tau = 12$ мин 52 с)
3. Электрический ток, проходя через раствор кислоты, выделил за 6 мин 120 см³ водорода, измеренного при температуре 17 °С и давлении 98910 Па. Рассчитайте силу этого тока. (Ответ: $I = 2,64$ А)
4. Определите, сколько времени нужно пропускать ток силой 2 А, чтобы выделить из раствора КОН 300 см³ гремучего газа (объем измерен при температуре 0 °С и давлении $1,0 \cdot 10^5$ Па). (Ответ: $\tau = 28$ мин 20 с)
5. Через раствор калия иодида в течение 1 ч пропускался постоянный ток. На титрование выделившегося йода потребовалось 20 мл 0,05 М. раствора натрия тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте силу тока в титраторе. (Ответ: $I = 0,027$ А)
6. Рассчитайте массу анилина, полученного при катодном восстановлении нитробензола по реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, если напряжение на электродах равно 1 В и используется 10 кВт·ч электроэнергии. Выход анилина по току составил 90 %. (Ответ: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 520,02$ г)
7. Рассчитайте расход электрической энергии на получение 1 кг хлора из раствора соляной кислоты, если напряжение на электродах составляло 3,6 В, а выход хлора по току равен 96 %. (Ответ: $W = 1,02 \cdot 10^4$ кВт·ч)
8. В два последовательно соединенных кулонометра опущены платиновые электроды. В первом кулонометре содержится раствор нитрата неизвестного металла, а во втором – разбавленный раствор серной кислоты. При пропускании тока в первом кулонометре выделилось 0,675 г металла, а во втором – 73,1 см³ водорода, объем которого измерен при температуре 16 °С и давлении $1,03 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла в первом кулонометре. (Ответ: $M_3(\text{Me}) = 112,5$ г/моль)
9. На положительном электроде свинцового аккумулятора при его разряде протекает реакция: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислите, на сколько изменилась масса положительного электрода, если аккумулятор разряжали током 200 А в течение 5 ч. (Ответ: $\Delta m(\text{PbO}_2) = 4,46$ кг)
10. При температуре 25 °С константа равновесия реакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ равна $2,177 \cdot 10^{30}$. Рассчитайте стандартный электродный потенциал редокс-системы $\text{S}, \text{SO}_3^{2-}, \text{H}^+ | \text{Pt}$. (Ответ: $E^0 = 0,448$ В)
11. Рассчитайте количество вещества эквивалентов кислорода, выделившегося при нормальных условиях на электроде в результате реакции окисления воды, если через электрохимическую систему прошло 48250 Кл электричества, а выход кислорода по току составил 80 %. (Ответ: $\nu_3(\text{O}_2) = 0,4$ моль)
12. Определите объем хлора, выделенного на аноде при нормальных условиях, если через электрохимическую систему прошло 26,8 А·ч электричества и выход хлора по току составил 70 %. (Ответ: $V(\text{Cl}_2) = 7,945$ л)
13. Вычислите максимально полезную работу, которую можно совершить за счет протекания реакции: $\text{H}_2(\text{г}) + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^0(\text{т}) + 2\text{H}^+$, при рН раствора, равном 5, относительном парциальном давлении водорода, равном 10, температуре электролита 298 К и активности ионов серебра в электролите, равной 0,1 моль/л. (Ответ: $A_{\text{max}} = 262,344$ кДж)
14. Определите, будет ли при стандартных условиях и температуре 298 К протекать реакция $\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^+$ при смешивании растворов железа (II) сульфата и ртути (II) сульфата.
15. Рассчитайте силу тока в цепи при электролизе водного раствора поваренной соли на графитовых электродах, если за 1 ч 40 мин и 25 с на катоде выделилось 1,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях. (Ответ: $I = 16,607$ А)
16. Рассчитайте массу калия гидроксида, образующегося у катода при электролизе водного раствора калия сульфата на угольных электродах, если на аноде выделилось 11,35 л газа, измеренного при нормальных условиях. (Ответ: $m(\text{KOH}) = 112$ г)
17. Рассчитайте силу тока в цепи, массу вещества, которое подверглось разложению, и выход кислорода по току при электролизе водного раствора натрия сульфата на никелевых электродах, если за 5 мин электролиза на катоде выделилось 4 мл газа, на аноде – 1,8 мл газа при температуре 298 К и давлении, равном 99,67 кПа. (Ответ: $I = 0,1126$ А; $\Delta m(\text{Ni}) = 0,01$ г; $V_{\text{т}}(\text{O}_2) = 91,43$ %)
18. Рассчитайте константу равновесия реакции окисления аниона брома анионом дихромата в кислотной среде при значениях активности ионов в растворе, равной 1 моль/л, температуре 298 К, относительном

парциальном давлении брома, равном единице. Определите, какое количество калия дихромата использовано на окисление калия бромида, если выделилось 113,5 л брома, измеренного при нормальных условиях. Подумайте, будет ли более эффективным другой окислитель, например диоксид свинца.

(Ответ: $K_{\text{равн}} = 8,01 \cdot 10^{26}$; $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 190,317 \text{ г}$)

19. Установите, какие вещества выделяются на угольных электродах при прохождении тока через электролизеры с водными растворами HgCl_2 и K_2SO_4 . Напишите уравнения соответствующих электродных реакций.

20. Кулонометрическое определение натрия тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят титрованием электрогенерируемым йодом при контролируемой силе тока. Рассчитайте молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, если при электролизе 2 мл пробы током 25 мА эквивалентная точка (весь тиосульфат оттитрован) была достигнута через 386 с.

(Ответ: $C_\mu = 0,05 \text{ моль/л}$)

Глава IV: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

4.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

При изучении темы 15 «ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ» рекомендуем составить вначале общую картину о способах извлечения металлов из веществ, в которых они встречаются в природе (см. рис. 4.15.1).



Рис. 4.15.1. Общие способы извлечения металлов из руд

Пирометаллургия — металлургические процессы, протекающие *при высоких температурах*; — отрасль металлургии, связанная с получением и очищением металлов и металлических сплавов с помощью **химических процессов**, протекающих в металлургических агрегатах при температурах 800–2000 °С. Поэтому пирометаллургию иногда называют «**химией высоких температур**». Часто химические реакции сопровождаются *изменением агрегатного состояния* реагирующих веществ: *плавлением, возгонкой, испарением* образующихся металлов или их соединений. В таких процессах взаимодействия могут протекать *между твёрдой, жидкой (расплавы) и газообразной фазами в любых сочетаниях*.

К пирометаллургическим относятся процессы:

- агломерации (обогащения) металлургического сырья,
- плавки шихтовых материалов в доменных печах,
- изготовления сплавов в мартеновских печах,
- рафинирования (очищения) металлов.

Технологии, применяемые в пирометаллургии:

- обжиг,
- доменная плавка,
- мартеновская плавка,
- плавка в конвертерах, дуговых и индукционных печах.

Пирометаллургия — основа мирового производства чугуна, стали, свинца, меди, цинка и других металлов.

Химические процессы, применяемые в пирометаллургии:

- *восстановление металлов из руд углеродом (коксом)* — в тех случаях, когда восстанавливаемые металлы не образуют устойчивых карбидов, к таким металлам относятся *германий, кадмий, олово* и другие;
- *восстановление более активными металлами* — **металлотермия** (алюмотермия, например) в случаях образования восстанавливаемыми металлами устойчивых карбидов.

Пирометаллургия — основная и наиболее древняя область металлургии. До конца XIX столетия производство металлов осуществлялось исключительно пирометаллургическими способами. На рубеже XIX и XX столетий промышленное значение приобрела другая крупная ветвь металлургии — **гидрометаллургия**. Однако

пиromеталлургия продолжает сохранять господствующее положение как по масштабам производства, так и по разнообразию процессов.

В начале XX столетия вместе с пламенными способами нагрева в металлургии начали использоваться разные виды электрического нагрева (дуговой, индукционный и др.); в это же время в промышленности был внедрён электролиз расплавленных химических соединений (производство алюминия и других цветных металлов). Во 2-й половине XX столетия получили распространение *плазменная, зонная и электрооgneвая плавка металлов*. Сегодня металлургические процессы, основанные на использовании электрического тока, выделяют в самостоятельную область пиromеталлургии – **электрометаллургию**.

Гидрометаллургия (водное «мокрое» производство) – отрасль металлургии, направленная на *выделение металлов из руд, концентратов и отходов металлургического производства с помощью водных растворов* определённых веществ (химических реагентов) при низких температурах (20–80 °C). Сегодня около 20 % мирового производства Cu, 50–80 % Zn и Ni, 100 % оксидов Al и U, металлических Cd, Co и других металлов производится с помощью гидрометаллургических технологий.

Основные технологии гидрометаллургического производства делят на физические, химические и электрохимические:

- а) к *физическим методам извлечения металлов* относятся:
 - 1) кристаллизация из пересыщенных растворов;
 - 2) экстракция путем замены растворителя;
- б) *химические методы*
 - 1) гидролиз;
 - 2) осаждение металлов в форме сульфидов;
 - 3) восстановление металлов водородом, коксом, алюминием;
 - 4) ионообменные технологии – методы вытеснения;
 - 5) цементация – осаждение газами-восстановителями при высоких температурах и давлении в автоклавах;
 - 6) биогидрометаллургия (к примеру, железобактериями).
- в) *электрохимические методы*
 - 1) электрохимическое осаждение металлов;
 - 2) электрохимическая очистка металлов;
 - 3) цементация – замена одного металла другим в электролизерах с учетом их разности потенциалов $\Delta\phi$.

Рассмотрим подробнее некоторые из названных методов.

1. Кристаллизация – физический процесс выделения из раствора твердой кристаллической фазы металла. Процесс кристаллизации состоит из четырех стадий:

- а) достижение состояния пересыщенного раствора;
- б) образование зародышей кристаллов (центров кристаллизации);
- в) рост зародышей и превращение их в кристаллы определенной геометрической формы с развитыми гранями;
- г) перекристаллизация – формирование новой кристаллической структуры всего вещества.

В гидрометаллургии цветных металлов кристаллизацию используют для:

- выделения из растворов металлов в виде чистых солей;
- разделения близких по свойствам металлов путем дробной кристаллизации солей с разной растворимостью;
- очистки растворов от примесей;
- получения побочных продуктов гидрометаллургического производства.

Температура, при которой раствор находится в равновесии с выпавшими кристаллами, называется *точкой кристаллизации*. С понижением температуры растворимость твердых веществ в жидкостях уменьшается и раствор становится пересыщенным относительно осадка. Практически кристаллизацию проводят при некотором переохлаждении относительно температуры точки кристаллизации.

2. Гидролитическое осаждение (или *гидролиз*) – это химический процесс взаимодействия ионов соли, находящейся в растворе, с ионами воды, в результате которого образуется мало диссоциированное вещество, выпадающее в осадок. При гидролизе солей за счет связывания ионов воды (H^+ и OH^-), образуются кислоты и основания или кислотные и основные соли, и изменяется водородный показатель pH среды в ту или иную (основную или кислотную) сторону в зависимости от природы соли. В химическом смысле гидролиз солей обратен реакции нейтрализации. При гидролитическом выделении металлов они *осаждаются в виде ограниченно растворимых соединений – гидроксидов или основных солей*.

3. Осаждение металлов в форме сульфидов также является химическим гетерогенным процессом. Среди металлических солей сероводородной кислоты лишь сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, причем в растворе они гидролизуются. Сульфиды щелочноземельных металлов, а также Al_2S_3 и Cr_2S_3 малорастворимы и гидролитически неустойчивы – *разлагаются. Сульфиды тяжелых цветных металлов относятся к крайне труднорастворимым соединениям, что создает предпосылки для их полного осаждения из растворов*. Равновесие в системе $MeS_{тв} \rightleftharpoons Me^{2+} + S^{2-}$ определяется величиной коэффициента растворимости сульфида: $K_s = [Me^{2+}][S^{2-}]$, где $[Me^{2+}]$ и $[S^{2-}]$ – равновесные концентрации ионов Me^{2+} и S^{2-} . Ограниченно растворимые сульфиды металлов, подобно гидроксидам, выпадают в осадок при определенном значении pH раствора. **Величина pH сульфидообразования** зависит от концентрации металла в растворе и концентрации

вещества-осадителя: с увеличением концентрации ионов металла рН начала осаждения его сульфида *смещается в более кислую область*. Регулируя величину рН и количество добавляемого осадителя, можно селективно выделять сульфиды.

Для осаждения сульфидов чаще всего в роли осадителей используют сульфиды натрия, аммония, реже кальция: Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CaS . Наиболее эффективным осадителем является сероводород H_2S , однако его использование предполагает ведение процесса в герметичных аппаратах. Если проводить процесс в автоклаве при повышенных давлении сероводорода и температуре, то интервал рН выделения сульфидов расширяется, а полнота и скорость их осаждения возрастают. В этом случае растворимость сероводорода в водной среде зависит от его концентрации в газовой фазе в соответствии с законом Генри.

Осаждение сульфидов широко применяют в аналитической химии и как метод контроля чистоты растворов. Выделение сульфидов используют также в технологических процессах цветной металлургии. Так, из растворов, содержащих кобальт и большие количества железа, выделяют при рН = 2–3 сульфидный кобальтовый концентрат. В этих условиях растворимость CoS (10^{-24} моль/л) примерно в 25 раз ниже растворимости FeS (10^{-1} моль/л).

4. Метод химического вытеснения из раствора ионов одного металла Me_1 другим более активным металлом Me_2 . При этом осаждающийся Me_1 переходит из ионного состояния в атомарное, а Me_2 – осадитель – из атомарного в ионное по схеме: $m\text{Me}_1^{n+} + n\text{Me}_2^0 \rightarrow m\text{Me}_1^0 + n\text{Me}_2^{m+}$.

Метод вытеснения широко используют в гидрометаллургии цветных и редких металлов преимущественно в следующих целях:

4.1) для очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей, например, растворов цинка сульфата (цинкового электролита) от примесей меди и кадмия цементацией их на цинке:



При очистке растворов удаляют примеси менее активных металлов, чем основной компонент раствора. Во избежание загрязнения раствора ионами вытесняющего металла в качестве осадителя применяют основной металл, подлежащий в дальнейшем извлечению из электролита;

4.2) для выделения основного металла из раствора, например, извлечения меди цементацией на железе: $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{Cu}_{(\text{Fe})} + \text{FeSO}_4$, или золота – цементацией на цинке: $2\text{AuCl}_3 + 3\text{Zn} = 2\text{Au} + 3\text{ZnCl}_2$, или индия – цементацией на цинке или алюминии: $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al} = \text{In} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и др.

5. Метод химической экстракции (или экстрагирования) – основан на *процессе извлечения вещества, в частности, соединений металлов, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой*.

Последующей **реэкстракцией** извлекают из органической фазы экстрагированный металл в водный раствор, из которого его и выделяют. При реэкстракции, применяя различные реэкстрагенты, можно разделять металлы, совместно экстрагированные в органическую фазу, то есть осуществлять избирательную реэкстракцию. Органическая фаза возвращается в цикл экстракции.

Экстракционный метод извлечения металлов **имеет следующие преимущества**:

- высокую селективность, позволяющую разделить близкие по свойствам элементы;
- легкость разделения двух жидких фаз;
- возможность извлечения металлов из сильно разбавленных растворов (проводятся опыты по извлечению золота и радиоактивных элементов из морской воды);
- возможность регенерации затраченных реагентов.

При этом **экстрагент должен отвечать ряду требований**:

- обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу;
- малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей;
- высокой устойчивостью в них, то есть не должен гидролизироваться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора.

Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент имел низкую вязкость и отличную от водной фазы плотность. Важным условием является легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции. В целях безопасности экстрагент должен быть относительно малолетучим, трудновоспламеняемым и нетоксичным. По своему молекулярному строению жидкие экстрагенты классифицируют на нейтральные, катионо- и анионообменные.

6. К химическим операциям в гидрометаллургии относится также метод извлечения металлов из руд путем выщелачивания (*кучного, подземного*) растворителями (растворами солей, кислот, щелочей) с последующим осаждением из растворов в металлическом состоянии, реже – в форме химических соединений.

Виды осаждения в форме химических соединений: – реагентами в форме ограниченно растворимых соединений, – адсорбция, – цементация,

Виды осаждения в металлической форме: – восстановление на угле, – восстановление водородом, восстановление более активными металлами, – восстановление электролизом.

Гидрометаллургия чаще всего применяется для получения следующих металлов: *золота, серебра, цинка, меди, платины, свинца, никеля, ртути*.

7. Метод цементации применяется для упрочнения металлической поверхности и для извлечения металлов из растворов в элементарной форме. Для этих целей используется *осаждение газами-восстановителями* при

повышенных давлениях и температуре (*автоклавное осаждение*) или *электрохимическое осаждение* (*электроэкстракция*).

Автоклавное осаждение основано на обработке исходного раствора соли металла газом-восстановителем (чаще всего водородом) при высоких температурах и давлении водорода. Процесс осуществляется в герметических сосудах – автоклавах при интенсивном перемешивании. Автоклавная технология используется для производства порошков никеля, меди и кобальта. Соответствующий металл, вытесняемый в растворе из его соединения водородом под давлением, осаждается в виде твердых частиц на дно камеры реактора. *Исходное сырье* (рудные концентраты, например, никель-кобальтовый, медно-цинковый, медно-свинцово-цинковый, медно-цинковый скрап или отходы металлообработки) *подвергают обработке серной кислотой* или окислительному аммиачно-карбонатному выщелачиванию, которое часто проводят при повышенном давлении в автоклавах. Полученный раствор сульфата или комплексной аммиачной соли металла очищают от примесей и подают в автоклав на восстановление водородом. При этом необходимо поддерживать оптимальные соотношения концентраций NH_3 и Me^{n+} , pH раствора и давление водорода $P(\text{H}_2)$. Термодинамические расчеты показывают, что многие металлы, в том числе Cu, Ni и Co, могут быть осаждены восстановлением водородом из растворов при температуре 25 °С и давлении водорода 0,1 МПа. Однако практическое получение порошка в этих условиях невозможно из-за низкой скорости осаждения металла. Вот почему в промышленном производстве применяется температура 100–200 °С и давление водорода 1–3 МПа.

Осаждение металлов из растворов с помощью водорода можно провести *селективно*, изменяя температуру раствора, давление водорода $P(\text{H}_2)$ и pH раствора. Электроположительные металлы (например, медь) могут быть выделены водородом в кислотной среде; однако выделение электроотрицательных металлов возможно со значительной полнотой только из нейтральных и слабощелочных растворов. *Отличительными особенностями процесса* являются большая скорость и получение металла в порошкообразном виде.

Рассмотрим электрохимические способы извлечения металлов из растворов – электрометаллургию, основанную на использовании электрической энергии в качестве восстановителя:

1) **Электролиз из расплава** – для получения очень активных металлов – щелочных, щелочноземельных и алюминия, а также для производства легированных сталей (через расплавы соединений металлов пропускают постоянный электрический ток) (см. рис. 4.15.2).

2) **Электротермия** – для производства и рафинирования черных и цветных металлов из руд и концентратов. В электротермических технологиях на основе расплавов электрическая энергия является лишь источником технологического тепла. Электротермические технологии охватывают:

- плавку стали в дуговых и индукционных печах,
- спецэлектрометаллургию (производство радиоактивных металлов),
- рудовосстанавливающую плавку, включающую производство ферросплавов и штейнов,
- выплавку чугуна в шахтных электропечах,
- получение никеля, олова и других металлов.

Электрометаллургически получают: щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, магний и другие металлы.

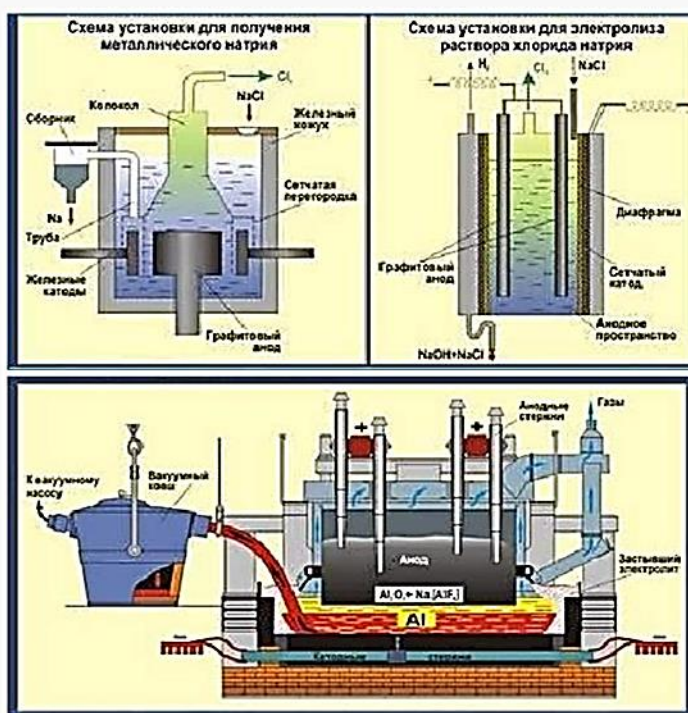


Рис. 4.15.2. Схемы установок для получения натрия и алюминия электротермическим способом

3) Электрохимия – для производства чёрных и цветных металлов на основе электролиза *водных растворов* на твердых и жидких электродах. В электрохимических технологиях за счёт электрической энергии осуществляются окислительно-восстановительные реакции на границах раздела фаз при прохождении тока через электролиты.

4) Гальванотехника – занимает особое место среди электрохимических технологий, в её основе – электрохимические процессы осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий.

К электрохимическим методам извлечения металлов из растворов относятся *методы вытеснения* и электролиза на твердых и ртутных (амальгамных) катодах.

I. Методы вытеснения.

Цементация используется в гидрометаллургии для извлечения металла путем вытеснения из раствора его соли другим металлом (цементатором), имеющим более отрицательный стандартный потенциал. Этот электрохимический процесс иногда называют внутренним электролизом. Так как с понижением концентрации катионов металла в растворе его потенциал становится более отрицательным, вытеснение из раствора происходит только до какой-то минимальной концентрации, когда потенциалы вытесняемого и вытесняющего металлов сравняются. Но такая равновесная концентрация *не достигается вследствие кинетических затруднений*, в частности, явлений поляризации. Для осуществления цементации необходимо, чтобы разность потенциалов превышала $\sim 0,2$ В. Как уже было отмечено, метод **цементации** основан на электрохимической реакции между Me_2 – цементатором и ионом вытесняемого Me_1 .

Механизм электроцементации состоит из двух последовательных стадий: металлы сравниваются. Но такая равновесная концентрация не достигается вследствие кинетических затруднений

1) доставки ионов Me_1 к катодной поверхности (и отвода ионов Me_2 от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;

2) электрохимического превращения, то есть разряда ионов на катодных участках и ионизации – на анодных участках. Контролирующая стадия процесса цементации зависит от величины и характера электродной поляризации.

Очевидно, что восстановление (разряд) катионов Me_1 на катодных участках поверхности и окисление (ионизация) цементирующего Me_2 на анодных участках протекают в процессе цементации *сопряженно*, так как должно сохраняться равенство числа электронов, поглощаемых при разряде катионов и отдаваемых при ионизации металла-цементатора. Иными словами, *условием стационарности процесса цементации является равенство скоростей реакций, определяемых величиной анодного и катодного тока, при этом $I_k = I_a$* .

Для успешного протекания процесса цементации необходимо соблюдение следующих условий:

а) цементирующий металл Me_2 должен образовывать растворимое соединение с анионом, который связан с замещаемым Me_1 ;

б) соединение, образующееся в результате цементации, не должно оказывать вредного действия на последующий передел;

в) цементирующий Me_2 должен находиться *в избытке* в твердой фазе, особенно если требуется удалить малые количества более электроположительного Me_1 ;

г) цементирующий металл Me_2 должен быть порошкообразным (Zn, Fe, Ni) или в виде стружки, обрезки, листов (Zn, Al), так как чем больше его активная поверхность, тем быстрее и полнее идет процесс цементации;

д) раствор должен находиться в движении, что способствует диффузии ионов Me_1 , а также удалению цементного осадка с поверхности металла – осадителя.

2. Порошковая цементация также относится к электрохимическим способам извлечения металлов из растворов *методом вытеснения*, её применяют для извлечения металлов из разбавленных растворов.

Цементация на порошкообразных металлах содержит большой *избыток* металла-цементатора. Этого недостатка лишена цементация на листах. Полученная *металлическая губка* далее обычно переплавляется (перекристаллизацией).

Кроме основной реакции вытеснения в процессе цементации могут наблюдаться *побочные реакции*: выделение H_2 , окисление, обратное растворение выделившегося металла, что ведет к увеличению расхода цементирующего металла.

Обычно для цементации используют такие доступные активные металлы, как Zn, Al, Fe. Нередко применяют сплавы. Чаще всего это твердые растворы на основе осаждающего металла, что позволяет тонко регулировать стандартный потенциал. Иногда в качестве **добавок** вводят примеси, играющие роль *деполяризаторов* (например, добавка Sb при очистке *цинковых растворов* от Co).

Цементацию применяют в гидрометаллургии для очистки растворов от примесей (например, растворов $ZnSO_4$ от примесей Cu, Cd и т. п. или растворов $NiSO_4$ от Cu) и для выделения основного металла из раствора (например, выделение Au из цианидных растворов *цинком* или получение металлического In цементацией на алюминии). При очистке растворов в качестве цементатора, естественно, выбирается металл, который необходимо удалить.

3. Другая разновидность способа вытеснения – получение порошков металлов путем их электролитического вытеснения из растворов атомарным водородом по реакции типа $Me^{z+} + zH^0 \rightarrow zH^+ + Me$. Эти процессы протекают лишь в том случае, если потенциал водорода $\varphi_{2H^+/H_2} < \varphi_{Me^{z+}/Me}$.

Рабочий потенциал водорода можно регулировать в довольно широких пределах путем изменения рН и давления водорода. Например, изменение рН на 0,5 сдвигает потенциал на такую же величину, как и изменение давления в 10 раз. Чем электроотрицательнее потенциал вытесняемого металла, тем ниже должна быть концентрация H^+ (выше рН), при которой потенциал водорода приобретает более отрицательное значение.

Важным обстоятельством при вытеснении ионов металла водородом является участие его в реакции в атомарном, а не в молекулярном виде. Процесс $H_2 \rightarrow 2H^0$ протекает при адсорбции газообразного водорода на зернах металла, служащих катализатором, поэтому процесс вытеснения носит ярко выраженный гетерогенный характер. Для инициирования процесса в раствор вносят затравку в виде небольшого количества порошка металла (Ni или Fe).

II. Методы электролиза

1. **Электрорафинирование металлов на твердых электродах.** Механизм процессов электрохимической очистки металлов (электрорафинирования) с твердыми электродами основан на различных значениях потенциалов металлов в зависимости от их природы, состава электролита, его концентрации и режимов электролиза, а также на различных скоростях процессов разряда ионов на электродах. Разряд или растворение металла связаны не только с равновесным его потенциалом, но и с перенапряжением в данных конкретных условиях, на которое влияют плотность тока, состав электролита и температура. Точно также реальные скорости разряда и растворения являются функциями не только равновесного тока обмена, но и других параметров. Вот почему растворение отдельных составляющих многокомпонентного анода и выделение на катоде атомов из числа перешедших в раствор ионов может быть разделено (рис. 4.15.3).



Рис. 4.15.3. Схема установки для электрорафинирования меди

Продуктами электрорафинирования являются катодный металл, компоненты раствора электролита и анодный шлам (газы не учитываются). Составляющие анодного металла распределяются между этими продуктами в соответствии с их реальными потенциалами и скоростями растворения и осаждения.

Из анода, состоящего из основного металла и примесей, в первую очередь растворяются металлы с наиболее отрицательными потенциалами. При этом общий потенциал анода является компромиссным, но приближенным к потенциалу растворения основного металла, т. к. растворение примесей протекает на предельном токе из-за малой их концентрации. Для ориентации можно применить электрохимический ряд напряжений металлов, согласно которому при электрорафинировании на аноде все расположенные левее металлы перейдут в шлам, а расположенные правее перейдут в раствор вместе с основным металлом.

На катоде совместно с основным металлом будут разряжаться ионы всех левее расположенных металлов, а ионы металлов, расположенных правее, – будут накапливаться в растворе.

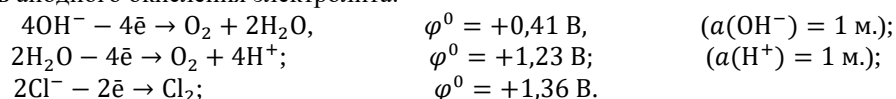
Таким образом, рафинированию анодного металла способствует как анодный процесс (более электроположительные металлы перейдут в шлам), так и катодный процесс, в результате которого

электроотрицательные примеси останутся в растворе. В шлам попадают также крупные частицы и основного металла, потерявшие связь с телом анода при растворении, а также оксиды, сульфиды, селениды, углерод, силикаты, нерастворимые при данном потенциале анода, и слабо растворимые гидроксиды, некоторые соли. В ряде случаев *анодный шлам* представляет собой *промежуточный продукт* для дальнейшей переработки.

Наличие в растворе ионов с более электроположительным потенциалом нежелательно. При малых концентрациях эти ионы разряжаются на катоде при предельном токе. При повышенных концентрациях их разряд возможен при других токах и лимитирующей стадией является не концентрационная, а электрохимическая поляризация. В таких случаях облегчается выделение водорода, а выход по току основного металла может снизиться до нуля (например, рафинирование Mn в присутствии Co и Ni).

2. Электроэкстракция с применением твердых электродов.

При электроэкстракции с твердыми электродами катодный процесс сходен с процессом электро рафинирования, а анодные процессы коренным образом отличаются, т. к. аноды изготавливают из чужеродных материалов. Анод практически нерастворим и пропущенное количество электричества затрачивается на один из процессов анодного окисления электролита:



Если сравнить потенциалы этих процессов с учетом их перенапряжений с соответствующими потенциалами основных металлов, то станет понятным, что окисление большинства металлов протекает при менее положительном потенциале. Однако этого не происходит вследствие явления *пассивности металла*. Процессы, протекающие на поверхности электродов при повышенных положительных потенциалах приводят к образованию оксидов на этих электродах.

Оксидные пленки типа $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$; $\varphi^0 = 0,665 \text{ В}$, обладают невысокой ионной и хорошей электронной проводимостью. Потенциал, при котором наступает пассивное состояние, зависит от свойств металла и электролита. Так, Ni, Fe, стали пассивируются быстро и глубоко в растворах щелочей и поэтому практически не растворяются в этих средах. Свинец быстро и глубоко пассивируется в сернокислых (нейтральных и кислотных) средах.

Электрод, покрытый пассивирующим слоем, не перестает взаимодействовать с электролитом. В системе металл-соединение-электролит непрерывно протекают реакции взаимодействия, в результате которых металл разрушается, а образующиеся на его поверхности соединения переходят в раствор. Вследствие этого металлические аноды все равно растворяются, а в электролите и в катодном металле обнаруживается определенное количество анодного металла. Легирующие добавки к анодному металлу снижают его растворимость (для свинцового анода таковыми являются Sb или Ag; железные аноды заменяют менее растворимыми стальными).

3. Амальгамная металлургия – электролиз с применением жидких электродов.

Амальгамная металлургия (АМ) – процессы электрохимического рафинирования и электроэкстракции с применением жидких электродов из ртути или её сплавов. АМ можно рассматривать и как разновидность электроцементации – выделение металлов из растворов с помощью амальгам, например, амальгамы Zn или амальгамы Na. Для выделения Ga из щелочных алюминатных растворов используют раствор Al в жидком галлии (галлама). **Механизм процессов электрохимического рафинирования и электроэкстракции с применением жидких электродов из ртути или её сплавов** сходен с механизмом процессов, протекающих на твердых электродах. *Особенностями ртутного электрода является высокое перенапряжение водорода на нем*

($\eta_{\text{H}_2}^{\text{Hg}} = 1,41 + 0,114 \lg i$) и высокая деполяризация вследствие образования сплава металла с Hg. Оба эти обстоятельства позволяют выделять из водных растворов даже такой электроотрицательный металл, как натрий.

Амальгама какого-либо металла, находясь в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла, образует электрод $\text{Me}^{z+}/\text{Me}, \text{Hg}$, потенциал которого определяется реакцией $\text{Hg}/\text{Me}^{z+} + \bar{z}\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}, \text{Hg}$. Таким образом, *ртуть в потенциалопределяющей реакции не участвует*. Потенциал амальгамного электрода зависит только от активности ионов соответствующего металла в растворе и активности его в амальгаме. *По достижении амальгамой насыщенного состояния её потенциал уже не зависит от дальнейшего увеличения концентрации металла.* Это **свойство амальгам сохранять более электроотрицательный потенциал металла, растворенного в ртути**, используется в амальгамной гидроэлектрометаллургии для проведения реакций фазового обмена (цементации) между электроотрицательным металлом амальгамы и ионами более электроположительного металла в растворе: $\text{ZnHg} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{CdHg} + \text{Zn}^{2+}$.

Два диффузионных процесса – замедленное передвижение атомов металла в амальгаме и частиц-адентов из глубины раствора к поверхности амальгамного электрода – обуславливают в ряде случаев довольно *быстрое достижение предельного тока растворения*. Величина его прямо пропорциональна концентрации металла в амальгаме. Достижение предельных токов растворения металлов при характерных для них потенциалах, особенно для амальгамы с малым содержанием металлов-примесей, позволяет фракционно растворять полиметаллический амальгамный анод, содержащий несколько металлов, и этим путем их разделять.

Общие выводы.

В гидроэлектрометаллургических процессах вне зависимости от конкретных методов извлечения металлов большое значение имеют **определенные особенности**.

Первая: состав электролита. Несмотря на меньшую электропроводность, в практике чаще применяются сульфатные, а не хлоридные электролиты. Дело в том, что выделение на аноде токсичного хлора связано с необходимостью герметизации ванны и осложняет процесс. При электрорафинировании хлориды вводят в качестве добавки для активирования анодов. Нитратные растворы применяют только для рафинирования, т. к. затруднителен подбор анодов в агрессивной кислородной среде.

Вторая – экономическая плотность тока, которая в ряде случаев может оказаться меньше технологической, но и менее затратной.

Третья – температура процесса не всегда оптимально высокая, т. к. при этом сокращается коррозионная стойкость оборудования и портится состояние осадка.

Четвертая – электроды. Катоды, применяемые в гидроэлектрометаллургии, подразделяют на **катоды-матрицы**, с которых снимают наращиваемый металл слоями определенной толщины, и **катоды-основы**, которые вместе с наращиваемым металлом поступают на переплавку или прямо к потребителю. **Катоды – матрицы** должны быть долговечными, химически стойкими, металл с них должен легко сниматься, а поэтому их изготавливают из алюминия, титана или нержавеющей стали. Наоборот, **катоды-основы** находятся в электролите много суток, работают при низких плотностях тока, а поэтому должны быть пластичными, без дефектов, трещин, шишек.

Корпуса ванн изготавливают из железобетона, пластмасс, стали, дерева.

При изучении темы 16 «ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА» необходимо создать определенный план построения информации, касающейся конкретных технологий производства отдельных металлов (назначение металла, сырье, методы получения, механизмы процессов, их эффективность, перспективы модернизации), в частности, металлов группы железа, и найти различия в этих технологиях.

1. Производство никеля.

Никель – важнейший металл для производства нержавеющей и высокопрочных сталей, жароупорных сплавов, его широко используют для защитно-декоративных покрытий, в производстве аккумуляторов, в радио- и электротехнической промышленности.

В природе никель встречается в сульфидных медно-никелевых или в никелевых окисленных рудах. **Технологии переработки никелевых руд** давно известны и определяются химическим составом самого сырья.

1). **Сульфидные руды**, содержащие, кроме Ni и Cu, еще Co, Fe и металлы Pt-группы, вначале обогащают **флотацией**, затем концентрат подвергают **плавке** в электрических печах и получают **медно-никелевый штейн** (в него переходят и металлы группы платины, и большая часть железа и кобальта) и отвальный шлак. **Штейн** продувают воздухом в конвертере, при этом железо окисляется и переходит в конвертерный шлак, а часть серы удаляется в виде отходящих газов: $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + 4\text{SO}_2 \uparrow$.

Конвертирование ведут до получения **медно-никелевого файништейна**, состоящего преимущественно из сплава $\text{CuS} - \text{NiS}$. Здесь же остаются платиновая группа металлов и кобальт.

Файништейн обрабатывают флотацией, и **разделяют** таким образом сульфиды меди (оседают) и никеля. **Никелевый концентрат** подвергают окислительному обжигу в печах «кипящего слоя», где проходит реакция: $2\text{NiS} + 3\text{O}_2 = 2\text{NiO} \downarrow + 2\text{SO}_2 \uparrow$. Получающийся **огарок** затем плавят с восстановителем (**коксом**) в отражательных или электрических печах: $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$. В результате образуется «**черновой никель**». Его разливают на аноды, содержащие 88–95 % Ni; 1,5–6,0 % Cu; 0,5–2,5 % Fe; 0,5–2,0 % Co; 0,5–2,0 % S; немного Si, C и других примесей. Следующий этап – **электрорафинирование**.

2). **Окисленные никелевые руды** либо плавят с восстановителем (**коксом**) в шахтных или электрических печах на **ферроникель** (сплав Fe-Ni): $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Ni}_2\text{O}_3 + 17\text{C} = 6(\text{Fe} - \text{Ni}) + 17\text{CO}$, либо, добавляя сульфидизатор (гипс, пирит), ведут плавку на **никелевый штейн** (состоит из сплава сульфидов $\text{NiS} - \text{FeS}$ с примесью CoS): $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{FeS}_2 + 2\text{C} = 4\text{FeS} + 2\text{CO}_2$; $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{FeS}_2 + 3\text{C} = 2(\text{NiS} - \text{FeS}) + 3\text{CO}$.

Штейн продувают в конвертерах воздухом, окисляя железо и часть серы, и получают **никелевый файништейн**, состоящий в основном из Ni_2S_3 : $4(\text{NiS} - \text{FeS}) + 5\text{O}_2 = 2\text{Ni}_2\text{S}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$. После охлаждения и измельчения его **обжигают в печах «кипящего слоя»** до NiO: $\text{Ni}_2\text{S}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{NiO} + 3\text{SO}_2$, затем **плавят с коксом**, восстанавливая до металлического никеля: $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$.

Из этого сырья отливают **аноды** и направляют на **электролитическое рафинирование**. В этих анодах, по сравнению с продуктами переработки сульфидных руд, более низкое содержание меди, не более 0,5–1,0 %, и отсутствуют драгоценные металлы.

3). Электрорафинирование.

Катодный процесс. При стандартном потенциале никеля $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}$ ток обмена его очень мал и, следовательно, разряд ионов по реакции $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}^0$ сопровождается **большой поляризацией** ($\eta_{\text{ак}} \approx -0,25 \text{ В}$). Разряд же ионов водорода на никеле $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ происходит с **небольшим перенапряжением**. Например, при $\text{pH} = 3$ потенциал восстановления водорода $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,16 \text{ В}$. Для обеспечения совместного разряда ионов никеля и водорода и увеличения выхода по току никеля **необходимо повысить катодный потенциал Ni и плотность тока**. Существенное влияние на совместное выделение Ni и H_2 оказывает температурный фактор. С

ростом температуры (в интервале $70 \div 90$ °C) поляризация разряда ионов никеля снижается больше, чем поляризация разряда ионов водорода и выход Ni по току возрастает.

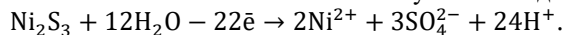
Выход по току зависит также от состава электролита. Чем выше концентрация электролита, тем при более положительном потенциале начинается восстановление Ni^{2+} , снижается поляризация электрода и повышается выход по току. В присутствии сульфат-анионов SO_4^{2-} выход по току ниже, чем в присутствии хлоридных Cl^- , поэтому в электролит вводятся добавки хлорида никеля.

Выход по току Ni зависит и от pH раствора, увеличиваясь с его увеличением. Предельный интервал pH = $1,5 \div 4,0$. Пределом понижения кислотности является значение pH, при котором начинается образование твердой фазы – гидроксида или основной соли никеля.

Из-за высокого отрицательного потенциала катодного осаждения никеля ($\varphi_{\text{разр}} = -0,47 \div -0,49$ В), большинство примесей металлов, содержащихся в электролите (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), осаждаются на катоде совместно с никелем. При этом анодное растворение никеля сопровождается также и ионизацией металлов-примесей, загрязняя электролит. Поэтому для достижения эффекта рафинирования процесс ведут только при разделении катодного и анодного пространства и применении катодных и анодных диафрагм для очистки электролита. Содержание всех примесей в осадке с повышением катодной плотности тока снижается обратно пропорционально корню квадратному из плотности тока.

Анодный процесс. Ввиду малого тока обмена ионизация никеля $\text{Ni} - 2\text{e} = \text{Ni}^{2+}$ сопровождается значительной поляризацией (на $0,3\text{--}0,5$ В). При этом никель легко пассивируется, в результате его растворение прекращается и на аноде начинает окисляться вода с выделением кислорода: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Быстрее всего пассивируются никелевые аноды не содержащие примесей или находящиеся в сульфатном электролите. Наличие же S, C, Cl^- , оксидов оказывает депассивирующее действие. Если удастся создать условия депассивации поверхности, то растворение при потенциале $\varphi_{\text{разл}} = 0,5$ В препятствует выделению кислорода, однако способствует ионизации металлов-примесей, содержащихся в аноде. Что же касается сульфидов и оксидов металлов Ni, Fe, Co, Cu, при их содержании в аноде не более 15–18 %, то в виду более электроположительного потенциала их окисления, они остаются при условиях электролиза в неизменном виде и переходят в шлам. В шлам переходят также металлы группы Pt, являясь значительно более электроположительными. Поэтому шлам является коллектором драгоценных металлов и подлежит отдельной переработке.

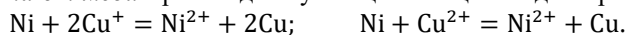
При содержании серы в аноде свыше 23–25 % (сульфидные аноды) происходит окисление сульфид-иона никеля по реакции: $\text{Ni}_2\text{S}_3 - 4\text{e} = 2\text{Ni}^{2+} + 3\text{S}$. Элементарная сера остаётся на аноде, образуя пористую, хорошо проводящую ток, корку серного шлама. Потенциал разряда при анодной плотности тока $170\text{--}230$ А/м² $\varphi_{\text{разр}} = 1,2 \div 1,5$ В. По мере увеличения толщины корки и возникновения концентрационной поляризации анодный потенциал постепенно возрастает и становится возможным более глубокое анодное окисление по схеме:



Этот процесс является вредным, т. к. приводит к снижению анодного выхода металла до 92–95 %.

Состав электролита и его очистка. Применяют смесь растворов двух солей – сульфата и хлорида никеля. Первая соль Ni_2SO_4 дешевле, однако её растворимость в воде и электропроводность ниже и выход по току меньше. Вторая соль NiCl_2 дороже, но её электропроводность значительно выше, растворимость в воде высокая, потери при электролизе незначительные. При работе на низких плотностях тока можно применять сульфатный электролит, но с добавлением для повышения электропроводности сульфата натрия, а для снятия пассивации анода – хлорида натрия. Таким образом, при плотностях тока $200\text{--}270$ А/м² электролит содержит (г/л): $150\text{--}200$ Ni_2SO_4 ($55\text{--}80$ Ni^{2+}); $40\text{--}80$ Na_2SO_4 ; $40\text{--}100$ NaCl ($25\text{--}60$ Cl^-); 15 H_3BO_3 .

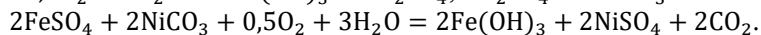
Очистку электролита от меди производят путем цементации меди порошком металлического никеля по схеме:



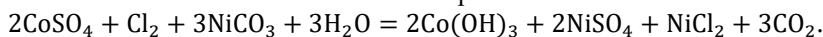
Процесс характеризуется большой анодной и малой катодной поляризацией. Эффективность процесса составляет 50–70 % извлечения меди из электролита. Часть порошка расходуется на нейтрализацию избыточной кислотности раствора: $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$.

Операцию очистки от меди проводят в цепи, состоящей из нескольких последовательно соединенных цементаторов с противоточным движением порошка и электролита. После операции очистки содержание меди в электролите снижается от $0,05\text{--}1,00$ г/л до $2\text{--}4$ мг/л.

Очистку электролита от железа и кобальта производят гидролитическим способом, осаждая эти примеси в виде гидратов и основных солей. Поскольку железо в электролите содержится в закисной форме, его перед осаждением переводят в форму Fe^{3+} . Окисление ведут кислородом воздуха, для нейтрализации образующейся кислоты и повышения pH до $3,5\text{--}4,0$ в пульпу вводят сухой карбонат никеля NiCO_3 . Процесс выражается уравнениями: $2\text{FeSO}_4 + 0,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$; $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NiCO}_3 = 2\text{NiSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;



Для окисления от кобальта требуется более сильный окислитель, чем кислород воздуха. Для этой цели используют газообразный хлор. Одновременно с Cl_2 в электролит подают пульпу NiCO_3 , для нейтрализации продуктов окисления и обеспечения оптимальной величины pH:



После очистки содержание металлов в электролите снижается, соответственно: Fe^{2+} от $0,2\text{--}0,7$ г/л до $5\text{--}10$ мг/л; Co^{2+} от $0,3\text{--}2,0$ г/л до $10\text{--}20$ мг/л.

Показатели электролитического рафинирования никеля.

А) На металлических анодах и катодах. Большинство заводов по производству Ni работают при плотности тока $i = 200 \div 270 \text{ А/м}^2$, силе тока $6000 \div 13000 \text{ А}$, напряжении разложения $U = 2 \div 4 \text{ В}$. Катодный выход по току составляет 95–98% и соответствует анодному выходу. Удельный расход электроэнергии на электролиз в зависимости от напряжения на электролизере $W=1800 \div 3500 \left(\frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{т}}\right)$ катодного никеля. Продолжительность растворения анодов составляет 20-30 суток, катоды наращиваются 3–10 суток, вес катодных осадков 30–70 кг, температура электролита 60 – 70 °С.

Б) На сульфидных анодах и металлических катодах. Производство ведут при плотности тока $i \sim 170 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$, напряжении $U = 3,5 \div 4,0 \text{ В}$. Анодный выход по току заметно ниже катодного и не превышает 95 %, удельный расход электроэнергии $W = 3200 \div 3800 \left(\frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{т}}\right)$ катодного никеля.

Как видим, в случае Б) расход электроэнергии выше. Но процесс этот имеет и ряд преимуществ:

- ликвидируются переделы обжига и восстановительной плавки, они заменены переплавкой никелевого концентрата на сульфидные аноды (значительно более дешевый передел);

- в качестве побочного продукта получают товарную серу и селен, обычно теряемые при обжиге файнштейна;

- катодный выход никеля по току выше;

- удешевляется переработка шлама на металлы группы платины.

4). Электроэкстракция никеля.

Используется для переработки отработанных электролитов электрорафинирования. Все процессы те же самые, но электроды – свинцовые (аноды) и никелевые катоды. При этом на катоде осаждается только никель, медь из электролита остается в растворе. Процесс следующий: $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2$.

Выход по току никеля составляет 91–96 %, расход электроэнергии – $4000\text{--}4300 \frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{т}}$ катодного никеля.

5). Никелирование.

Наиболее широкое применение в гальванотехнике получило электролитическое осаждение металлического никеля на подложку из любого металла или неметалла. Это объясняется ценными физико-химическими свойствами никелевого осадка: вследствие высокой склонности к пассивированию и образованию микропленки оксида на поверхности никель оказывается достаточно стойким против атмосферного воздуха, щелочей, растворов кислот. Чаще всего при никелировании поверхностей преследуются две цели: защита основного металла от коррозии и декоративная отделка. Поскольку никель электро-положительнее железа и его покрытие является катодным по отношению к железу и сталям, то он будет защищать основную поверхность только механически и только в отсутствие дефектов и пор в покрытии. Никелевые покрытия, полученные из растворов простых солей, имеют весьма тонкую структуру, что позволяет использовать их в качестве подложки для нанесения многослойных покрытий. Ввиду особенностей кристаллической структуры осадок Ni может быть доведен до зеркального блеска, что широко используется в декоративных целях.

Существующие электролиты никелирования можно разделить на электролиты общего назначения, специальные электролиты, электролиты блестящего никелирования и электролиты для осаждения черного никеля.

Электролиты общего назначения служат для получения матовых, светлых и легко полирующихся никелевых покрытий. В их состав входят: никель (II) сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в качестве основной соли, натрий сульфат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или магний сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве электропроводящей соли, борная кислота H_3BO_3 , вводимая для поддержания постоянной кислотности (буферный раствор), и галоидные (хлорид или фторид) соединения натрия или калия для улучшения растворимости анодов.

Концентрация главной соли в этих электролитах определяет, до известной степени, устанавливаемый для них режим никелирования. Составы и режимы работы электролитов общего назначения приведены в таблице 4.16.1. Для этих электролитов необходимо применять фильтрование (хотя бы периодическое) и перемешивание (механическое или сжатым воздухом).

Таблица 4.16.1

Характеристика электролитов общего назначения

Состав электролита и режим работы	Размерность	Порядковый номер электролита			
		1	2	3	4
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	г/л	70	140	290	420
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-«-	40	50	—	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-»-	—	30	50	—
H_3BO_3	-»-	20	20	30	30
$\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-«-	5	5	5	—
$\text{NaF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-«-	—	—	3	3
Рабочая температура	°С	15–25	25–35	35–45	50–60
Плотность тока	А/дм ²	0,5–1,0	0,8–2,0	2,0–4,0	5,0–10,0
Кислотность	рН	5,6–5,8	5,0–5,5	3,0–5,0	1,9–3,5
Выход по току	%	95	90–95	90	85–90

Для скоростного покрытия деталей слоем никеля до 0,1 мм и выше наиболее целесообразно пользоваться специальным электролитом, для которого рекомендуется следующий состав и режим работы:

никель сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350–400 г/л
кислота борная H_3BO_3	30–40 г/л
рабочая температура	40–50 °С
плотность тока ДК; – без перемешивания	3–5 А/дм ²
– при перемешивании и непрерывном фильтровании	8–10 А/дм ²
кислотность pH	1,5–2
выход по току	75–80 %.

К достоинствам этого электролита следует отнести исключительную простоту состава, устойчивость pH и высокое качество никелевых покрытий. Недостатком его является пониженная рассеивающая способность, позволяющая применять его лишь для покрытия деталей простой конфигурации.

Стремление к снижению затрат на полирование и потери металлического никеля, достигающие при полировании 20 % от общего расхода никеля, привело к появлению и широкому распространению **электролитов блестящего никелирования**. Эти электролиты характеризуются введением в их состав в качестве блескообразователя *дисульфонафталиновых кислот*. В таблице 4.16.2 приводятся состав и режим работы двух электролитов, из которых первый пригоден для покрытия толщиной не выше 5–8 мкм, а второй – для слоя никеля в 15 мкм и более.

Таблица 4.16.2

Характеристика электролитов блестящего никелирования

Состав электролита и режим работы	Размерность	Порядковый номер электролита	
		1	2
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	г/л	140–160	210
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	–«–	120–140	–
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–«–	20–25	–
H_3BO_3	–«–	25–30	30
$\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–«–	3–5	–
$\text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–«–	–	3
$\text{KNaF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–«–	–	6
Кислота дисульфонафталиновая $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})_2$	–«–	2–3	3–5
Рабочая температура	Град. С	15–25	25–30
Плотность тока ДК	А/дм ²	0,3–0,4	2–4
Кислотность	pH	6,0–6,5	6,0–6,5
Выход по току	%	95	95
Перемешивание сжатым воздухом	–	Нет	Да

Блестящие никелевые покрытия, полученные из указанных электролитов, не всегда обладают равномерным блеском и часто требуют механического дополирования отдельных участков. Характерной особенностью их является повышенная твердость, связанная, по-видимому, со сложной структурой и включениями серы, а также повышенная хрупкость и склонность к отслаиванию.

Для получения защитно-декоративных покрытий черного цвета с сохранением металлического блеска применяют **электролиты черного никелирования**. Они характеризуются введением цинковых солей в качестве цветообразователя, считающихся вредными примесями в обычных никелевых электролитах. При осаждении черного никеля непосредственно на сталь, прочность сцепления, пластичность и антикоррозионные свойства покрытия являются весьма низкими. Поэтому при осаждении черного никеля рекомендуется применять подслои меди или обычного матового никеля, а толщину покрытия черным никелем ограничивать величиной около 0,5 мкм. Из числа имеющихся составов ниже приведен состав электролита со слабой концентрацией солей и малой плотностью тока, однако обеспечивающий выход по току никеля более 90 % (табл. 4.16.3).

Таблица 4.16.3

Электролит для черного блестящего никелирования

Состав электролита и режим работы	Размерность	Параметры электролита
Никеля-аммония сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	г/л	60
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–«–	7,5
NaCNS или NH_4CNS	–«–	15,0
Рабочая температура	Град. С	19–20
Плотность тока ДК	А/дм ²	0,1
Кислотность раствора	pH	5,2–5,5
Анод Ni или графитовый	–	–

Вследствие большой катодной поляризации разряда металлов группы железа и незначительного перенапряжения водорода процесс электро-осаждения никеля, как и Co и Fe, весьма чувствителен даже к небольшим изменениям кислотности. Сильнокислотная среда и даже растворы близкие к нейтральным очень сильно влияют на качество никелевого покрытия, на выход по току, на прочность сцепления покрытия с основой. Для работы на *максимально высоких плотностях тока* (до 6 А/дм²) процесс ведут при температуре не ниже 55 °С и pH = 2. *Присутствие буферов* в никелевых электролитах является *обязательным*. Уже многие десятилетия первенство в этом виде добавок занимает раствор борной кислоты.

В последние годы в *промышленных масштабах никелирование* ведут из фторборатных электролитов. Они имеют *большие преимущества* по сравнению с сульфатными и хлоридными. *Фторборатные электролиты* позволяют применять плотности тока в 2–5 раз более высокие, чем в других электролитах, имеют лучшую электропроводность и буферные свойства. Покрытия, полученные из фторборатных электролитов, обладают *повышенной твердостью и специфичными магнитными свойствами*. Основные *преимущества* фторборатных электролитов – высокая производительность, устойчивость и простота состава. Фторборатные электролиты состояются на основе никеля фторбората Ni(BF₄)₂, с небольшими количествами свободной борфтористоводородной HBF₄ и борной H₃BO₃ кислот. Они обладают хорошими буферными свойствами и большей устойчивостью по сравнению с некоторыми сульфатными электролитами никелирования. *Выход по току* в этих электролитах достигает 100 %. Они позволяют вести осаждение при высоких (до 20 А/дм²) плотностях тока. Фторборатные электролиты в настоящее время дороже сернокислотных, поэтому применение их целесообразно там, где требуется ускорить процесс осаждения металла, при получении толстых и пластичных осадков в гальванопластике, при покрытии проволоки, лент, восстановлении изношенных деталей, при электролитическом способе изготовления ленты, трубок и биметалла.

Анодные процессы и никелевые аноды. Никель, как известно, проявляет большую склонность к пассивации, особенно при анодном растворении. При пассивации анодов в электролите быстро растет концентрация Н⁺ и уменьшается концентрация металла, что приводит к уменьшению его выхода по току и ухудшению качества покрытия. Пассивирование никеля можно свести к минимуму значительным *увеличением анодной поверхности* – уменьшением анодной плотности тока. Более радикальное средство – применение активирующих агентов, которые способствовали бы нормальному растворению анода и при этом не уменьшали бы выход металла по току, не ухудшали качество осадка. Такими свойствами обладают хлориды основного металла.

II. Производство кобальта.

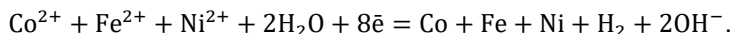
Кобальт используют для производства сверхтвердых быстрорежущих и магнитных сплавов. В природе кобальт встречается преимущественно в *полиметаллических рудах* (медно-кобальтовых, мышьяково-кобальтовых, никелевых, медно-никелевых). Переработку сырья осуществляют различными металлургическими способами. Цель любого из них – получить *обогащенный кобальтсодержащий продукт*. А уже для *извлечения металла* из этого продукта его сначала подвергают *растворению в сульфатных или хлоридных растворах или в воде*. Реже применяют *анодное растворение*. И уже из *очищенного раствора кобальт извлекается либо в виде гидроксида, либо электролитически в виде чистого металла*. В редких случаях электролитический способ применяется для получения гидроксида кобальта.

• **Анодное растворение кобальтового промежуточного продукта.** Электролитическое растворение применяют для перевода в жидкое состояние кобальта, содержащегося в металлических или сульфидных кобальтсодержащих продуктах-сплавах. Основными компонентами таких сплавов кроме Co (6–7 %) являются Анодное растворение производят в подогретом растворе H₂SO₄ с начальной концентрацией около 100 г/л Fe (~60 %), Ni (30 %), Cu (6 %) при плотности тока до 400 А/м². В процессе электролиза на катоде в основном выделяется H₂ и кислотность электролита постепенно уменьшается. Co, Ni, Fe из-за большой катодной поляризации полностью остаются в электролите, если кислотность не снижается менее 20–30 г/л. При этом Cu, растворившаяся на аноде, *полностью осаждается на катоде*, поэтому электролиты после анодного растворения почти не содержат меди. Конечный раствор содержит 7–8 г/л Co²⁺; 50–70 г/л Fe²⁺; ~30 г/л Ni²⁺. Напряжение на электролизере 3,0–3,5 В.

Процесс электролитического растворения осложняется, если сплав содержит большое количество серы. В этом случае в кислотном растворе происходит выделение сероводорода H₂S по реакции (на примере сульфида никеля): Ni₂S₃ + 6H⁺ + 2ē = 2Ni²⁺ + 3H₂S. Чтобы избежать подобного явления, в электролит вводят NaCl. При этом сера на аноде переходит в шлам по реакции (на примере сульфида железа): FeS₂ – 2ē = 2S ↓ + Fe²⁺, а все анодно растворяющиеся металлы сразу же связываются в труднорастворимые гидроксиды («зеленые гидраты»): Fe²⁺ + 2H₂O = Fe(OH)₂ + 2H⁺. Свободные ионы металлов в растворе практически отсутствуют, поэтому на катоде в основном выделяется водород: 2H⁺ + 2ē = H₂. Суммарный катодно-анодный процесс можно представить в следующем виде: FeS₂ + 2H₂O = 2S ↓_A + H₂ ↑_K + Fe(OH)₂ в прианодном пространстве,
Ni₂S₃ + 6H₂O = 3S ↓_A + 2H₂ ↑_K + 2Ni(OH)₂ в прианодном пространстве,
Co₂S₃ + 6H₂O = 3S ↓_A + 2H₂ ↑_K + 2Co(OH)₂ в прианодном пространстве,
CuS = S ↓_A + Cu ↓_K.

«Зеленые гидраты» ортфильтровывают и затем растворяют в H₂SO₄. При этом очистки от меди не проводят. **Электролиз** после очистки ведут при pH = 6,0–6,3 на стальных катодах и анодах из сплава свинца с сурьмой. Плотность тока 180–500 А/м² при температуре 50–60 °С, выход по току 80 %. Содержание кобальта в катодном осадке 93,0–99,9 %.

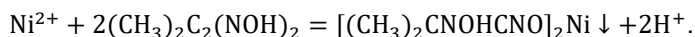
• *Электролитическое получение металлического кобальта.* Применяется как для непосредственного выделения кобальта из раствора (**электроэкстракция**), так и для электролитического рафинирования загрязненного кобальта, полученного огневыми способами. *Катодное выделение кобальта сопровождается значительной поляризацией*, сильнее выраженной при электролизе сульфатных электролитов. Большая поляризация делает возможным совместное выделение на катоде кобальта и водорода, а также никеля и железа:



Для снижения скорости выделения водорода электролиз ведут из возможно менее кислотных электролитов ($\text{pH} = 3,5 \div 4,5$). Для получения *чистого катодного кобальта* электролит должен быть предварительно очищен от электроположительных примесей. Следует при этом учесть следующее. *Никель из-за равного с кобальтом равновесного потенциала, но большей поляризации, осаждается на катоде медленнее кобальта.* Поэтому соотношение $\text{Co} \div \text{Ni}$ в катодном осадке выше, чем в электролите, причем, с повышением концентрации Co^{2+} она увеличивается. Вместе с тем, для получения сверх чистого Co требуется полная очистка электролита от Ni^{2+} .

Железо, имеющее значительно более отрицательный стандартный потенциал по отношению к кобальту, и обладающее также значительной катодной поляризацией, в меньшей степени загрязняет осадок, чем никель (особенно при высоких температурах), тем не менее, и от него требуется тщательная очистка. Наиболее сложна *очистка от никеля*. Существует несколько способов:

а) *осаждение Ni диметилглиоксимом* с образованием диметилглиоксимата никеля по реакции:



Способ дорогой, реактив сложный, требуется точное выполнение регламента процесса осаждения;

б) *гидролитическая очистка* состоит в окислении Co^{2+} до Co^{3+} хлором или гипохлоритом натрия и осаждении из раствора гидроксида кобальта (III): $2\text{Co}^{2+} + 3\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{HCl}$. Проведя несколько раз процесс осаждения и растворения $\text{Co}(\text{OH})_3$, можно добиться совершенного разделения Co и Ni.

Очистку от железа производят также путем его окисления и осаждения в виде железа (III) гидроксида, но в качестве окислителя используют *воздух*, а *нейтрализацию раствора производят содой, молотым известняком или карбонатом кобальта*: $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{CoCO}_3 + 0,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{Co}^{2+} + 2\text{CO}_2$. Регулирование pH в интервале 3,9–4,4 является обязательным, чтобы не допустить осаждения гидроксокарбоната кобальта по реакции: $2\text{CoCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CoOH})_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$. При осаждении железа в присутствии карбонатов в осадок выпадает также значительная часть *меди и свинца*.

В последнее время широко применяется очистка кобальтового электролита жирными кислотами – монокарбоновыми кислотами алифатического ряда $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{COOH}$ с числом углеродных атомов $\text{C}_7 - \text{C}_9$ или $\text{C}_{11} - \text{C}_{13}$. При этом по величине произведения растворимости солей с жирными кислотами металлы располагаются в следующий ряд: $\text{Fe}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$.

Таким образом, путем проведения обменной реакции все примеси, стоящие в этом ряду левее кобальта, могут быть удалены из кобальтового электролита по реакции: $3\text{CoR}_2 + 2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{CoCl}_2 + 2\text{FeR}_3$.

Экстракция жирными кислотами позволяет получить весьма высокую степень очистки электролита практически до аналитических следов.

• *Электроосаждение кобальта и его сплавов.* Значения стандартных потенциалов Co и Ni достаточно близки, а катодная поляризация кобальта выражена слабее, чем никеля. По этой причине Co, *присутствующий в электролите, выделяется на катоде предпочтительнее Ni*, в тем большей степени, чем ниже плотность тока, выше температура и интенсивнее перемешивание. В сульфатном электролите, содержащем равные массовые доли Co и Ni, катодный осадок содержит до 99 % Co. Для электро-осаждения кобальта применяют те же электролиты, что и для никелирования: сульфатные, хлоридные, фторборатные и сульфаматные. Покрытия из сплавов кобальта распространены шире, чем чистый кобальт, что объясняется не только техническими характеристиками, но и экономической эффективностью. Например, CoSO_4 и особенно двойная соль $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, более растворимы, чем соответствующие соли никеля. По этой причине из названных электролитов кобальт выделяется со 100%-м выходом по току (для Ni $B_T \leq 95\%$).

Электрохимическое **кобальтирование** заключается в осаждении кобальта (преимущественно из кислотного раствора кобальта (II) сульфата или двойной соли кобальт-аммония сульфата) *на катоде, аноды – из чистого металлического кобальта*. К раствору добавляют соли щелочных металлов – для повышения электропроводности, хлориды – для активирования анодов и борную кислоту – в качестве буферного соединения, поддерживающего постоянное значение pH. Примерный состав электролита (г/л): $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 500$; NaCl – 15; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 45$; pH ~ 5. Температура электролита 20–45 °C. Плотность тока на катоде 2–10 А/дм². Выход кобальта по току при плотности тока до 4 А/дм² составляет 100 %, при более высокой плотности тока выход по току кобальта снижается.

Кобальт-вольфрамовые сплавы (до 60 % W) и *кобальт-молибденовые сплавы* (до 35 % Mo) представляют интерес и с точки зрения теории их осаждения из комплексных (тарtratных или цитратных) электролитов, т. к. электролиз ведут в слабоосновной или основной среде при выходе по току 35–45 %. Например, из электролитов, приведенных в таблице 4.16.4.

Таблица 4.16.4

Характеристика электролитов для получения сплавов Co-W и Co-Mo		
№ п/п	Составы электролитов, их концентрация (г/л)	
	Co-W	Co-Mo
1.	CoCl ₂ · 6H ₂ O – 100	CoSO ₄ · 7H ₂ O – 85
2.	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O – 45	Na ₂ MoO ₄ – 48
3.	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O – 400	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 5H ₂ O – 100
4.	NH ₄ Cl – 50	–
5.	NH ₄ OH – до pH 8,5-8,7	NH ₄ OH – до pH 10,5
6.	Температура, °C – 82–90	Температура, °C – 25
7.	Катодная плотность тока, А/дм ² 2,2–5,0	Катодная плотность тока, А/дм ² – 10
8.	Аноды – Co+30% W	Аноды – Co

При наличии в таких электролитах комплексообразователей получают плотные, без трещин сплавы-покрытия. В последние годы промышленное применение получил богатый кобальтом сплав с вольфрамом и фосфором Co-W-P, вольфрамом и молибденом Co-W-Mo, поскольку такие сплавы сохраняют свою твердость при высокой температуре. Покрытия на основе сплавов кобальта применяют сегодня в производстве элементов памяти ЭВМ. Сплавы Co-W-Mo получают с выходом по току 30–50 %, что считается достаточно высоким показателем.

Выход по току в кобальтовых электролитах повышается с увеличением концентрации основной соли и с повышением pH. Как и в случае никелирования, буферное действие в отсутствие органических комплексообразователей оказывает присутствие борной кислоты.

Кобальт менее склонен к пассивации, чем никель, но он и хуже сопротивляется коррозии. Эта особенность проявляется при сопоставлении покрытий Ni-Cr и Co-Cr, в последнем под воздействием атмосферного воздуха, содержащего ионы Cl[–], выступают продукты коррозии кобальта.

III. Электролитическое производство железа.

Железо, получаемое *пирометаллургическим путем*, всегда содержит значительное количество *углерода* и др. примесей. При том, что чистый металл (99,95 % Fe) обладает высокой магнитной проницаемостью и большой пластичностью. Но получить такое железо *можно только электрохимическим способом*. При значении стандартного электродного потенциала $\varphi^0 = -0,44$ В железо обладает небольшим током обмена и *значительной электрохимической поляризацией при восстановлении и окислении*. Вместе с тем, *перенапряжение выделения H₂ на железе сравнительно невелико*, поэтому катодному осаждению железа сопутствует выделение водорода.

Для снижения поляризации при осаждении Fe и сдвига равновесного потенциала в более положительную область, *используют высокие концентрации ионов в растворе*.

Влияние температуры. При низких температурах (20–25 °C) скорость разряда H⁺ превышает скорость разряда Fe²⁺, поэтому электролиз ведут при $t = 85 \div 100$ °C и высоких плотностях тока 500–1000 А/м².

Влияние кислотности среды. При очень высокой концентрации катионов H⁺ выход металла по току резко падает, но в нейтральных и близких к нейтральным средах он тоже падает в связи с выпадением Fe(OH)₂ и его основных солей. Оптимальным является значение pH = 2 ÷ 4. При этом частичное выделение водорода на катоде неизбежно. На катодный выход железа по току заметное влияние оказывает процесс восстановления Fe³⁺ в Fe²⁺.

Состав электролита: чаще применяют более растворимый железа (II) хлорид чем сульфат. Кроме того, железо, осажденное из FeSO₄, является более хрупким. Концентрация основного компонента электролита FeCl₂ составляет 500 ÷ 1000 г/л. Для повышения электропроводности в FeCl₂ вводят добавки HCl, NaCl, NH₄Cl, Na₂SO₄.

Электролитическое железо можно получать с растворимыми (электроаффинирование) и нерастворимыми (электроэкстракция) анодами. Преимущественное распространение получил электролиз первого типа. Анодом при этом служит мягкая мартеновская сталь, железо армко и другие материалы, по возможности, содержащие наименьшее количество примесей. Для получения высококачественного катодного железа электролит не должен содержать более электроположительных металлов, чем Fe (Ni, Cu и др.). При этом большая анодная поляризация растворимых железных анодов создает условия для растворения этих электроположительных металлов, поэтому их не должно содержаться в анодах. В этом отношении электролиз солей железа подобен электролитическому рафинированию никеля.

Вместе с тем, большая поляризация железа создает условия для соосаждения с ним металлов более электроотрицательных (Zn, Cr, Mn), что широко используется для получения легированных сплавов Fe – Zn, Fe – Cr, Fe – Mn. Основной недостаток получения электролитического железа экстракцией (на свинцовых анодах) – очень высокий расход электроэнергии (в 5–10 раз выше, чем при электроаффинировании).

Электролиз ведут при напряжении 0,5 ÷ 1,0 В (для растворимых анодов) и 4,5 ÷ 5,5 В для нерастворимых; удельный расход электроэнергии в первом случае $350 \div 800 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{т}}$, во втором – $4000\text{--}8000 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{т}}$. Выход железа по току составляет 95–98 % на аноде и 75–90 % на катоде.

При изучении темы 17 «ЭЛЕКТРОАФФИНИРОВАНИЕ. ЭЛЕКТРОЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА И ХРОМА» следует обратить внимание на промышленное получение металлов цинка и хрома различными электрохимическими способами.

I. Производство цинка.

Около 40 % производимого цинка используют для цинкования железа, определенное количество – в гидрометаллургии для цементации и при производстве гальванических элементов. Сплавы цинка (главным образом с медью – латуни) обладают ценными свойствами и широко применяются в различных отраслях промышленности. Гальванический цинк защищает стальные изделия от коррозии (анодное покрытие), поскольку его стандартный электрохимический потенциал ($-0,76$ В) значительно меньше потенциала железа и его сплавов с другими металлами. Срок службы цинковых покрытий зависит от условий эксплуатации поверхностей и толщины покрытия. Установлено, что в условиях влажного мягкого климата скорость коррозии составляет $1,0\text{--}1,5$ мкм/год, а в условиях мегаполиса достигает $6\text{--}8$ мкм/год. Электролитическое цинкование широко применяют в разных отраслях машиностроения для покрытия крепежных деталей, стержней, проволоки, ленты, стальных листов.

В природе цинк встречается преимущественно в виде сульфидов, образуя минералы сфалерит и вюрцит (ZnS), марматит ($\text{ZnS} \cdot \text{FeS}$). Самостоятельных цинковых руд не существует. Минералы цинка практически всегда сопровождают минералы свинца или меди. Содержание цинка в полиметаллических рудах колеблется в пределах $0,15\text{--}15$ %. Обогащение полиметаллических руд производят способом флотации, обогащенные концентраты содержат не менее 40 % цинка в виде сульфида, а также сульфиды и оксиды свинца, железа, меди, кадмия и некоторых благородных металлов.

Почти половину производимого цинка получают *пирометаллургическим способом*, остальное количество – гидрометаллургическим (*электроэкстракцией*).

Регламент гидрометаллургического производства цинка следующий:

1-й процесс – *пирометаллургический обжиг* рудного концентрата (образуются ZnS и оксиды Fe, Pb, Cd, Cu, Al, As, Sb, Co);

2-й процесс – *химическое выщелачивание* продуктов обжига: в осадок переходят основные соли и гидроксиды Al, Fe, Pb, As, Sb; в инфильтрат переходят катионы Zn, Cu, Cd, Co, Ge;

3-й процесс – *химическая цементация* Zn-вой пылью (избыток), полученный восстановлением осадок Cu – Cd-кека отделяют;

4-й процесс – реакция *химического обмена* с солью Шлиппе для удаления Co;

5-й процесс – гидроэлектрометаллургический электроэкстракцией, электрорафинированием, гальваническим осаждением.

Остановимся на этих процессах подробнее.

1. **Обжиг концентратов сульфидных цинковых руд** ведут при такой температуре ($850\text{--}900$ °C), чтобы основным продуктом был сульфид цинка ZnS , а его сульфат ZnSO_4 образовывался бы в малых количествах. Сульфиды сопровождающих металлов (Pb, Fe, Cd, Cu, Al, As, Sb, Cd, Co и др. Me) при этом превращаются в оксиды. Нежелательным среди них является феррит ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), для предотвращения его образования обжиг ведут в потоке без постоянного контакта руды с продуктами реакции).

2. **Выщелачивание продуктов обжига** протекает в течение нескольких дней при температуре до 80 °C в неконцентрированных растворах серной кислоты ($100\text{--}200$ г/л). При этом происходит гидролиз солей алюминия, железа, свинца с образованием гидроксидов, частично выпадают мышьяк и сурьма в виде нерастворимых основных солей, а также кремний в виде H_2SiO_3 . В растворе остаются растворимые соли цинка, меди, кадмия, кобальта. Растворы отстаивают и фильтруют. Осадок – кек составляет около 30 % массы огарка.

3. Из полученного электролита ионы меди и кадмия удаляют **цементацией цинковой пылью** (избыток) с получением Cu – Cd-кека. Известно, что возможность вытеснения из раствора какого-либо металла другим (сущность цементации) определяется положением их в ряду электродных потенциалов металлов (В), находящихся в цинковом растворе перед цементацией. В таблице 4.17.1 приведены стандартные электродные потенциалы некоторых металлов (В), присутствующих в полиметаллических рудах.

Таблица 4.17.1

Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов

Металл	$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$, В	Металл	$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$, В
Цинк	$-0,76$	Никель	$-0,22$
Кадмий	$-0,40$	Германий	$-0,13$
Железо	$-0,44$	Олово	$-0,10$
Таллий	$-0,34$	Сурьма	$+0,25$
Индий	$-0,33$	Мышьяк	$+0,30$
Кобальт	$-0,29$	Медь	$+0,34$

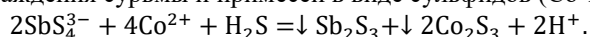
Процесс цементации примесей цинковой пылью можно представить в виде следующей окислительно-восстановительной реакции: $\text{Zn} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me} + \text{Zn}^{2+}$. Очистка раствора от меди, кадмия, кобальта, никеля, сурьмы и мышьяка может протекать по такому механизму. Почему же тогда в промышленном масштабе *цементацией отделяют только медь и кадмий*? Дело в том, что при одновременном присутствии в растворе всех перечисленных выше примесей и ограниченном количестве вводимой в него цинковой пыли в первую очередь будет цементироваться медь. Объясняется это не только тем, что в указанном ряду медь имеет наиболее положительный потенциал, но и тем, что высаживаемый из раствора кадмий также будет цементировать медь.

Этим свойством металлов пользуются для организации очистки в несколько стадий и отдельной цементации меди, кадмия и других металлов.

Для обеспечения глубокой очистки растворов от примесей, т. е. более полного удаления их, требуется определенный избыток цинковой пыли против теоретически необходимого. Этот избыток нужен также и для того, чтобы предотвратить обратный переход некоторых примесей в раствор из осадка (кадмия и др.). Обычно фактический расход цинковой пыли в 2–3 раза превышает теоретически необходимый и тем выше, чем чище должен быть нейтральный электролит. Однако, многочисленными исследованиями и заводской практикой также установлено, что с повышением концентрации цинка в растворе очистка от примесей цинковой пылью замедляется. Повышение температуры растворов ускоряет их очистку. Высокая температура (80–90 °С) особенно необходима тогда, когда требуется очистить раствор и от кобальта, никеля, мышьяка и сурьмы. Вместе с тем, *повышение температуры приводит к окислению кадмия и обратному переходу его в раствор*. Поэтому для каждой стадии очистки в зависимости от характера примесей выбирают свою оптимальную температуру.

Поскольку цементация цинковой пылью – процесс восстановительный, то наличие в растворе окислителей отрицательно сказывается на качестве очистки. К окислителям относятся в первую очередь кислород воздуха, а также ионы металлов высшей валентности, например, трехвалентного железа, которые также способствуют обратному переходу в раствор осаждаемых примесей. Для полноты очистки требуется довольно длительный контакт цинковой пыли с очищенным раствором. Это достигается путем перемешивания раствора с пылью в течение иногда нескольких часов. Однако *чрезмерно большая продолжительность перемешивания способствует окислению и растворению вытесненных из раствора примесей кислородом воздуха*. В связи с этим научная и инженерная мысль постоянно направлена на изыскание способов и аппаратов, интенсифицирующих очистку растворов цинковой пылью и в то же время уменьшающих поступление кислорода воздуха в сферу реакций.

4. Для активации реакций цементации кобальта, никеля, германия и других примесей после отделения Cu–Cd-кека из электролита удаляют ионы кобальта с помощью *ксантогената* или *ортосульфогермания* (соль Шлиппе). В зарубежной практике наиболее распространена так называемая медно-мышьяковая очистка от примесей цинковой пылью, при которой в качестве добавок используют медный купорос и мышьяка (III) оксид As_2O_3 . В Советском Союзе триоксид мышьяка не применяли ввиду его высокой токсичности. Вместо него на всех заводах использовали и используют до настоящего времени в странах СНГ соединения сурьмы – ортосульфогерманий натрия (соль Шлиппе $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$). При этом протекает окислительно-восстановительная реакция соосаждения сурьмы и примесей в виде сульфидов (Со-кек):



В последнее время и на зарубежных предприятиях (в Бельгии, Голландии, Канаде и других странах) также стали переходить на очистку никелевых инфильтратов соединениями сурьмы. Однако *при периодическом (многоэтапном) способе очистки* удовлетворительные результаты получаются *при расходе цинковой пыли, достигающем иногда трехкратного избытка*. К другим недостаткам периодического процесса относятся *большое число операций, высокая трудоемкость, непостоянство технологического режима*.

В мировой практике гидрометаллургии цинка применяются самые различные способы и схемы очистки цинковых растворов цинковой пылью. Наибольшее распространение получил *непрерывный способ очистки* с последовательным применением порций цинковой пыли и соединений сурьмы. *Непрерывный способ позволяет значительно интенсифицировать процесс очистки, сократить расход цинковой пыли, улучшить качество Zn-электролита, медно-кадмиевого и кобальт-сурьмяного продуктов, снизить трудоемкость за счет автоматизации контроля и управления технологическим режимом. Высокая производительность и эффективность непрерывного способа очистки* явились причиной полного перехода на этот процесс всех российских цинковых заводов и широкого распространения этого метода за рубежом.

5. После отделения кобальтового кека очищенный электролит подается на:

- 1) электроэкстракцию,
- 2) электрорафинирование или
- 3) гальваническое осаждение.

5.1. В состав электролита для *электроэкстракции* входят основные компоненты – сульфат цинка (50 г/л в пересчете на Zn^{2+}) и серная кислота (100 г/л). Для повышения перенапряжения восстановления водорода сюда же вводят некоторые ПАВ – клей, мыльный корень. Для получения высокого выхода цинка по току скорость разряда H^+ должна быть уменьшена. Это достигается увеличением плотности тока, понижением температуры электролиза (охлаждение) и более тщательной очисткой от примесей. В настоящее время электроэкстракцию для получения порошка цинка проводят при плотностях тока до 650 А/м², pH = 5,5, температуре 20 – 35 °С (в ваннах-холодильниках). Аноды изготавливаются из сплава свинца с 1 %-м серебром Ag, если же используются хлоридные электролиты, то применяются аноды из графита. Катодные матрицы изготавливают из алюминия. Цинк снимают с них 1 раз в сутки. Выход по току достигает 90 %, напряжение на клеммах 3–4 В, диафрагма не применяется.

5.2. Электролитическое получение химически чистого цинка (*электрорафинирование*) осуществляют из щелочных цинканных электролитов, содержащих 0,05–0,1 моль/л Zn^{2+} , 3,0 моль/л NaOH, 0,05 г/л олеата натрия. Процесс ведут при температуре 20 °С, плотности катодного тока 1–1,5 кА/м², продолжительность непрерывного электролиза 60 мин. Катоды изготавливаются в виде цилиндрических стержней из титана, аноды – из цинка и нержавеющей стали.

5.3. Получение *гальванического цинкового покрытия* осуществляют *электролизом* из электролитов цинкования различного состава. В гальванотехнике используются достаточно разнообразные по составу и

условиям электролиза электролиты цинкования. Все они разделены на два класса – кислотные и основные электролиты.

А) Кислотные электролиты в качестве основного компонента содержат сульфат цинка ZnSO_4 , имеющий высокую растворимость в воде (до 700 г/л). Электролиты на его основе стабильны, не токсичны, высокопроизводительны, экономичны. Катодный и анодный выход по току в них приближен к 100 %. Покрытие имеет низкую степень наводороживания, а значит, не хрупкое, не трещиноватое, с незначительными напряжениями. Однако *недостатком сульфатных электролитов является их низкая рассеивающая способность*, что не позволяет использовать эти электролиты для покрытия сложно профилированных изделий. Чаще всего цинкованию из кислотных электролитов подвергают детали несложной конфигурации – спирали, крепеж, листовые поверхности. Концентрация сульфата цинка в кислотных сульфатных электролитах колеблется в пределах 200–700 г/л в пересчете на $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В качестве буферных добавок используется борная кислота H_3BO_3 (2–5 г/л) или уксусная кислота CH_3COOH (15–20 г/л). Для повышения электропроводности раствора вводится сульфат натрия или сульфат аммония (50–125 г/л в пересчете на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Рассеивающую способность электролита повышают с помощью сульфата алюминия или алюмокалиевых квасцов (25–30 г/л в пересчете на $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Кислотность раствора поддерживается серной кислотой в пределах $\text{pH} = 3,0 \div 4,5$. Электролиз ведут при температуре 18 – 50 °С, и плотности тока 1,0–300 А/дм².

К кислотным электролитам относятся также фторборатные электролиты цинкования. Однако фторборатные электролиты (основа – $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$) страдают теми же недостатками, что и сульфатные и экономически менее выгодны, хотя скорость осаждения металла из них самая высокая.

Б) Основные электролиты цинкования применяются для покрытия цинком изделий сложной рельефной конфигурации. Наибольшую популярность среди них приобрели цианидные электролиты (основа – комплексные соли цинка $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ или $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$). Они обладают самой высокой рассеивающей способностью среди всех известных электролитов цинкования. Кроме того, из этого электролита осаждаются мелкокристаллические малопористые покрытия. Однако и эти электролиты имеют недостатки – их высокая токсичность, неустойчивость состава вследствие карбонизации цианидов, меньшая скорость осаждения по сравнению с фторборатными электролитами.

Для стабилизации цианидного электролита в его состав вводят цинкат натрия или калия (Na_2ZnO_2 или K_2ZnO_2), свободный цианид-ион в виде NaCN или KCN , а также щелочь NaOH или KOH . Свободные цианид-ионы и щелочи обеспечивают высокую электропроводность растворов, устраняют пассивацию анодов, обеспечивают устойчивость комплексных солей, предупреждая их гидролиз. ПАВ (глицерин, декстрины, тиомочевина) и сульфид натрия Na_2S вводят в электролиты цинкования для обеспечения блескообразования и улучшения качества покрытий. Электролиз ведут при pH 5,5–6,0, температуре 18 – 40 °С и плотности тока 1,5 – 30 А/дм².

К основным электролитам цинкования относится также пирофосфатные электролиты, в нем цинк находится в виде комплексного аниона $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$. Эти электролиты обладают высокой рассеивающей способностью наравне с цианидными, но при этом они совершенно не токсичны, устойчивы к окислению и их использование не требует вытяжной вентиляции. Основным недостатком этих электролитов является низкая растворимость пирофосфатов, а поэтому электролиз из них ведут при малых плотностях тока. Стандартный пирофосфатный электролит содержит (г/л): сульфат цинка 50–60; пирофосфат натрия – 180–200; гидрофосфат аммония 16–20; декстрин 3–5; $\text{pH} = 8,0\text{--}8,3$ поддерживается с помощью натрия гидроксида. Электролиз ведут при температуре 50–55 °С, плотности тока 1–3 А/дм². В стационарных ваннах при интенсивном перемешивании плотность тока можно повысить до 4–5 А/дм².

II. Производство хрома.

15 млрд. тонн – таковы выявленные мировые запасы хромовых руд на территории 47 стран мира (из них на территории ЮАР – 78 %). Общемировое ежегодное потребление хрома оценивается в 15 млн. тонн. Как видим, подтвержденных запасов этого природного полезного ископаемого хватит только на ближайшие несколько десятков лет. Благодаря своим свойствам, хром находит широкое применение в сталелитейном производстве. Этот легирующий элемент позволяет защитить железо от коррозии, повысить его твердость и уменьшить критическую скорость охлаждения во время закалки. Хромистые стали, устойчивые к высокотемпературной коррозии и обладающие значительной твердостью (содержание хрома в них достигает 50 %), используются для изготовления оружия, броневых плит, несгораемых шкафов, корпусов кораблей и подводных лодок. Хром применяют также для получения хромированных покрытий как антикоррозионных и износостойких (на стальных изделиях), так и декоративных, защитно-декоративных, пористых (на иных металлических и неметаллических изделиях). Электролитическим способом на поверхность готового изделия или детали наносится тончайшая пленка, толщиной порядка 0,005 мм, что позволяет сформировать хромированную поверхность. Такой защитный слой – хромовое покрытие или хромирование не только делает изделие изящным и красивым, но и защищает его от влаги и воздуха в течение длительного времени. Обработанные хромом древесина или кожевенные изделия становятся не доступными для разрушения влагой, микроорганизмами, насекомыми и имеют меньшую вероятность механического повреждения.

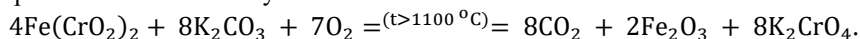
Электролитический хром обладает высокой твердостью. Твердость хрома, выраженная в единицах Бриннеля, достигает 1000–1100 н/мм² и превосходит твердость закаленных углеродистых сталей. Он обладает также низким коэффициентом трения. Высокая твердость, низкий коэффициент трения, жаростойкость и высокая

химическая устойчивость обеспечивают деталям, покрытым хромом, высокую износостойкость даже в тяжелых условиях эксплуатации. Хромирование широко применяют для повышения износостойкости мерительного инструмента, калибров, режущего инструмента (сверла, развертки и т. п.), пресс-форм, трущихся деталей приборов и машин. Хромирование применяется в производстве отражателей. Хотя коэффициент отражения света у хрома ниже, чем у серебра, он сохраняет постоянство в течение длительного времени, в то время как серебро тускнеет. Отражательная способность у хрома выше, чем у никеля, коэффициент отражения для хрома составляет 65 %, а для никеля 55 %. Хром по сравнению с никелем отражает больше голубых лучей, поэтому хромовое покрытие имеет голубоватый оттенок.

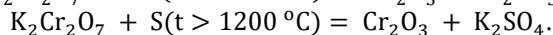
Хром в достаточной степени *распространённый в земной коре металл*, он представлен среди полезных ископаемых двумя своими основными соединениями: • хромитом – называемым также железняком или шпинелем, и • крокоитом – красной свинцовой рудой класса хроматов. В природе насчитывается более 20 видов хромовых минералов, но промышленное значение имеют только шпинели: магнохромит, ломохромит, хромпикотит.

Промышленные руды содержат более 30 % хрома. Основной разрабатываемой рудой является **хромитовая руда** (минерал содержит смешанный оксид железа и хрома – хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$). Для получения хрома прибегают к разнообразным физико-химическим способам переработки извлечённых руд. Основное количество хрома получают из руд в виде феррохрома (60–85 % хрома) **пирометаллургическим путем** – восстановлением хромовой руды **углем** или **кремнием** при высоких температурах (свыше 1000°C). Поскольку основное применение хрома – это изготовление сталей, поэтому хромитовый железняк восстанавливают коксом, не разделяя металлы и получая феррохром по реакции: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} \xrightarrow{t > 1000^\circ\text{C}} \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$.

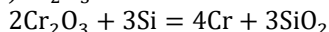
Металлический черный хром также получают **пирометаллургическим способом**, при этом хромитовый железняк подвергают окислительному плавнению с поташем:



Хромат калия хорошо растворим в воде, и его выщелачивают из смешанного продукта водой. Далее хромат переводят в дихромат подкислением: $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, а последний восстанавливают до Cr_2O_3 **коксом** или **серой**: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C} \xrightarrow{t > 1500^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$,



Металлический хром получают в жидком виде дальнейшим восстановлением **расплава Cr_2O_3 алюминием (алюмотермией)**: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t > 2400^\circ\text{C}} 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ или **кремнием (силикатотермией)**:



Черный хром получают также непосредственным алюмотермическим восстановлением хромовой руды, однако этот процесс совершается в более жестких условиях (температура свыше 3000°C), хотя выход хрома из расплава достигает 92 %.

Возможно получение **чистого металла** и **электролизом растворов** соединений $\text{Cr}(\text{VI})$ и $\text{Cr}(\text{III})$. Среди всех способов получения металлического хрома **электролиз** является **наиболее простым** и позволяет выделять сравнительно **чистый** металл.

Электрохимические способы производства хрома и его сплавов.

Металл, предварительно полученный пирометаллургическим методом, подвергается в дальнейшем электрохимической очистке либо **электроэкстракцией**, либо **электрорафинированием**.

А). **Технологическая цепочка при электрорафинировании** следующая:

первая стадия – из пирометаллургического черногового хрома с примесями отливаются аноды;

вторая стадия – проводится электролиз на хромовых анодах. При этом анод растворяется, а целевой металл осаждается на катоде в виде покрытия (если катод изготовлен из хрома) или порошка (если катод изготовлен из стали или углерода, обладающего высокой адсорбирующей способностью, и находящегося в хром-улавливающих чехлах). Примеси либо остаются на аноде, либо оседают в виде шлама, либо переходят в раствор.

Б). **Технологическая цепочка при электроэкстракции** хрома также состоит из двух этапов:

первый – растворение руды или рудного концентрата в смеси серной и соляной кислот;

второй – выделение металла из раствора электрохимическим путем – **электролизом с нерастворимыми анодами**. В промышленности используются два способа получения хрома электролизом: а) из растворов солей хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; CrCl_3 ; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; б) из растворов хромовой кислоты ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и хромового ангидрида (CrO_3). В обоих случаях для приготовления электролитов используют хромовую руду или феррохром.

При получении хрома **электроэкстракцией из растворов трехвалентных солей хрома** катодные реакции протекают ступенчато при значительных электроотрицательных потенциалах: $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ В}$; $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$; $\varphi^0 = -0,74 \text{ В}$; $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$; $\varphi^0 = -0,91 \text{ В}$.

Одновременно с ними протекает также реакция восстановления водорода. Учитывая то, что перенапряжение водорода на хrome очень мало, нужно искусственно затруднить разряд протонов. Это достигается путем максимального повышения pH. Однако уже при $\text{pH} = 3$ вследствие гидролиза образуется гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и основные соли, загрязняющие электролит. Поэтому хром получают из сильно буферированного аммонийными солями комплексного электролита. Выход по току приближается к 50 % как из сульфатных, так и из хлоридных электролитов. Процесс проводят при **обязательном разделении диафрагмой катодного и анодного пространства**. Аноды – свинцово-серебряные. Состав электролита (г/л): 15 Cr^{3+} , 15 Cr^{2+} , 200–270 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 250–280 H_2SO_4 . Катодная плотность тока 1 кА/м^2 , температура 50°C , напряжение 4,5 В.

Для осаждения **хрома** из хромовой кислоты электроэкстракцией применяют режим, обеспечивающий максимальный выход по току и получение крупнокристаллических осадков, т. е. электролиз ведут при низких температурах (25–36 °C), раствор содержит 250–350 г/л CrO_3 при соотношении $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 : 1$. Катодная плотность тока 2,8–8,0 кА/м², выход по току до 35 %, напряжение 6–8 В, однако удельный расход электроэнергии значительно выше, чем при электролизе трехвалентного хрома. И только при использовании сверхвысоких плотностей тока (до 100 кА/м²) достигается хороший выход по току (почти 60 %).

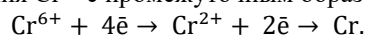
Электроосаждение хромовых покрытий. Осаждение хрома производится на практике из различных типов электролитов, содержащих в качестве основного компонента Cr (VI) или Cr (III). Наиболее распространенным методом остается до настоящего времени электролиз из растворов высоко валентного хрома, хотя международные экологические организации, а также экологические комиссии ЕС и ОБСЕ еще в 1985 году запретили использовать электролитические ванны хромирования на основе хрома (VI).

Особенность этих электролитов состоит в том, что они содержат в качестве основного компонента не соль хрома, как в большинстве гальванических процессов, а хромовый ангидрид. Водный раствор хромового ангидрида представляет смесь полихромовых кислот, в основном H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которые находясь в подвижном протолитическом равновесии, описываемом уравнением: $2\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, взаимно гидролизуются: $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$.

Таким образом, в электролите фактически присутствуют три аниона: HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. С увеличением концентрации CrO_3 равновесие смещается в сторону образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а с разведением, наоборот – в сторону образования CrO_4^{2-} . Однако многочисленные исследования показали, что для получения удовлетворительных по качеству осадков хрома из такого электролита необходимо чтобы в нем содержалось незначительное количество **посторонних анионов**, например ионов SO_4^{2-} , и **катионов**, в том числе Cr^{3+} . Эффективное действие анионов SO_4^{2-} объясняется тем, что эти ионы в наибольшей степени, по сравнению с другими анионами (NO_3^- , Cl^-) адсорбируются гидратами оксида и основными солями хрома (VI) и способны давать с трехвалентным хромом хорошо растворимые в воде хромово-сульфатные сложные кислоты, диссоциирующие на комплексные ионы типа: $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_4]^{2-}$, $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_5]^{3-}$, $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_6]^{6-}$.

Образование таких соединений способствует смещению потенциала восстановления хрома до более положительных потенциалов, а значит, к снижению перенапряжения на электроде. Данные о поляризации катода при восстановлении хромовой кислоты разнообразны и противоречивы, что можно объяснить одновременным протеканием на электроде ряда реакций согласно схемам: $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$; $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$, $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}$, в результате найденная зависимость характеризует скорость не отдельных реакций, а суммарный процесс.

Для решения вопроса о том, происходит ли восстановление непосредственно или стадийно с образованием промежуточных ионов Cr^{3+} , Cr^{2+} , А. Т. Ваграмян использовал **метод радиоактивных индикаторов**. При введении в раствор CrO_3 изотопа Cr^{51} в форме Cr^{3+} осадок хрома не обнаруживал радиоактивности, а при введении в раствор Cr^{51} в виде CrO_3 осадок приобретал надлежащую активность. Полученные данные, по мнению А. Т. Ваграмяна, свидетельствуют в пользу **непосредственного восстановления хромовой кислоты до металла**; образование же трехвалентных соединений является побочной реакцией. Вместе с тем, автором не учитывалась возможность ступенчатого восстановления Cr^{6+} с промежуточным образованием Cr^{2+} по схеме:



На процесс электроосаждения хрома из электролитов, содержащих Cr (VI), большое влияние оказывает присутствие в электролите ионов Cr^{3+} . Даже из свежеприготовленного раствора хромовой кислоты с добавкой необходимого количества сульфатов получают неудовлетворительные по качеству осадки хрома. Только после появления в электролите небольшого количества ионов Cr^{3+} осадки хрома становятся доброкачественными. Однако избыточная концентрация Cr^{3+} также нежелательна, так как суживается интервал плотностей тока, при которых образуются блестящие хромовые покрытия и возрастает напряжение на электропроводящих зажимах ванны, что приводит к их разогреванию и ускоренной коррозии. Поэтому для нормальной работы ванны хромирования необходимо поддерживать в ней определенное стационарное равновесие между Cr^{3+} и Cr (VI) в электролите.

Что же касается **анодного процесса**, то окисления Cr^{3+} на аноде не происходит по двум причинам: во-первых, сами катионы, заряженные одноименным знаком, от анода отталкиваются; а во-вторых, гидролизованые и связанные в электроотрицательные комплексы анионы хрома окисляются с достаточно замедленной скоростью только на свинцовых анодах; что обусловлено большим перенапряжением выделения кислорода на свинце.

4.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ IV

Тест № 7

к темам 15–17: «Гидроэлектрометаллургия. Электрохимические способы извлечения металлов из растворов», «Электролитическое производство никеля, кобальта и железа», «Электрорафинирование. Электролиз в металлургии цинка и хрома».

Трудоемкость теста 5 баллов

Выбрать правильный ответ.

- По отношению к растворам солей магния Mg будет выступать в роли восстановителя в случае протекания между ними реакции вещество ...
 - Li_2SO_4 ;
 - FeSO_4 ;
 - CaSO_4 ;
 - Rb_2SO_4 .
- Имеются пять окислительно-восстановительных систем: 1) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; 2) $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}$; 3) $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$; 4) BrO^-/Br^- ; 5) $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Значения их редокс-потенциалов равны, соответственно: 1) 0,771 В; 2) 0,16 В; 3) 1,36 В; 4) 0,76 В; 5) 0,15 В. В роли окислителя по отношению к системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ могут выступать:
 - $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$;
 - $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$;
 - BrO^-/Br^- ;
 - $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.
- Электроэкстракция металлов из расплавов требует особых условий потому что ...
 - удельная плотность расплава чистого металла и расплава его солей или оксидов не совпадают;
 - высокая температура процесса вызывает активное взаимодействие электродов с электролитом и с продуктами электролиза;
 - электропроводность расплава всегда ниже электропроводности раствора и для её увеличения нужны смеси нескольких компонентов;
 - сырье для электролиза из расплава требует особой чистоты и в природе не встречается..
- Отличие электрохимической реакции в ХИТ от окислительно-восстановительной реакции в электролизере заключается в том, что ...
 - в ХИТ анодные и катодные процессы идут с одинаковой скоростью, а в электролизере – с разной;
 - в ХИТ реакции могут быть обратимыми и необратимыми, а в электролизере – только необратимыми;
 - в ХИТ генерируется упорядоченная энергия – электрическая, а в электролизере – тепловая, хаотичная;
 - сила тока в ХИТ зависит от его емкости, а в электролизере – от подаваемого напряжения извне.
- Основное отличие электротермических технологий получения металлов от электрохимических заключается в том, что ...
 - в первом случае используются высокие температуры, а во втором – преимущественно стандартные;
 - электротермия реализуется в мартеновских печах, а электрохимия – в индукционных и шахтных электропечах;
 - электротермические технологии используют расплавы реагентов, а электрохимические – растворы, преимущественно водные;
 - в первом случае электрическая энергия является лишь источником технологического тепла, а во втором – прямым участником окислительно-восстановительных технологических процессов.
- Гидрометаллургические методы вытеснения металлов из растворов их солей другими металлами называются ...
 - цементацией;
 - алюмотермией;
 - металлотермией;
 - карбонатометрией.
- Электрорафинированием называется электрохимическая технология извлечения металла ...
 - из раствора или расплава его соли путем электролитического восстановления на катоде;
 - из многокомпонентного анода путем его растворения и осаждения на катоде химически чистого металла;
 - из руды путем её обогащения электрофлотацией с последующим электролизом на нерастворимых электродах;
 - из многокомпонентного электролита путем его восстановления при стандартном потенциале.
- К амальгамным электрохимическим технологиям относятся технологии ...
 - получения веществ на электродах путем проведения электролиза из растворов и расплавов солей в ртути;
 - производства металлов на ртутных электродах;
 - очистки электролитов от примесей путем перевода последних в амальгаму под действием электрического тока;
 - электрорафинирования и электроэкстракции с применением жидких катодов из ртути, галлия, или их

сплавов.

9. Электроэкстракция – это электрохимическая технология ...:

- а) замены кислородсодержащих анионов на бескислородные путем перевода компонентов из водного растворителя в неводный перед процессом электролиза;
- б) осаждения металла на катоде при заданных условиях электролиза;
- в) извлечения металла из электролита (раствора или расплава) путем его катодного восстановления с применением пассивных анодов;
- г) защиты поверхности металлического изделия от коррозии путем нанесения на неё другого металла.

10. Продукты обогащения сульфидных и оксидных руд, содержащих никель, проходят два цикла восстановления и окисления, в процессе которых они освобождаются от посторонних металлов и примесей, а потом дважды направляются на электролиз (сначала электроэкстракцию, затем электрорафинирование). Столь сложный механизм получения чистого никеля объясняется тем, что ...

- а) природные соединения никеля в виде сульфидных или оксидных руд обогащены такими же соединениями других металлов, близких к никелю по химическим и электрическим свойствам, поэтому для их разделения нужны дополнительные этапы;
- б) полиметаллические руды, из которых извлекают никель, очень бедны никелем и требуют предварительного обогащения электрофлотацией, что удлиняет технологический регламент ;
- в) из-за высокого отрицательного потенциала катодного осаждения никеля большинство примесей металлов, содержащихся в электролите, осаждаются на катоде совместно с никелем. И анодное растворение никелевых сплавов сопровождается также ионизацией металлов-примесей, загрязняя электролит. Вот почему нужно неоднократно менять режимы катодных и анодных процессов, постепенно освобождаясь от посторонних ионов, а также использовать гальванические ванны с диафрагмами;
- г) оксиды и сульфиды никеля – ограниченно растворимые соединения, а поэтому для извлечения из них металла требуются очень жесткие условия (высокая температура, высокое напряжение, присутствие сильных восстановителей и т. п.).

11. В технологии электрохимического получения металлического кобальта наиболее сложным оказывается процесс отделения кобальта от ..., потому что ...

- а) от железа, потому что гидроксиды кобальта и железа осаждаются при близких значениях pH, что не позволяет разделить их электролизом;
- б) от никеля, потому что потенциалы восстановления кобальта и никеля близки, что требует предварительного процесса химического окисления никеля и извлечения кобальта из слабоосновных электролитов уже при иных потенциалах;
- в) от меди, потому что содержание меди в природных рудах наиболее высокое, а потенциал восстановления более положительный чем у кобальта;
- г) от свинца, потому что свинец – канцерогенный элемент и его присутствие даже в следовых количествах нежелательно ни в каких металлах.

12. Железо и его сплавы, полученные пирометаллургическим путем, на следующем этапе направляют на электрохимическую обработку (какую именно?), потому что ...

- а) в последующем обогащают электрорафинированием, потому что они содержат большое количество углерода, что снижает магнитную восприимчивость и пластичность железа;
- б) чугун подвергают электроэкстракции на нерастворимых электродах при высоких температурах, потому что повышенное содержание в нем углерода и меди сдвигает потенциал восстановления в положительную сторону;
- в) подвергают электролизу в расплаве с использованием железных катодов и чугунных анодов, потому что электролиз из раствора осложняется преимущественным выделением на катоде водорода и сопутствующих металлов (кобальта, никеля и меди);
- г) направляют на электролитическую цементацию для того, чтобы увеличить коррозионную стойкость и прочность получаемого металла.

13. Для получения цинка электроэкстракцией применяется кислотный электролит, а электрорафинированием – основной, потому что ...

- а) электроэкстракцию ведут на нерастворимых электродах и из кислотных растворов этот процесс идет с меньшим перенапряжением, а электрорафинирование ведут на растворимых электродах и повышение pH будет препятствовать окислению электролита ;
- б) при обеих технологиях регулированием pH и состава электролита добиваются максимального выхода металла по току;
- в) электролитом для электроэкстракции служит кислотный раствор сульфата цинка, полученный выщелачиванием продукта обжига минерального концентрата в серной кислоте, а электролитом для электрорафинирования служит основной раствор гидроксо-соединений цинка, полученный выщелачиванием цинка в щелочи с добавлением олеата натрия;
- г) нерастворимые электроды устойчивы в кислотной среде, а растворимые – в щелочной.

14. Пирометаллургический способ производства хрома отличается от аналогичного способа производства железа тем, что ...

- а) железная руда плавится при температуре до 900 °C и легко окисляется коксом при этом; а хромитовые

- руды плавятся при температуре выше 1500°C в присутствии добавок, при этом получают соли, редко оксиды хрома, восстанавливаемые впоследствии либо коксом, либо алюмотермией еще при более высоких температурах;
- б) железные руды (железный колчедан или железняк) восстанавливают коксом в одну ступень, а хромовые руды (хромиты, шпинели) восстанавливают коксом или кремнием в несколько этапов;
- в) железные руды содержат в своем составе преимущественно оксиды железа и поэтому восстановление при высоких температурах протекает относительно легко; а хромовые руды содержат в своем составе смеси оксидов хрома и железа, поэтому для их разделения нужна более сложная технология с промежуточной стадией разделения продуктов восстановления;
- г) при обжиге железной руды в присутствии кокса получается металл, а при обжиге хромитового железняка получают соли хромовой кислоты, которые извлекают из кека выщелачиванием водой, а затем после высушивания восстанавливают коксом до металла.
- 15.** Из руды хром извлекается в виде трехвалентных солей, а электролизу подвергают соли в наивысшей степени окисления хрома, потому что ...
- водные растворы хрома (III) легче окислить химическим путем, а потом восстановить из хрома (VI) электролизом;
 - электролиз из электролитов, содержащих низко валентный хром менее производителен и требует больших затрат времени и энергии;
 - из соединений трехвалентного хрома электролиз невозможен, а из соединений шестивалентного – возможен;
 - использование шестивалентного хрома в пирометаллургии запрещено международными санкциями.
- 16.** Переход катионов цинка в при электродное пространство с поверхности цинковой пластины, погруженной в раствор цинка сульфата, обусловлен ...
- тепловым движением ионов в металлическом образце;
 - действием молекул растворителя на кристаллическую решетку металла;
 - низкой концентрацией электролита;
 - гидратацией катионов металла, расположенных на поверхности кристаллической решетки.
- 17.** Электроды, выполненные из малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg, Pt, Au), в растворе собственной соли, как правило: ...
- заряжаются отрицательно;
 - не заряжаются;
 - заряжаются положительно;
 - в течение длительного времени периодически меняют знак заряда поверхности.
- 18.** Металлическим электродом называется ...
- система, состоящая из металлической пластины, опущенной в расплав собственного металла;
 - система, состоящая из растворов двух солей, контактирующих друг с другом через пористую мембрану;
 - система, состоящая из контактирующих друг с другом двух пластин разнородных металлов;
 - система, состоящая из металлической пластины, опущенной в раствор собственной соли.
- 19.** Величина электродного потенциала для металлического электрода рассчитывается по уравнению:
- $\varphi = \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}};$
 - $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$
 - $\varphi = \frac{RT}{\varphi^0 F} \ln a_{Me^{n+}};$
 - $\varphi = \varphi^0 + \frac{nF}{RT} \ln a_{Me^{n+}} .$
- 20.** Экспериментально измеренная величина электродного потенциала показывает:
- во сколько раз она больше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - во сколько раз она меньше величины потенциала стандартного водородного электрода;
 - на сколько она меньше или больше величины потенциала стандартного водородного электрода;;
 - абсолютное значение потенциала рабочего электрода.

4.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ГЛАВЕ IV

к темам 15–17: «Гидроэлектрометаллургия. Электрохимические способы извлечения металлов из растворов», «Электролитическое производство никеля, кобальта и железа», «Электрорафинирование. Электролиз в металлургии цинка и хрома».

А). Методические указания к решению химических задач.

Применение к электрохимическим процессам законов кинетики в сочетании с законами Фарадея позволяет управлять процессами и предсказывать возможные направления их протекания. В предыдущем разделе III уже приводился общий вывод из законов Фарадея, согласно которому

$$\Delta m = \frac{M I \tau}{N_e F}, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы вещества на электроде под действием тока (масса активного катода при этом увеличивается, а масса растворимого анода уменьшается); M – молярная масса вещества, $I\tau = Q$ – произведение силы тока I на время электролиза τ , или количество электричества Q , прошедшее через электролизер за определенный промежуток времени; N_e – количество электронов, участвующих в окислительной на аноде или восстановительной реакции на катоде; F – постоянная Фарадея.

Абсолютная масса иона металла, снятого с поверхности электрода при анодном растворении, или атома металла, выделившегося на катоде при электроосаждении, равна $m_a = \frac{M}{N_A}$, а изменение физической массы катода или анода

$$\Delta m = m_a \cdot N = M \frac{N}{N_A} = M \cdot n, \quad (2)$$

где N_A – постоянная Авогадро, N – общее число ионов, перешедших в раствор на аноде или восстановившихся на катоде, n – количество вещества, преобразованного на электроде. Тогда, с учетом уравнения (1), получим

$$n = \frac{I\tau}{N_e F} = \frac{Q}{N_e F}. \quad (3)$$

Из уравнений (1) и (3) следует, что физическая масса или количество вещества, преобразованного на электроде, пропорциональны прошедшему через систему количеству электричества $\Delta m = \varepsilon Q$; $\Delta n = f_\varepsilon Q$,

где $\varepsilon = \frac{M}{N_e F}$ – электрохимический эквивалент вещества; $f_\varepsilon = \frac{1}{N_e F}$ – фактор электрохимической эквивалентности вещества.

При прохождении электрического тока через водные растворы электролитов возникает **кислородная (на аноде) и водородная (на катоде) поляризация электродов**, что приводит к смещению потенциалов окисления и восстановления относительно стандартных их значений и перерасходу энергии, необходимой для превращения вещества на электродах. Поляризация возникает вследствие изменения природы электродов и поэтому она называется **химической поляризацией или перенапряжением**. Теоретическим потенциалом разложения вещества при электролизе φ_p называют минимальную энергию, при которой окислительный или восстановительный процесс на электроде возможен. Эта энергия отличается от величины стандартного окислительно-восстановительного потенциала (она учитывает затраты на преодоление химической поляризации):

$$\varphi_p = \varphi_{Me/Me^{n+}}^0 \pm \Delta\varphi_{пол} \quad (\text{для катода «-», для анода «+»}) \quad (5)$$

Минимальное напряжение, которое должно быть приложено к электродам, чтобы вызвать выделение продуктов электролиза, называется **напряжением разложения** электролита U_p . Эта величина равна алгебраической сумме потенциалов разряда ионов на электродах и она всегда больше ЭДС на величину **поляризации электродов и омических потерь**:

$$U_p = \varepsilon + \Delta\varepsilon_{пол} + IR. \quad (6)$$

Поляризация концентрационная обусловлена замедленностью протекания стадии массопереноса, и для реакций восстановления она рассчитывается **по уравнению Нернста**:

$$\Delta\varepsilon_{конц} = \frac{RT}{N_e F} \cdot \ln \frac{C_s}{C_v}, \quad (7)$$

где C_s и C_v – моляльные (в концентрированных) или молярные (в разбавленных) концентрации реагирующего вещества в при электродном пространстве и в растворе, соответственно.

Связь между плотностью тока i и потенциалом начала разложения вещества (φ_p) выражается уравнением:

$$i = K \cdot e^{\frac{N_e \cdot F \cdot \varphi_p}{RT}}, \quad (8)$$

где K – константа, зависящая от природы электрода.

Максимально возможная плотность тока $i_{пр}$, протекающего через электрод, обеспечивающая наибольшую скорость процесса электролиза, зависит от природы материала по уравнению:

$$i_{пр} = \frac{N_e \cdot F \cdot D \cdot C_v}{\delta}, \quad (9)$$

где D – коэффициент диффузии в электролите, δ – толщина диффузионного слоя; C_v – концентрация в объеме электролита.

С увеличением плотности тока на электродах возрастает и его **концентрационная поляризация**:

$$\Delta\varepsilon_{конц} = \frac{RT}{N_e F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{пр}}\right). \quad (10)$$

Электрохимическая поляризация ($\Delta\varepsilon_{эл}$) или **перенапряжение** ($\eta_{эж}$) обусловлена замедленностью протекания стадии разряда – ионизации на электродах и она рассчитывается либо **по уравнению Тафеля**:

$$\Delta\varepsilon_{эл} = a + b \lg i, \quad (11)$$

где a и b – постоянные величины, зависящие от природы электродов и реагирующих веществ (для некоторых реакций они приведены в Приложении), i – плотность тока;

либо как сумма значений перенапряжения η водорода на катоде и кислорода на аноде: $\Delta E_{эл} = \eta_{H_2} + \eta_{O_2}$. (12)

Приближенные значения перенапряжения водорода и кислорода на различных металлических электродах приведены в Приложении.

Расход энергии ΔW , затрачиваемой на превращение m кг вещества, рассчитывается по формуле:

$$\Delta W = \frac{Q \cdot F \cdot U_p \cdot 10^3}{Q_p \cdot M_3} \cdot m = \frac{Q U_p \cdot 10^3}{Q_p \cdot \varepsilon} \cdot m, \quad (13)$$

где Q – общее количество прошедшего через электролит электричества, $Q = I \cdot \tau$ Кл (А·с или А·ч); Q_p – количество электричества, затраченного на превращение конкретного вещества, его молярная масса эквивалента (химический эквивалент) равна $M_3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$; электрохимический эквивалент – $\varepsilon \frac{\text{г}}{\text{А·с}}$.

Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1). Определение продуктов электролиза с выделением металлов.

1. Объясните, почему из водного раствора любой соли калия нельзя электролизом получить металлический калий ни на инертных, ни на активных электродах.

Решение. Соли калия являются сильными электролитами, а поэтому в водном растворе полностью и необратимо диссоциируют на ионы по реакции, схема которой: $KAn = K^+ + An^-$. Растворитель вода – электролит слабый, поэтому её диссоциация незначительная и обратимая по реакции: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Как известно, при наличии нескольких окислителей на катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, т. е. окисленная форма той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение электродного потенциала. Согласно данным таблицы Приложения, при стандартном значении активности ионов калия ($a(K^+) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$) для реакции $K^+ + e^- \rightarrow K$ потребуется величина электродного потенциала катода $\varphi_{K^+/K}^0 = -2,92$ В.

Если среда раствора соли калия кислотная, то на катоде окисляется и катион водорода H^+ по реакции $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, и этому процессу соответствует значительно большая величина электродного потенциала по сравнению с калием, $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0,0$ В. Если же среда нейтральная, то наиболее вероятен процесс восстановления молекул воды по реакции $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$, ему соответствует величина потенциала $\varphi_{2H_2O/H_2}^0 = -0,41$ В, а в щелочной среде потенциал восстановления воды равен $-0,82$ В. В любом случае, потенциал восстановления протона H^+ или воды H_2O положительнее, чем требуется для восстановления катиона калия K^+ . Вот почему из водных растворов получить электролизом металлический калий не представляется возможным.

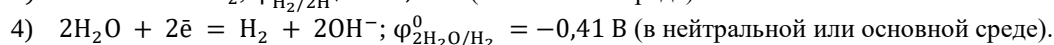
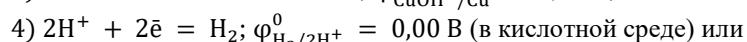
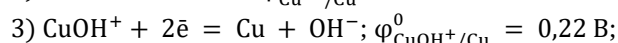
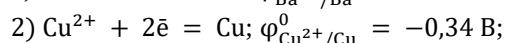
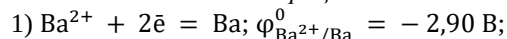
Материал катода не изменяет этого вывода. Если *твёрдый катод* изготовлен из активного металла (пассивный электрод не сказывается на процессе, служит только переносчиком электронов), то выделяющийся на нём газообразный водород будет постепенно повышать перенапряжение электрода до максимальной величины, равной $-0,83$ В, что по-прежнему энергетически выгоднее восстановления катиона K^+ . Если в качестве *жидкого катода* использовать ртуть (амальгамная металлургия), на которой перенапряжение выделения водорода превышает $|1,4 \text{ В}|$, то и в этом случае выделение водорода будет опережать восстановление металла на катоде.

Ответ: восстановление катиона K^+ из водного раствора невозможно по причине чрезвычайно низкого значения его электродного потенциала.

2. Имеется раствор, содержащий соли бария хлорида $BaCl_2$ и меди (II) нитрата $Cu(NO_3)_2$. Предложите наиболее простой способ получения химически чистого бария нитрата $Ba(NO_3)_2$.

Решение. В данном растворе одновременно содержатся 7 типов ионов – продуктов диссоциации солей и воды и гидролиза катиона меди: Ba^{2+} ; Cu^{2+} ; H^+ ; $CuOH^+$; Cl^- ; NO_3^- ; OH^- . Участвовать в процессе электролиза на катоде и аноде могут также нейтральные молекулы растворителя – воды. Воспользовавшись данными таблицы Приложения, выпишем значения потенциалов катодных и анодных процессов для этих ионов и H_2O в стандартных условиях на неактивных (например, платиновых электродах).

Возможные катодные процессы:



Перенапряжение выделения водорода на платине невелико и составляет $0,09$ В, что уменьшает потенциалы восстановления водорода в кислотной среде до $\varphi_{2H^+/2H^+}^0 = -0,09$ В и в нейтральной или основной среде до $\varphi_{2H_2O/H_2}^0 = -0,50$ В.

Возможные анодные процессы:

1) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; $\varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,82 \text{ В}$ (в нейтральной или кислотной среде). Вследствие относительно высокого перенапряжения выделения кислорода на платине потенциал анода повышается до значения $(0,82 + 0,45) 1,27 \text{ В}$ (см. соответствующую таблицу Приложения);

2) $4\text{OH}^- - 4\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,68 \text{ В}$ (в сильнощелочной среде). Вследствие перенапряжения выделения кислорода на платине потенциал анода увеличится до значения $(0,68 + 0,45) 1,13 \text{ В}$;

3) NO_3^- не окисляется на аноде (в анионе NO_3^- степень окисления азота максимальная);

4) $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$; $\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$.

При замене неактивных электродов на активные, например, медные, катодные процессы на медном электроде останутся прежними, а на аноде возможен дополнительный процесс окисления самого анода:

5) $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.

Следует также учесть высокое перенапряжение выделения на медных электродах как водорода (0,48 В), так и кислорода (1,05 В), что приведет к смещению соответствующих потенциалов катодного выделения водорода ($\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = -0,48 \text{ В}$; $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,89 \text{ В}$) и анодного выделения кислорода ($\varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,87 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 1,73 \text{ В}$).

Сравним значения потенциалов всех возможных процессов, помня, что более предпочтительным на катоде является процесс с наибольшим значением электродного потенциала, а на аноде – с наименьшим значением потенциала. Таковыми являются процесс восстановления катиона меди на катоде (3) и (2), и процессы окисления воды (1), (2) и хлорид-ионов (4) на платиновом аноде. Вместе с тем, учитывая, что активность анионов Cl^- значительно больше активности молекул воды, то процесс (4) в водном растворе становится предпочтительнее.

Для восстановительного процесса материал катода значения не имеет, однако выделение металлической меди на медную подложку обеспечивает прочное сцепление восстановленного металла с основой и предотвращает образование осадка, загрязняющего раствор. Газообразный хлор (продукт анодного окисления) не адсорбируется поверхностью Pt – анода и удаляется из системы самостоятельно. В растворе останется чистый бария нитрат, не подвергающийся гидролизу.

Ответ: для получения химически чистого раствора соли бария нитрата необходимо через систему пропустить электрический ток, используя при этом медный катод и платиновый анод.

3. Для водного раствора комплексной соли натрия дицианоаргентата $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ напишите уравнения электродных процессов при электролизе на серебряных электродах, определите продукты электролиза и изменение среды у анода и катода во время процесса. Установите, изменятся ли процессы, если серебряные электроды заменить на свинцовые из оксида свинца (IV).

Решение. В водном растворе комплексная соль натрия дицианоаргентат подвергается диссоциации по схеме:

а) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] = \text{Na}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; б) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{AgCN} + \text{CN}^-$. Заметим, однако, что комплекс достаточно прочный, $K_{\text{нест}} = 8 \cdot 10^{-22}$, и равновесие процесса его разложения (уравнение б) смещено влево;

в) $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, вода – слабый электролит, равновесие диссоциации (уравнение в) также смещено влево.

На электродах возможно протекание нескольких процессов. Воспользовавшись данными соответствующей таблицы Приложения запишем их с указанием стандартных электродных потенциалов.

Катодные процессы:

1) $\text{Na}^+ + 1\text{e} = \text{Na}$;	$\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ В}$;
2) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 1\text{e} = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$;	$\varphi_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}}^0 = 0,30 \text{ В}$;
3) $\text{AgCN} + 1\text{e} = \text{Ag} + \text{CN}^-$;	$\varphi_{\text{AgCN}/\text{Ag}}^0 = 0,04 \text{ В}$;
4) $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$;	$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$.

Вследствие перенапряжения выделения газообразного водорода на Ag электроде (см. соотв. таблицу Приложения) потенциал восстановления катионов водорода понижается до $(0,00 - 0,30) - 0,30 \text{ В}$;

5) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$.

И в данном случае вследствие перенапряжения выделения водорода на Ag электроде потенциал восстановления воды понижается до $(-0,41 - 0,30) - 0,71 \text{ В}$.

Поскольку в конкурентной борьбе побеждает восстановительный процесс, требующий наименьших затрат энергии (с наибольшим алгебраическим значением электродного потенциала), то из представленных вариантов предпочтительнее процессы 2) и 3). Причем, по мере электролиза равновесие диссоциации (б) комплексного иона смещается вправо, обеспечивая тем самым приток серебра цианида к электроду. Накапливающиеся при восстановлении атомы металла Ag достраивают поверхность электрода, плотно к ней приликая. Процесс будет продолжаться до практически полного выведения Ag^+ из раствора. Среда в приэлектродном катодном пространстве будет оставаться нейтральной, т. к. образование газообразного водорода и повышение pH вскоре прекратятся вследствие перенапряжения.

Если же заменить материал катода на свинца диоксид, то в этом случае в восстановительном процессе будет участвовать также и сам электрод по реакции $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Pb} + 4\text{OH}^-$; $\varphi_{\text{PbO}_2/\text{Pb}}^0 = 0,16 \text{ В}$. Этот процесс будет способствовать постепенному повышению основности раствора в катодном при электродном пространстве, с постепенным переходом вследствие диффузии гидроксил-ионов в анодное при электродное пространство. При этом катод будет покрываться металлическим свинцом, а серебро выпадать в осадок в виде нерастворимого порошка.

Анодные процессы: 1) $\text{CN}^- + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $\varphi_{\text{CNO}^-/\text{CN}^-}^0 = 0,97 \text{ В}$;

2) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; $\varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,82 \text{ В}$.

При этом вследствие перенапряжения выделения кислорода на Ag электроде потенциал анода повышается до значения $(0,82 + 0,30) 1,12 \text{ В}$;

3) $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (в сильнощелочной среде) и $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,68 \text{ В}$,

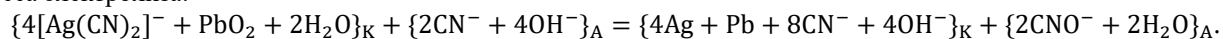
а по мере электролиза вследствие перенапряжения выделения кислорода на серебряном аноде его потенциал повышается до значения $(0,68 + 0,30) 0,98 \text{ В}$;

4) $\text{Ag} - 1\bar{e} = \text{Ag}^+$; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$.

Анализ величин стандартных электродных потенциалов возможных окислительных процессов на аноде показывает, что наиболее предпочтительным из них является процесс окисления самого серебряного анода без изменения pH при электродного пространства. В случае замены серебряного анода на анод из свинца (IV) оксида последний в процессе окисления участвовать уже не будет, т. к. степень окисления металла является максимальной. И тогда наиболее предпочтительным становится процесс (1) окисления анионов CN^- , ему будет способствовать диффузия анионов OH^- из катодного пространства. Образование газообразного кислорода не произойдет по причине еще большего перенапряжения выделения кислорода на свинцовом аноде и увеличения его потенциала до значения $(0,82 + 1,16) 1,98 \text{ В}$ (см. соотв. таблицу Приложения).

Ответ. На серебряных электродах продуктами электролиза явятся: металлическое серебро, прочно сцепленное с электродом (катод) и катионы Ag^+ , вследствие растворения серебряного анода, способствующие увеличению концентрации комплексного аниона серебра в приэлектродном пространстве (анод). Кислотность среды не изменяется. Общее уравнение процесса электролиза: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_{\text{K}}^- + \text{Ag}_{\text{A}} = \text{Ag}_{\text{K}} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]_{\text{A}}^-$.

При замене электродов на материал из свинца (IV) оксида продуктами электролиза станут: на катоде – порошок металлического серебра, выпадающий в осадок, и электрод покрытый тонкой пленкой металлического свинца; на аноде – анионы оксоцианида, являющиеся продуктом окисления цианид-ионов. Общее уравнение процесса электролиза:



4. Определите продукты электролиза и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов железа (III) хлорида и кальция оксалата на инертных (графитовых) электродах.

Решение. Все соли в расплавах подвергаются диссоциации подобно растворам и их ионы разряжаются на электродах. Следовательно, продуктами электролиза расплава FeCl_3 будут осадок металлического железа на катоде (графит не адсорбирует металлы на своей поверхности) и газообразный хлор, выделяющийся из прианодного пространства: $\text{FeCl}_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$; $(\text{K}-) \text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$; $(\text{A}+) 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.

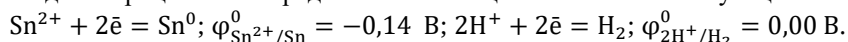
В результате электролиза расплава CaC_2O_4 образуется осадок металлического кальция (катод) и газообразный диоксид углерода (анод): $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $(\text{K}-) \text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$; $(\text{A}+) \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\bar{e} = 2\text{CO}_2$.

Ответ. В при катодном пространстве выделяются порошкообразные металлы Fe и Ca; в прианодном пространстве – газы Cl_2 и CO_2 , соответственно.

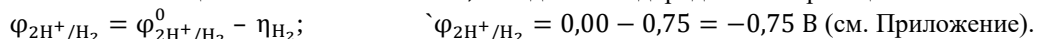
5. Составьте схемы электролиза подкисленного водного раствора олова (II) сульфата, если: а) электроды изготовлены из олова; б) электроды изготовлены из золота.

Решение. Олово (II) сульфат в воде диссоциирует на ионы практически полностью, как сильный электролит: $\text{SnSO}_4 = \text{Sn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Подкисление этого раствора смещает влево равновесие реакции гидролиза катиона олова Sn^{2+} по уравнению $\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{H}^+$, фактически его подавляя.

На оловянном катоде конкурируют за право восстановления катионы Sn^{2+} и H^+ . Запишем уравнения возможных катодных процессов и определим их потенциалы по соответствующей таблице Приложения.



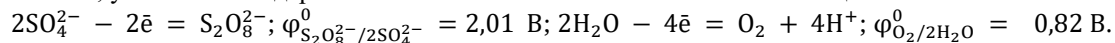
Если электрод изготовлен из олова, то восстанавливающийся металл будет осаждаться на электроде, увеличивая его размеры. В то же время, выделяющийся водород, адсорбируясь на поверхности оловянного электрода, значительно понижает потенциал восстановления H^+ , вследствие водородной поляризации:



В результате, восстановление водорода будет подавлено и продуктом электролиза останется только гальваническое олово на поверхности Sn-анода.

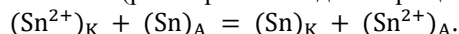
На золотом катоде перенапряжение выделения водорода незначительное ($\eta_{\text{H}_2} = 0,15 \text{ В}$) и потенциал восстановления H^+ станет практически равным потенциалу восстановления олова: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 - 0,15 = -0,15 \text{ В}$. Это приведёт вначале к совместному восстановлению катионов олова и водорода. Однако атомы олова способны адсорбироваться на поверхности золота, покрывая катод тонкой пленкой. В результате перенапряжение выделения водорода на Sn-поверхности возрастет до значения $-0,75 \text{ В}$ и образование газообразного водорода прекратится. Продуктом катодного процесса станет электролитическое лужение Au электрода.

На аноде возможны конкурирующие процессы между окислением сульфат-иона SO_4^{2-} и воды H_2O . Запишем эти уравнения, указав их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:

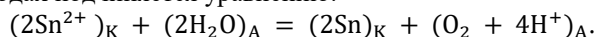


Если анод оловянный, то возникает и третий процесс – растворение самого электрода по реакции $\text{Sn} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$; $\varphi_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,14 \text{ В}$. Ясно, что именно этот процесс станет преобладающим. Продуктом электролиза на аноде явится увеличивающаяся концентрация катионов Sn^{2+} в приэлектродном пространстве.

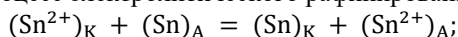
Суммарная реакция при электролизе на оловянных электродах будет иллюстрировать процесс электролитического рафинирования олова (растворения анода и наращивания катода из этого же металла):



Золотой анод, в отличие от оловянного, окисляться не будет т. к. для процесса $\text{Au} - 3\bar{e} = \text{Au}^{3+}$ требуется потенциал $\varphi_{\text{Au}/\text{Au}^{3+}}^0 = 1,50 \text{ В}$, следовательно, энергетически наиболее выгодным становится процесс окисления воды с выделением газообразного кислорода (кислородная поляризация на Au практически отсутствует). Схема электролиза на Au электродах подчиняется уравнению:



Ответ: а) на Sn – электродах идет процесс электролитического рафинирования олова по уравнению



б) на Au – электродах продуктами электролиза являются покрытие из металлического олова на катоде и выделение газообразного O_2 на аноде. Уравнение реакции: $(2\text{Sn}^{2+})_{\text{K}} + (2\text{H}_2\text{O})_{\text{A}} = (2\text{Sn})_{\text{K}} + (\text{O}_2 + 4\text{H}^+)_{\text{A}}$.

2) Вычисление потенциалов и напряжений разложения с учетом перенапряжения электродов.

1. Рассчитайте теоретические потенциалы разложения и напряжение разложения подкисленного ($\text{pH} = 5$) водного раствора железа (III) сульфата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при электролизе в стандартных условиях на платиновых электродах при плотности тока $1 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$, если концентрация ионов железа (III) в при катодном пространстве уменьшилась на 15 %, а кислотность в при анодном пространстве увеличилась на $\Delta \text{pH} = 0,05$. Дайте полную схему всех возможных и реальных процессов.

Решение. При электролизе раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (в подкисленном растворе гидролиз подавлен и диссоциация полная) на неактивных Pt – электродах теоретически возможно протекание следующих процессов:

а) на катоде: – восстановление Fe^{3+} по реакции $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}^0$; $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ В}$; – восстановление воды по реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$;

б) на аноде: – окисление воды по реакции $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,82 \text{ В}$; – окисление сульфат-ионов по реакции $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В}$.

Согласно уравнению (6) раздела А, потенциал разложения железа на катоде $\varphi_{\text{p}}(\text{Fe}) = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 - \Delta E_{\text{конц}} - \Delta E_{\text{эл}}$, а потенциал разложения воды на аноде, соответственно, $\varphi_{\text{p}}(\text{H}_2\text{O}) = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta E_{\text{конц}} + \Delta E_{\text{эл}}$.

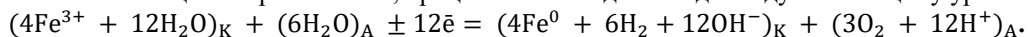
Концентрационная поляризация катода определяется по формуле $\Delta E_{\text{конц}} = \frac{0,059}{n_{\bar{e}}} \lg \frac{C_1}{C_2}$. Если система находилась в стандартных условиях, то $C_1(\text{Fe}^{3+}) = 1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$, а $C_2(\text{Fe}^{3+}) = 1 - 0,15 = 0,85 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ и $\Delta E_{\text{конц}} = \frac{0,059}{12} \lg \frac{1,00}{0,85} = 0,35 \text{ В}$. Концентрационная поляризация катода приведет к снижению потенциала разложения железа до величины $\varphi_{\text{p}}(\text{Fe})' = -0,04 - 0,35 = -0,39 \text{ В}$ и сближению его с потенциалом восстановления воды ($-0,41 \text{ В}$), что, в свою очередь, вызовет электрохимическую водородную поляризацию катода.

Электрохимическую поляризацию катода рассчитываем по уравнению Тафеля: $\eta_{\text{эл}} = a + b \lg i$. Согласно данным соответствующей таблицы Приложения, коэффициенты a и b на Pt – электроде в кислотной среде имеют значения $a = 0,1$; $b = 0,03$. Плотность тока в уравнении Тафеля выражается в $\frac{\text{А}}{\text{м}^2}$, тогда $i = 1 \cdot 10^4 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$ и величина электрохимической поляризации $\eta_{\text{эл}} = 0,1 + 0,03 \cdot \lg 10^4 = 0,22 \text{ В}$. В окончательном виде потенциал разложения ионов на Pt – катоде будет равен: $\varphi_{\text{p}}(\text{Fe})_{\text{K}} = -0,04 - 0,35 - 0,22 = -0,61 \text{ В}$,

$$\varphi_{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{K}} = -0,41 - 0,22 = -0,63 \text{ В}.$$

Концентрационная поляризация анода рассчитывается аналогично. Поскольку согласно условию задачи, активная концентрация электролита на аноде зависит только от кислотности раствора, то при $\text{pH} = 5,0$ молярная концентрация катионов водорода в при анодном пространстве $C_1(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; а при $\text{pH} = 4,95$ станет равной $C_2(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-4,95} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$. Тогда $\Delta E_{\text{конц}} = \frac{0,059}{12} \lg \frac{1,0 \cdot 10^{-4,95}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 4,92 \cdot 0,05 = 0,25 \text{ В}$.

Электрохимическую кислородную поляризацию платинового анода можно определить по соответствующей таблице Приложения, $\eta_{\text{эл}} = 0,45 \text{ В}$. И тогда в окончательном виде потенциал разложения воды на аноде будет равен $\varphi_{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{A}} = 0,82 + 0,25 + 0,45 = 1,52 \text{ В}$. Для разряда сульфат-ионов требуется еще более высокое напряжение разложения, поэтому в присутствии воды окисления анионов SO_4^{2-} не происходит. С учетом найденных значений потенциалов разложения, процессы на катоде и аноде сведутся к общему уравнению:



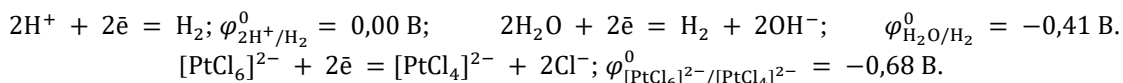
Минимальное напряжение разложения (U_{p}) для такой системы должно быть равно, согласно уравнению (7) раздела А: $U_{\text{p}} = |\Sigma \varphi_{\text{K}}| + \varphi_{\text{A}}$; $U_{\text{p}} = |-0,61 - 0,63| + 1,52 = 2,76 \text{ В}$.

Ответ. $\varphi_{\text{p}}(\text{Fe})_{\text{K}} = -0,61 \text{ В}$; $\varphi_{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{K}} = -0,63 \text{ В}$; $\varphi_{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{A}} = 1,52 \text{ В}$; $U_{\text{p}} = 2,76 \text{ В}$; общее уравнение процесса электролиза: $(4\text{Fe}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O})_{\text{K}} + (6\text{H}_2\text{O})_{\text{A}} \pm 12\bar{e} = (4\text{Fe}^0 + 6\text{H}_2 + 12\text{OH}^-)_{\text{K}} + (3\text{O}_2 + 12\text{H}^+)_{\text{A}}$.

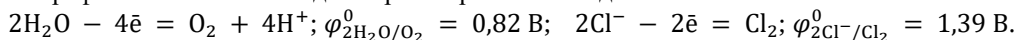
2. Рассчитайте теоретическое напряжение разложения водного раствора гексахлороплатиновой кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ при электролизе, протекающем на графитовых электродах, если плотность тока составляет $1 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$. Составьте уравнения электродных процессов.

Решение. Запишем уравнения возможных электродных процессов и проанализируем их.

На катоде могут идти процессы восстановления катиона H^+ или воды, или комплексного аниона по реакциям:



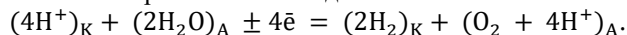
Процессы на графитовом аноде из водного раствора имеют вид:



Кислородная и водородная поляризация электродов смещают потенциалы разложения окислителя на катоде влево, а восстановителя на аноде – вправо, тогда получаем (с учетом данных соответствующих таблиц Приложения):

$\varphi_{p(2\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,00 - 0,09 - 0,13 = -0,22 \text{ В}; \quad \varphi_{p(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)}^0 = -0,41 - 0,09 - 0,13 = -0,63 \text{ В};$
 $\varphi_{p(2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)}^0 = 0,82 + 0,45 = 1,27 \text{ В}.$ Потенциалы разложения комплексного аниона и аниона хлора будут соответствовать стандартным их значениям: $\varphi_{p[\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}}^0 = -0,68 \text{ В}; \quad \varphi_{p(2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)}^0 = 1,39 \text{ В}.$ Анализ найденных

значений потенциалов показывает, что наиболее благоприятными электродными процессами будут: на катоде $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$; $\varphi_p^0 = -0,22 \text{ В};$ на аноде $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+; \quad \varphi_{p(2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)}^0 = 1,27 \text{ В}.$ Суммарное уравнение электродного процесса указывает на электролиз только воды:



Напряжение разложения U_p определяется как абсолютная сумма потенциалов разложения электродов. Следовательно, $U_p = |\varphi_{\text{ок}}| + |\varphi_{\text{ред}}|$; $U_p = |-0,22| + 1,27 = 1,49 \text{ В}.$

Ответ. Напряжение разложения водного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ $U_p = 1,49 \text{ В};$ уравнения электродных процессов:

а) катодного $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$; б) анодного $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+.$

3. Определите величину электрохимической поляризации и напряжение разложения при электролизе в стандартных условиях водного раствора меди (II) нитрата с молярной концентрацией соли $0,25 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ на медных электродах.

Решение. Уравнение реакции восстановления медного электрода (катада) в растворе меди (II) нитрата имеет вид: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}); \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,34 \text{ В}.$ Поскольку $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ является сильным электролитом, то для него $C_m(\text{Cu}^{2+}) = C_m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$ Учитывая высокую концентрацию раствора, для поиска коэффициента активности катиона меди по соответствующей таблице Приложения можно использовать максимальное значение ионной силы раствора $I = 0,2$, и тогда $a(\text{Cu}^{2+}) = f(\text{Cu}^{2+}) \cdot C_m(\text{Cu}^{2+});$
 $a(\text{Cu}^{2+}) = 0,425 \cdot 0,25 = 0,11 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$ Отсюда следует, что

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -0,34 + 0,0298 \lg 0,11 = -0,34 + 0,0298(-0,96) = -0,37 \text{ В}.$$

Электрохимическая поляризация возникает вследствие перенапряжения электрода в связи с поглощением газообразного водорода, выделяющегося при частичном восстановлении молекул растворителя – воды по реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-.$ Согласно данным соответствующей таблицы Приложения, величина перенапряжения водорода на медном электроде $\eta_{\text{H}_2} = 0,48 \text{ В}.$ С учетом найденного значения потенциал разложения катионов меди на катоде станет равным $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \eta_{\text{H}_2}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p = -0,37 - 0,48 = -0,85 \text{ В},$ что выше потенциала разложения воды на катоде $\varphi_{p\text{K}}(\text{H}_2\text{O}) = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2}; \quad \varphi_{p\text{K}}(\text{H}_2\text{O}) = -0,41 - 0,48 = -0,89 \text{ В}.$

Единственным возможным анодным процессом будет растворение самого медного электрода по уравнению $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}; \quad \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}); \quad \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34 - 0,03 = 0,31 \text{ В}.$

Теперь рассчитаем напряжение разложения электролита: $U_p = |\varphi_{\text{А}}| + |\varphi_{\text{К}}|$; $U_p = 0,31 + 0,85 = 1,16 \text{ В}.$

Ответ: $\Delta E_{\text{эx}} = \eta_{\text{H}_2} = 0,48 \text{ В}; \quad U_p(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 1,16 \text{ В}.$

4. Рассчитайте напряжение разложения водного раствора цинка сульфата с активностью соли ZnSO_4 $0,05 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ при электролизе на цинковых электродах при температуре 50°C и силе тока $10 \text{ А}.$ Площадь поверхности электродов составляет $1 \text{ м}^2.$

Решение. Конкурирующие электродные процессы при электролизе водного раствора ZnSO_4 на активных Zn-х электродах представим следующими уравнениями.

На катоде: а) $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot T}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+}); \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ и тогда

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot (273 + 50)}{2} \lg 0,05 = -0,76 + 0,0323 \lg(5 \cdot 10^{-2}) = -0,76 - 0,04 = -0,80 \text{ В};$$

б) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-; \quad \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}.$ Электрохимическая поляризация цинкового катода,

рассчитанная по уравнению Тафеля, составит $\eta_{\text{эx}} = a + b \lg i$; $\eta_{\text{эx}} = 1,24 + 0,12 \lg \frac{10}{1} = 1,36 \text{ В}$ и тогда

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 - 1,36 = -2,19 \text{ В}; \quad \text{а } \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_\text{п}} = -0,80 - 1,36 = -2,16 \text{ В}.$$

Следовательно, преимущественным катодным процессом останется восстановление катионов цинка.

На аноде: а) $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$; $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,76 - 0,04 = 0,72$ В (с учетом предыдущих расчетов);

б) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$; $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,82$ В. Как видно, в этом случае преимущество остаётся за процессом окисления самого электрода. Суммарное уравнение процесса разложения электролита под действием электрического тока имеет вид: $(\text{Zn}^{2+})_{\text{K}} + (\text{Zn})_{\text{A}} = (\text{Zn})_{\text{K}} + (\text{Zn}^{2+})_{\text{A}}$, а напряжение разложения равно $U_p = |-2,16| + 0,72 = 2,88$ В.

3) Определение продуктов электролиза с учетом явления поляризации электродов за счет перенапряжения водорода и кислорода в водных электролитах.

1. Определите силу тока, протекающего через никелевый катод площадью 1 м^2 , при выделении газообразного водорода из щелочного электролита с электрохимической поляризацией $0,45$ В.

Решение. Восстановление воды на катоде в щелочных растворах – суть промышленного способа получения водорода: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Электрохимическая поляризация катода обусловлена замедленностью процесса разряда гидратированного катиона водорода из слабого электролита – воды. Согласно уравнению Тафеля (уравнение 7 теоретической части), электрохимическая поляризация равна $\eta_{\text{эл}} = a + b \lg i$, откуда $\lg i = \frac{\eta_{\text{эл}} - a}{b}$. По справочным данным Приложения находим для никелевого электрода константы a и b , они имеют значения: $a = 0,65$; $b = 0,1$. Подставим их в уравнение и произведем расчет:

$\lg i = \frac{0,45 - 0,65}{0,1} = -2$; $i = (10)^{-2} = 0,01 \text{ А/см}^2$. Тогда сила тока $I = iS$; $I = 0,01 (\text{А/см}^2) \cdot 1 \cdot 10^4 (\text{см}^2) = 1000 \text{ А}$.

Ответ: сила тока на никелевом катоде $I = 1000 \text{ А}$.

2. Рассчитайте массу свинца, выделившегося на катоде, площадью $0,5 \text{ м}^2$ за 10 ч и максимальную скорость катодного выделения свинца из водного электролита, содержащего $2,07 \text{ г/л}$ катионов Pb^{2+} . Считать поляризацию катода концентрационной, коэффициент диффузии ионов Pb^{2+} к катоду равным $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, толщину диффузного слоя $0,1 \text{ мм}$. Вычислите концентрационную поляризацию катода при плотности тока 9 А/м^2 и температуре 298 К .

Решение. Процесс восстановления катионов свинца на катоде подчиняется уравнению $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$. Максимальная скорость катодного процесса соответствует предельной плотности тока $i_{\text{пр}}$, определяемой по

уравнению (9) теоретической части: $i_{\text{пр}} = \frac{N_e F D C \sqrt{v}}{M \delta}$. Рассчитаем её: $i_{\text{пр}} = \frac{2 \cdot 96500 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} \right) \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right) \cdot 2,07 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^3} \right)}{207 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right) \cdot 1 \cdot 10^{-4} (\text{м})} = 19,3 \text{ А/м}^2$.

Концентрационную поляризацию определим по уравнению (10): $\Delta E_{\text{конц}} = \frac{RT}{N_e F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right)$, тогда

$$\Delta E_{\text{конц}} = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \left(1 - \frac{9}{19,3} \right) = 0,0295 \lg 0,53 = -0,008 \text{ В}.$$

Массу свинца, восстановленного на катоде, определим по закону Фарадея; $m(\text{Pb}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{Pb})}{F} \cdot I \tau$;

$$m(\text{Pb}) = \frac{207 \cdot 9 \cdot 0,5 \cdot 10}{2 \cdot 26,8} = 173,8 (\text{г}).$$

Ответ: $i_{\text{пр}} = 19,3 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}$; $\Delta E_{\text{конц}} = -0,008 \text{ В}$; $m(\text{Pb}) = 173,8 \text{ г}$.

3. Рассчитайте толщину слоя кобальтового покрытия на стальном изделии с площадью поверхности 2 м^2 и изменение толщины кобальтового анода поверхностью 1 м^2 при электрохимическом кобальтировании в течение 2 ч из водного раствора на основе кобальта (II) сульфата, если катодная плотность тока составила 200 А/м^2 , анодная – 100 А/м^2 . Выход по току кобальта на катоде составил 80% , на аноде – 90% . Плотность металлического кобальта $8,84 \text{ г/см}^3$.

Решение. Вначале необходимо разобраться в сути процессов, происходящих на электродах – стальном катоде и кобальтовом аноде. Поскольку стандартный электродный потенциал кобальта $\varphi_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}}^0 = -0,28 \text{ В}$, а перенапряжение выделения водорода на стали высокое, его восстановление из воды протекает при стандартном значении потенциала $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}$, то единственным катодным процессом будет восстановление катионов кобальта из раствора. Стандартный потенциал окисления кобальтового анода ($0,28 \text{ В}$) также является наиболее предпочтительным процессом на аноде (для окисления воды до O_2 необходим потенциал $0,63 \text{ В}$). Поэтому электрохимические превращения на электродах будут следующими: К: $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$; А: $\text{Co} - 2\bar{e} = \text{Co}^{2+}$.

Определим массу кобальтового покрытия на катоде, используя объединенный закон Фарадея (уравнения (1) и (3) теоретической части): $\Delta m = \frac{M I \tau}{N_e F}$ и $\Delta m_{\text{экс}} = \frac{B_{\text{т}} \cdot \Delta m_{\text{теор}}}{100 \%}$. Тогда $\Delta m(\text{Co})_{\text{K}} = \frac{59 (\text{г/моль}) \cdot 200 (\text{А}) \cdot 2 (\text{ч})}{2 \cdot 26,8 (\text{А} \cdot \text{ч/моль})} \cdot \frac{80}{100} = 352,2 \text{ г}$.

Чтобы определить толщину кобальтового покрытия, нужно использовать понятие плотности металла: $\rho = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{\delta S}$, откуда $\delta(\text{Co})_{\text{K}} = \frac{\Delta m(\text{Co})_{\text{K}}}{\rho(\text{Co})_{\text{SK}}}$. Толщина слоя кобальта на катоде равна:

$$\delta(\text{Co})_{\text{K}} = \frac{352,2 (\text{г})}{8,84 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^3} \right) \cdot 2 (\text{м}^2)} = 19,9 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 19,9 \text{ мкм}.$$

Аналогичным образом произведем расчеты уменьшения массы кобальта на аноде в результате растворения:

$$\Delta m(\text{Co})_{\text{A}} = \frac{59 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right) \cdot 100 (\text{А}) \cdot 2 (\text{ч})}{2 \cdot 26,8 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{моль}} \right)} \cdot \frac{90}{100} = 198,1 \text{ г}.$$

Изменение толщины кобальтового анода составило: $\delta(\text{Co})_{\text{A}} = \frac{198,1 (\text{г})}{8,84 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{г}}{\text{м}^3} \right) \cdot 1 (\text{м}^2)} = 22,4 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 22,4 \text{ мкм}$.

Ответ: $\Delta m(\text{Co})_{\text{к}} = 352,2 \text{ г}$; $\Delta m(\text{Co})_{\text{а}} = 198,1 \text{ г}$; $\delta(\text{Co})_{\text{к}} = 19,9 \text{ мкм}$; $\delta(\text{Co})_{\text{а}} = 22,4 \text{ мкм}$.

4). Расчеты эффективности процессов электролиза с участием металлов.

1. Через раствор электролита, содержащий 0,15 молей ртути (II) хлорида HgCl_2 и 0,25 молей меди (II) хлорида CuCl_2 , пропустили электрический ток силой 5 А в течение 2,5 часов. Определите массу всех веществ, выделившихся на нерастворимых электродах и оставшихся в растворе, при стандартных условиях.

Решение. При электролизе водных растворов хлоридов ртути HgCl_2 и меди CuCl_2 на нерастворимых электродах возможны следующие процессы:

а) диссоциация солей – сильных электролитов и гидролиз катионов слабых электролитов;

$\text{HgCl}_2 = \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$; $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$, в результате среда в растворе становится слабокислотной и дальнейший гидролиз будет подавлен;

б) электролиз катионов и анионов:

(-) катод: $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}^0$; $\text{HgOH}^+ + 2\bar{e} = \text{Hg} + \text{OH}^-$; $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$; $\text{CuOH}^+ + 2\bar{e} = \text{Cu} + \text{OH}^-$;

$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

(+) анод: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$;

$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Рассчитаем количество электричества, прошедшее через раствор: $Q = I \cdot \tau$; $Q = 5 \text{ А} \cdot (3600 \cdot 2,5) \text{ с} = 45600 \text{ Кл}$.

Определим количество вещества эквивалентов n_3 каждого иона в растворе, полагая диссоциацию солей полной и необратимой: $n_3(\text{Hg}^{2+}) = B(\text{Hg}) \cdot n(\text{Hg}^{2+})$; $n_3(\text{Hg}^{2+}) = 2 \cdot 0,15 = 0,30 \text{ моль}$;

$n_3(\text{Cu}^{2+}) = B(\text{Cu}) \cdot n(\text{Cu}^{2+})$; $n_3(\text{Cu}^{2+}) = 2 \cdot 0,25 = 0,50 \text{ моль}$;

$n_3(\text{Cl}^-) = B(\text{Cl}) \cdot 2n(\text{HgCl}_2) + B(\text{Cl}) \cdot 2n(\text{CuCl}_2)$; $n_3(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 2 \cdot 0,15 + 1 \cdot 2 \cdot 0,25 = 0,80 \text{ моль}$.

Порядок выделения металлов и водорода на катоде и газообразных кислорода и хлора на аноде определяется значениями их стандартных электродных потенциалов. Найдем их в соответствующей таблице Приложения:

а) катодные потенциалы: $\varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = -0,85 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,34 \text{ В}$; $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$; $\varphi_{\text{HgOH}^+/\text{Hg}}^0 = -0,10 \text{ В}$;

$\varphi_{\text{CuOH}^+/\text{Cu}}^0 = -0,22 \text{ В}$. Здесь необходимо обратить внимание на особенности восстановления катионов ртути в водных растворах. При появлении атомов ртути в прикатодном пространстве по реакции $\text{HgOH}^+ + 2\bar{e} = \text{Hg} + \text{OH}^-$ возможна самопроизвольная реакция диспропорционирования $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} = 2\text{Hg}^+$ с образованием катионов одновалентной ртути, которая восстанавливается в дальнейшем по реакции $2\text{Hg}^+ + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$ при стандартном электродном потенциале $\varphi_{\text{Hg}^+/\text{Hg}}^0 = -0,27 \text{ В}$.

Следовательно, сначала будет восстанавливаться полностью ртуть, затем – медь. Водород восстанавливаться не будет, т. к. среда в прикатодном пространстве близка к нейтральной, при которой потенциал выделения водорода из воды достигает $-0,66 \text{ В}$.

б) анодные потенциалы: $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ В}$; $\varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = 1,39 \text{ В}$. Однако на инертном аноде перенапряжение выделения кислорода очень высокое (см. Приложение: $\eta_{\text{O}_2} = 0,45 \text{ В}$ на платине и $\eta_{\text{O}_2} = 1,17 \text{ В}$ на графите), что значительно увеличивает потенциал разряда воды до кислорода. Следовательно, на аноде будут окисляться только анионы хлора.

На выделение 0,3 моль эквивалентов металлической ртути понадобится количество электричества

$$Q_p(\text{Hg}) = F \cdot n_3(\text{Hg}^{2+}); Q_p(\text{Hg}) = 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \cdot 0,3 \text{ моль} = 28950 \text{ Кл}.$$

Остальное количество электричества расходуется на выделение меди: $Q_p(\text{Cu}) = Q - Q_p(\text{Hg})$;

$$Q_p(\text{Cu}) = 45000 \text{ Кл} - 28950 \text{ Кл} = 16050 \text{ Кл}.$$

Это количество электричества может выделить на катоде металлическую медь в количестве вещества эквивалентов: $n_3(\text{Cu}^0) = \frac{Q_p(\text{Cu})}{F}$; откуда $n_3(\text{Cu}^0) = \frac{16050}{96500} = 0,166 \text{ моль}$. Таким образом, пропущенный ток выделит на катоде полностью 0,30 моль эквивалентов металлической ртути и только часть – 0,166 моль эквивалентов металлической меди, всего 0,466 моль эквивалентов обоих металлов.

Поскольку вещества на электродах, согласно второму закону Фарадея, образуются в эквивалентных количествах, следовательно, количество вещества эквивалентов анионов хлора Cl^- , окисляющихся на аноде, будет таким же, т. е. $n_3(\text{Cl}^-) = 0,466 \text{ моль}$. Тогда в растворе останется $n_3(\text{Cu}^{2+})_2 = 0,500 - 0,166 = 0,344 \text{ моль}$ и $n_3(\text{Cl}^-)_2 = 0,800 - 0,466 = 0,344 \text{ моль}$. В пересчете на безводную соль меди (II) хлорид масса этого вещества в растворе составит $m(\text{CuCl}_2) = \frac{n_3(\text{Cu}^{2+}) \cdot M(\text{CuCl}_2)}{B(\text{Cu})}$; и $m(\text{CuCl}_2) = \frac{0,344 \cdot 138}{2} = 23,736 \text{ г}$. По аналогии, массы ртути, меди и объем хлора, выделившихся на электродах будут равны, соответственно:

$$m(\text{Hg}) = \frac{n_3(\text{Hg}) \cdot M(\text{Hg})}{B(\text{Hg})}; m(\text{Hg}) = \frac{0,30(\text{моль}) \cdot 200(\frac{\text{г}}{\text{моль}})}{2} = 30,00 \text{ г}; m(\text{Cu}) = \frac{n_3(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu})}{B(\text{Cu})};$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,166(\text{моль}) \cdot 64(\frac{\text{г}}{\text{моль}})}{2} = 5,312 \text{ г}; V(\text{Cl}_2) = \frac{n_3(\text{Cl}_2) \cdot V_m(\text{Cl}_2)}{B(\text{Cl}_2)}; V(\text{Cl}_2) = \frac{0,466(\text{моль}) \cdot 22,7(\frac{\text{л}}{\text{моль}})}{2} = 5,3 \text{ л}.$$

Ответ: в растворе $m(\text{CuCl}_2) = 23,736 \text{ г}$; в осадке на катоде $m(\text{Hg}) = 30,00 \text{ г}$; $m(\text{Cu}) = 5,312 \text{ г}$; хлор выделится в виде газа у анода, $V(\text{Cl}_2) = 5,3 \text{ л}$.

2. Определите массовые доли (%) меди и свинца в многокомпонентном сплаве, если из его навески массой 4,347 г ток силой 0,4 А выделяет за 1 ч 20 мин на катоде медь, а на аноде – свинец в виде диоксида свинца PbO_2 .

Решение. Согласно условию задачи, схемы электродных процессов имеют вид:

а) катодный $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$; б) анодный $\text{Pb}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Pb}^{4+}$.

Как и в предыдущем примере, рассчитываем количество пропущенного через расплав электричества $Q = I \cdot \tau$, $Q = 0,4 \text{ А} \cdot (80 \cdot 60) \text{ с} = 1920 \text{ Кл}$, а также молярные массы эквивалентов меди и оксида свинца (IV):

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{N_{\text{Э}}}; M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{64}{2} = 32,0 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right); \quad M_{\text{Э}}(\text{PbO}_2) = \frac{M(\text{PbO}_2)}{N_{\text{Э}}}; M_{\text{Э}}(\text{PbO}_2) = \frac{239}{2} = 119,6 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right).$$

Используя первый закон Фарадея $Q = \frac{mF}{M_{\text{Э}}}$, определяем массу выделившегося металла (меди) и оксида свинца (IV):

$$m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Cu}) \cdot Q}{F}; m(\text{Cu}) = \frac{32,0 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right) \cdot 1920 (\text{Кл})}{96500 \left(\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right)} = 0,633 \text{ г}; m(\text{PbO}_2) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{PbO}_2) \cdot Q}{F};$$

$$m(\text{PbO}_2) = \frac{119,6 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right) \cdot 1920 (\text{Кл})}{96500 \left(\frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right)} = 2,380 \text{ г}.$$

Масса меди, выделившейся на катоде, соответствует массе этого металла в навеске сплава, и тогда массовая доля меди в сплаве составляет: $\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{сплав})} 100 \%$; $\omega(\text{Cu}) = \frac{0,633}{4,347} 100 \% = 14,55 \%$. Для определения массовой доли Pb в сплаве составим пропорцию: 239 г PbO₂ содержит 207 г Pb

$$2,380 \text{ г PbO}_2 \quad - \quad x \text{ г Pb, тогда } x = \frac{2,380 \cdot 207}{239} = 2,061 \text{ г}.$$

И массовая доля свинца в сплаве составит $\omega(\text{Pb}) = \frac{2,061}{4,347} \cdot 100 \% = 47,42 \%$.

Ответ: массовая доля меди в сплаве 14,55 %, а массовая доля свинца – 47,42 %.

3. Металлическую деталь с общей поверхностью 100 см² покрывают слоем гальванического железа толщиной 0,3 мм. Рассчитайте время продолжительности электролиза при силе тока 3 А, если плотность осажденного металла равна 7,87 г/см³.

Решение. Железное покрытие получают электролизом водных растворов солей железа (II), согласно которому $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$. Легко определить массу выделившегося железа по параметрам электрода и толщине покрытия, допуская его равномерное распределение по поверхности катода: $m = S \cdot \delta \cdot \rho$;

$$m = 100 (\text{см}^2) \cdot 0,03 (\text{см}) \cdot 7,87 (\text{г/см}^3) = 23,61 \text{ г}.$$

Время электролиза рассчитываем по закону Фарадея (уравнение (1) теоретической части): $\tau = \frac{m(\text{Fe}) \cdot N_{\text{Э}} \cdot F}{M(\text{Fe}) \cdot I}$; и тогда $\tau = \frac{23,61 (\text{г}) \cdot 2 \cdot 96500 (\text{А} \cdot \text{с/моль})}{55,85 (\text{г/моль}) \cdot 3 (\text{А})} = 27196 (\text{с}) = 7 \text{ ч } 33 \text{ мин } 16 \text{ с}.$

Ответ: электролиз продолжался 7 ч 33 мин 16 с.

4. Катодная плотность тока в гальванической ванне никелирования составила $i_k = 1,5 \text{ А/дм}^2$, анодная плотность тока $i_a = 1,0 \text{ А/дм}^2$. Рабочий потенциал катода $\varphi_k = -0,69 \text{ В}$; потенциал анода $\varphi_a = 0,29 \text{ В}$. Удельное сопротивление электролита $\rho = 14,3 (\text{Ом} \cdot \text{см})$; межэлектродное расстояние $l = 15 \text{ см}$. Потери напряжения в катоде, аноде и контактах были равны 15 % от суммы омических потерь напряжения и поляризации; падение напряжения в шиноподводах составляло 10 % от напряжения на штангах ванны. Рассчитайте минимально необходимое выходное напряжение на генераторе тока, питающем ванну никелирования.

Решение. Исходя из состояния системы и требований процесса электролиза минимально необходимое напряжение на генераторе должно быть равным или превышать все виды потерь напряжения на отдельных участках системы, т. е. $U_p = \Delta\varphi + \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = (\varphi_a - \varphi_k) + IR_1 + IR_2 + IR_3$, где $\Delta\varphi$ – электродная поляризация гальванической ванны под током, φ_k и φ_a – рабочие потенциалы электродов, при этом их равновесные потенциалы равны $\varphi_{k_{\text{равн}}} = \varphi_{a_{\text{равн}}}$, т. к. электроды изготовлены из одинакового материала и на них протекают сопряженные процессы; ΔU_1 – расходы напряжения на преодоление сопротивления в электролите; ΔU_2 – расходы напряжения на преодоление сопротивления электродов и контактов; ΔU_3 – расходы напряжения в шиноподводах; I – сила тока в электролите, равная $I = i_{\text{ср}} \cdot S$, а $i_{\text{ср}} = \sqrt{i_k \cdot i_a}$; R_1 – сопротивление электролита, равное по закону Ома $R = \rho \cdot \frac{l}{S}$; R_2 и R_3 – сопротивления электродов, контактов и шиноподводов, соответственно.

Произведем соответствующие расчеты.

а) электродная поляризация $\Delta\varphi = 0,29 - (-0,69) = 0,98 (\text{В})$;

б) плотность тока в электролите $i_{\text{ср}} = \sqrt{1,5 \cdot 1,0} = 1,225 \left(\frac{\text{А}}{\text{дм}^2} \right)$;

в) падение напряжения в электролите $\Delta U_1 = I \cdot \rho \cdot \frac{l}{S} = i_{\text{ср}} \cdot \rho \cdot l$;

$$\Delta U_1 = 1,225 \cdot 10^{-2} (\text{А/см}^2) \cdot 14,3 (\text{Ом} \cdot \text{см}) \cdot 15 (\text{см}) = 2,63 (\text{А} \cdot \text{Ом}) = 2,63 \text{ В};$$

г) падение напряжения на электродах и контактах $\Delta U_2 = IR_2 = (\Delta\varphi + \Delta U_1) \cdot \omega_1$; $\Delta U_2 = \frac{(0,98+2,63) \cdot 15\%}{100\%} = 0,542 \text{ В}$;

д) падение напряжения в шиноподводе $\Delta U_3 = IR_3 = (\Delta\varphi + \Delta U_1 + \Delta U_2) \cdot \omega_2$, $\Delta U_3 = \frac{(0,98+2,63+0,542) \cdot 10\%}{100\%} = 0,415 \text{ В}.$

И, наконец, вычислим минимально необходимое напряжение на выходе из генератора электрической энергии: $U_p = 0,98 + 2,63 + 0,542 + 0,415 = 4,567 (\text{В})$.

Ответ: минимальное выходное напряжение на клеммах генератора тока должно быть $U_p \geq 4,567 \text{ В}$.

5. Определите расход электроэнергии на получение 100 кг серебра при электролизе водного раствора серебра нитрата на серебряных электродах, принимая выход по току серебра равным единице, если напряжение разложения составило 1,3 В.

Решение. Затраты электроэнергии, расходуемой на катодное восстановление 1 кг серебра, согласно электродному процессу $\text{Ag}^+ + 1\bar{e} = \text{Ag}$, определяются по уравнению (13) теоретической части: $\Delta W = \frac{Q \cdot F \cdot U_p \cdot 10^3}{Q_p \cdot M_3} \cdot m$, где $Q = I \cdot \tau$, $Q_p = \eta(\text{Ag}) \cdot Q$. При $\eta(\text{Ag}) = 1$ $Q_p = Q$ и расчет упрощается: $\Delta W = \frac{F \cdot U_p \cdot 10^3}{M_3(\text{Ag})} \cdot m(\text{Ag})$; $M_3(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль} = 108 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ и тогда $\Delta W = \frac{26,8(\text{А} \cdot \text{ч/моль}) \cdot 1,3(\text{В}) \cdot 10^3}{108(\text{кг/моль})} \cdot 100(\text{кг}) = 32259 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 32,26 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$.

Ответ: для получения 100 кг серебра необходимо затратить при электролизе 32,26 кВт · ч электроэнергии.

4.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

по темам 15–17: «Гидроэлектromеталлургия. Электрохимические способы извлечения металлов из растворов», «Электролитическое производство никеля, кобальта и железа», «Электрорафинирование. Электролиз в металлургии цинка и хрома».

1. Рассчитайте электрохимический эквивалент титана, если при его анодном растворении титан ионизируется до степени окисления (+4). (Ответ: $\varepsilon(\text{Ti}) = 2,04 \cdot 10^{-5}$ г/Кл)

2. Рассчитайте электрохимический эквивалент хрома при его катодном восстановлении в кислотной ε_1 и основной ε_2 средах из соединения хрома в высшей степени окисления.

(Ответ: $\varepsilon_1(\text{Cr}) = \varepsilon_2(\text{Cr}) = 8,982 \cdot 10^{-5}$ г/Кл)

3. Определите толщину отложившегося при электролизе на железной проволоке слоя олова (плотность олова $7,3$ г/см³), если длина проволоки 2 м, её диаметр $0,004$ см, и ток силой $2,5$ А в течение 30 мин пропускали через раствор SnCl_2 . Выход металла по току – 93 %. (Ответ: $\delta(\text{Sn}) = 0,151$ см)

4. Рассчитайте величину электрохимической поляризации серебряного катода при температуре 20°C при выделении на нем газообразного водорода из кислотного раствора. Площадь электрода $1,0$ дм², сила тока 10 А.

(Ответ: $\Delta\varphi(\text{Ag}) = 0,85$ В)

5. Рассчитайте молярную концентрацию водного раствора AgNO_3 , необходимого для выделения из 100 л такого раствора всего серебра в виде электролитического покрытия толщиной 100 мкм на проволоке длиной 100 м и диаметром 2 мм. Плотность серебра $10,5$ г/см³.

(Ответ: $C_\mu(\text{AgNO}_3) = 0,061$ моль/л)

6. При электрорафинировании свинца в водном растворе фторосиликата свинца $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ на свинцовом катоде выделилось за 30 мин $2,07$ г свинца. Определите силу тока при электролизе и расход энергии на рафинирование, если напряжение на электродах составило $1,0$ В, а катодный выход свинца по току 98 %.

(Ответ: $I = 1,071$ А; $W = 1967,2$ кВт·ч)

7. Рассчитайте концентрационную поляризацию анода при температуре 298 К, если в процессе работы гальванического элемента $\text{Pt}, \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||2\text{H}^+|\text{H}_2$, Pt активная концентрация ионов цинка изменилась от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а активная концентрация ионов водорода составляет $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Определите, как изменилась ЭДС гальванического элемента, если перенапряжение выделения водорода составляет $1,0$ В.

(Ответ: $\Delta\varphi_{\text{конц}} = 5,9 \cdot 10^{-2}$ В; $\Delta E = -1,059$ В)

8. При выделении водорода на ртути в растворе HCl были найдены следующие значения тафелевских констант: $a = 1,41$ В, $b = 0,116$ В. Рассчитайте плотность тока при электролизе.

(Ответ: $i = 2,126 \cdot 10^{-3}$ А/см²)

9. Рассчитайте при температуре 298 К электрохимическое перенапряжение никелевого катода площадью 50 см² в тот момент времени, когда через ячейку с $1,0$ М. раствором NiCl_2 проходит ток, численное значение которого в 175 раз больше плотности тока обмена. Принять обратимость всех стадий электродного процесса.

(Ответ: $\eta_{\text{Ni}} = 0,182$ В; $\varphi_{p_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}} = -0,442$ В)

10. Для ванны хромирования потенциал катода $\varphi_k = -1,0$ В, потенциал анода – $\varphi_a = 2,2$ В. Электродные плотности тока составляют: для катода – 30 А/дм², для анода – 25 А/дм². Удельная электропроводность электролита равна $0,615$ Ом⁻¹·см⁻¹; увеличение сопротивления электролита за счет его газонаполнения – 20 %, расстояние между электродами – 12 см. Падение напряжения на контактах составляет около 10 % от напряжения на ванне. Рассчитайте минимальное напряжение генератора тока, питающего гальваническую ванну.

(Ответ: $U_{\text{min}} = 10,155$ В)

11. При электролизе цианидных комплексов одновалентной меди $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, никеля $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и цинка $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ было получено $0,175$ г сплава, содержащего $72,8$ % меди, $4,3$ % никеля, $22,9$ % цинка. Рассчитайте количество электричества, прошедшего через раствор, если предположить, что водород не выделялся.

(Ответ: $Q = 336,052$ Кл)

12. Определите, какой силы ток надо пропустить через $0,1$ н. раствор висмута (III) нитрата, чтобы в течение 30 мин полностью выделить металл из 30 мл раствора, если выход по току висмута составляет 100 %.

(Ответ: $I = 0,16$ А)

13. Электролитическое хромирование проводят из раствора смеси хромовой H_2CrO_4 и серной H_2SO_4 кислот с использованием нерастворимого анода. Рассчитайте время, необходимое для получения хромового покрытия толщиной 20 мкм на стальной ленте при плотности тока 1 кА/м² и выходе хрома по току, равном 30 %. Рассчитайте также объемы других веществ (измеренные при нормальных условиях), выделившихся на электродах с поверхностью, равной 1 м². Плотность хрома равна $7,19$ г/см³.

(Ответ: $\tau = 1$ ч 29 мин 50 с; $V_0(\text{H}_2) = 313,75$ л; $V_0(\text{O}_2) = 439,245$ л)

14. Определите, какой должна быть минимальная молярная концентрация водного раствора серебра нитрата, необходимого для выделения из 100 л такого раствора всего серебра в виде электролитического покрытия толщиной 100 мкм проволоки длиной 100 м и диаметром 2 мм. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при использовании нерастворимого анода. Плотность серебра равна $10,5$ г/см³.

(Ответ: $C_{\mu} = 0,06$ моль/л)

15. Определите величину концентрационной поляризации и потенциал анода при электролизе водного раствора меди (II) сульфата CuSO_4 с концентрацией 0,25 м. на медных электродах площадью 2 м^2 при плотности тока 10 А/м^2 , температуре 25°C и выходе по току меди, равном 1. При расчете принять: коэффициент диффузии равным $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, толщину диффузного слоя – 100 мкм, активность ионов меди в растворе 0,25 моль/кг. Рассчитайте также массу растворившейся за 1 ч меди. (Ответ: $\Delta\varphi_{\text{конц}} = -8,33 \cdot 10^{-4} \text{ В}$; $\Delta m(\text{Cu}) = 47,4153 \text{ г}$)

16. Вычислите теоретическое значение напряжения разложения водного раствора кобальта (II) сульфата на платиновых электродах при температуре 298 К. (Ответ: $\eta_{\text{Co}} = 1,092 \text{ В}$)

17. Рассчитайте величину электрохимической поляризации при выделении водорода из кислотного раствора на серебряном электроде площадью $1,0 \text{ дм}^2$ при силе тока 8 А и температуре 20°C . (Ответ: $\eta_{\text{H}_2} = 0,84 \text{ В}$)

18. Составьте уравнения электролиза водного раствора цинка сульфата на Zn электродах и рассчитайте теоретическое напряжение разложения в гальванической ванне при температуре 298 К, если выход по току цинка составил 0,7. Определите также какие и сколько по массе веществ выделится на электродах, если электролиз вести при силе тока 10 А в течение 1 ч.

(Ответ: $U_p = 2,58 \text{ В}$; $m_{\text{к}}(\text{Zn}) = \Delta m_{\text{а}}(\text{Zn}) = 8,57 \text{ г}$; $m(\text{H}_2) = 0,112 \text{ г}$; $m(\text{O}_2) = 2,995 \text{ г}$)

19. Электролизу подвергается раствор олова (II) хлорида в кислотной среде на графитовых электродах. Определите продукты электролиза и объясните, как изменилась среда в приэлектродных пространствах, если выход олова по току составил 95 %, процесс вели в течение 30 мин при силе тока 2,5 А. Рассчитайте и объясните, как изменится анодный процесс, если графитовый электрод заменить на оловянный.

(Ответ: а) на графитовых электродах: в прикатодном пространстве $\text{pH} \approx 7$, т. к. подавлен гидролиз Sn^{2+} , в прианодном пространстве $\text{pH} < 7$ из-за обильного выделения O_2 ; $m(\text{Sn}) = 2,629 \text{ г}$, $V_0(\text{H}_2) = 26 \text{ мл}$; $V_0(\text{O}_2) = 265 \text{ мл}$;

б) на оловянных электродах: в прикатодной зоне $\text{pH} \approx 7$, в прианодной $\text{pH} \approx 7$ вследствие преимущественного растворения Sn-анода; $m_{\text{к}}(\text{Sn}) = \Delta m_{\text{а}}(\text{Sn}) = 2,629 \text{ г}$, $V_0(\text{H}_2) = 26 \text{ мл}$, $V_0(\text{O}_2) = 13 \text{ мл}$)

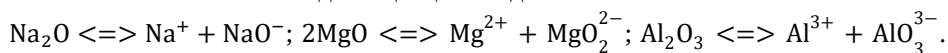
20. Рассчитайте, в течение какого времени нужно через раствор железа (II) сульфата с концентрацией 5,0 моль/кг пропускать ток силой 3 А, чтобы покрыть предмет с поверхностью 80 см^2 слоем железа, толщиной $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ при плотности железа $7,87 \text{ г/см}^3$ и выходе металла по току 80 %. (Ответ: $\tau = 7 \text{ мин } 32 \text{ с}$)

Глава V. ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

5.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

При изучении темы 18 «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЯ» необходимо обратить внимание на особенности электролиза систем, обладающих наивысшей электрической проводимостью, каковую проявляют расплавы солей в сравнении с растворами и твердыми веществами. Впервые электролиз расплавленных соединений был применен более 200 лет назад *Г. Дэви* для получения щелочных металлов – натрия и калия. Электролизом расплавов могут быть получены многие металлы, их сплавы и неметаллы. Однако *в промышленности* этот метод получил значение в основном *для производства металлов* с наиболее электроотрицательными электродными потенциалами, выделить которые *из водных растворов невозможно*. Это относится главным образом к *группе легких металлов с невысокой температурой плавления и высокой химической активностью*. Сегодня этот метод применяется также и для производства *тугоплавких металлов* (Ti; Zr; Th; Cr; Nb) и *редкоземельных металлов*, а также *фтора*.

Многие расплавленные соединения не обладают высокой электропроводностью в чистом виде, т. е. не способны полностью диссоциировать в жидком виде, образуя электролиты. Для того, чтобы процессы в них подчинялись тем же законам, что и водные растворы электролитов, необходимо *вводить различные добавки, сопутствующие увеличению электропроводности*. Например, расплавы оксидов металлов Na_2O , MgO , Al_2O_3 не являются сильными электролитами. Хотя авторы кинетических теорий электролиза полагают *наличие в расплавах оксидов металлов ионов* за счет частичной диссоциации соединений:



Последовательность стадий процесса электролиза подобных систем можно представить следующим образом: 1) К) $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- = \text{Na}$; А) $2\text{NaO}^- - 2\text{e}^- = 2\text{Na}^+ + \text{O}_2$; и в общем виде $2\text{Na}_2\text{O} \pm 2\text{e}^- = 4\text{Na} + \text{O}_2$.

2) К) $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$; А) $\text{MgO}_2^{2-} - 2\text{e}^- = \text{Mg}^{2+} + \text{O}_2$, и в общем виде $2\text{MgO} \pm 2\text{e}^- = 2\text{Mg} + \text{O}_2$.

3) К) $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$; А) $2\text{AlO}_3^{3-} - 6\text{e}^- = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}_2$, и в общем виде $2\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 6\text{e}^- = 4\text{Al} + 3\text{O}_2$.

Высвобождающиеся на аноде катионы металла за счет перемешивания переходят в пространство катода и там разряжаются, увеличивая скорость процесса. Вместе с тем, электропроводность таких систем чрезвычайно низкая, поэтому электролиз из расплава проводят *в присутствии расплавов сильных электролитов – солей основного металла электролиза*. Задача заключается в том, чтобы введение посторонних ионов не изменило ход процесса, что не желательно.

Расплавленные щелочи обладают ионным типом проводимости, процессы электролиза в них полностью подчиняются законам Фарадея: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$; (К) $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- = \text{Na}$; (А) $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, и в общем виде $4\text{NaOH} \pm 4\text{e}^- = 4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Однако в данном случае накапливающаяся в анодном пространстве вода ни в коем случае не должна попасть в прикатодное пространство, т. к. в конкуренции за право восстановления на катоде вода выигрывает по сравнению с катионами более электроотрицательного металла. Вот почему *обязательным условием электролиза* расплава щелочи является наличие *анодной диафрагмы* (для *разделения катодного и анодного пространства*), а *для снятия сопротивления* электролита, неизбежно появляющегося при наличии препятствия прохождению тока, вводятся *добавки* других сильных электролитов – *солей основного металла электролиза*.

В *расплавах солей* электроотрицательных металлов – сильных электролитов в большинстве случаев возможно создание тех же типов гальванических цепей, как и в водных растворах. Последовательность разряда ионов при электролизе расплавов солей сохраняет зависимость, сходную с таковой для водных растворов, а из-за отсутствия воды процессы на электродах протекают гораздо проще.

Например, *при электролизе расплавов сульфатов металлов* на аноде окисляется сера, а *при электролизе* расплавов сульфатов – кислород: $\text{K}_2\text{SO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_3^{2-}$, К): $2\text{K}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{K}$, А): $\text{SO}_3^{2-} - 2\text{e}^- = \text{SO}_3$,

и в общем виде $\text{K}_2\text{SO}_3 \pm 2\text{e}^- = 2\text{K} + \text{SO}_3$;

наоборот, $\text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, К): $2\text{K}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{K}$, А): $2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{e}^- = \text{SO}_3 + \text{O}_2$, и в общем виде $2\text{K}_2\text{SO}_4 \pm 4\text{e}^- = 4\text{K} + \text{SO}_3 + \text{O}_2$.

Вместе с тем, *электролиз расплавов всех химических соединений* сопровождается рядом *специфических особенностей*. Причины этому:

- высокая температура, вызывающая большие скорости электродных процессов;
- активное взаимодействие электролита и материала электродов с продуктами электролиза.

Одна из важнейших проблем в технике электролиза расплавленных сред – *рациональный выбор состава электролита*. Обычно электролитом в расплаве является не индивидуальное химическое вещество, а смесь нескольких химических веществ. Её подбирают таким образом, чтобы электролиз протекал при наиболее низкой рациональной для данного процесса температуре. Однако подбор добавок, снижающих температуру плавления основной (рабочей) соли, должен удовлетворять еще ряду требований:

- обеспечивать достаточно высокую электропроводность, низкую вязкость и невысокое давление паров электролита;
- поддерживать необходимую для процесса плотность и поверхностное натяжение расплавленной смеси солей;
- добавляемые соли не должны приводить к возникновению вредных химических процессов (гидролиз, коррозия и т. п.) или к возрастанию их скорости;
- вводимые добавки не должны существенно повышать расходы на исходное сырье.

Наиболее важным условием при выборе состава электролита является то, чтобы добавки по своим электрохимическим свойствам не нарушали основных электродных процессов. Например, добавкой PbCl_2 к MgCl_2 можно снизить температуру плавления последнего, однако при электролизе такой смеси на катоде будет выделяться свинец, а не магний.

Производство алюминия.

Алюминий впервые был получен **Веллером** в 1827 г. действием металлического калия на алюминия хлорид: $\text{AlCl}_3 + 3\text{K} = \text{Al} + 3\text{KCl}$. Затем до конца 80-х годов XIX века алюминий получали вытеснением металлическим натрием из расплава смеси солей $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 3\text{Na} = \text{Al} + 4\text{NaCl}$.

С открытием электрохимического способа получения алюминия (1886 г.) **Эру (Франция) и Холлом (США)** его производство стало быстро развиваться. В настоящее время алюминий получают в млн тонн в год электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (с 1932 г и в СССР). Этот способ производства принципиально сохранился и до настоящего времени. Однако его техническое оформление значительно изменилось, как и производство самого сырья – чистого оксида алюминия Al_2O_3 из глинозема, криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и угольных материалов для электродов.

Это связано с широким применением легкого металла алюминия и его сплавов в авиастроении, автомобилестроении, в транспортном машиностроении. Алюминий применяют в строительстве мостов, промышленных и культурных объектов, спортивных сооружений и жилых домов. Чистый алюминий используют в электротехнике для изготовления кабелей, шинопроводов, конденсаторов, выпрямителей. В химической промышленности из алюминия изготавливают различные сосуды и аппаратуру для хранения и производства органических кислот, спиртов, жиров, масел, в пищевой промышленности – для изготовления технологического оборудования и фольги. Из алюминия изготавливают также мебель, посуду, красители. В производстве ракетного топлива используется свойство алюминиевого порошка гореть с выделением большого количества тепла. В металлургии используется свойство алюминия восстанавливать оксиды тугоплавких металлов (Cr; Mn; W), щелочных и щелочноземельных металлов (Li; Ca; Ba), а также для раскисления и легирования сталей.

Механизм процесса электролиза и продукты электролиза. Основным соединением для получения электролитического алюминия является расплав его оксида Al_2O_3 . Однако оксид алюминия не электропроводен и плавится при температуре около 2050°C , близкой к температуре кипения алюминия. Для снижения температуры электролиза процесс ведут из расплава криолита – комплексной соли гексафтороалюмината натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, в которой глинозем – оксид алюминия хорошо растворяется. Растворение в криолите Al_2O_3 до 10 % по массе снижает температуру плавления смеси на 54 % – до 950°C . Дальнейшее добавление Al_2O_3 приводит к возрастанию температуры плавления. Поэтому работают на смесях криолит-глинозем с содержанием глинозема от 10 до 6 %. Как оказалось, температура электролиза существенно влияет и на выход металла по току, наибольшему выходу соответствует температура 950°C (рис. 5.18.1):

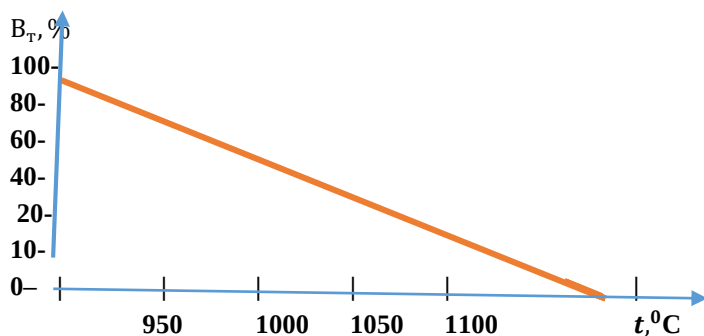


Рис. 5.18.1. Зависимость выхода по току Al от температуры расплава при электролизе

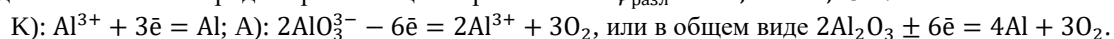
Для увеличения электропроводности в расплав криолита вводится в количестве не более 25 % от его объема смесь фторида натрия и фторида алюминия в соотношении 3÷1. Избыток AlF_3 может привести к большим потерям алюминия за счет испарения этой соли, а избыток NaF недопустим из-за возможности выделения при электролизе металлического натрия.

Процесс электролиза сводится к выделению на катоде металлического алюминия и сгоранию угольного анода за счет выделения на нем кислорода: $3\text{C} + 2\text{O}_2 \rightarrow \uparrow \text{CO}_2 + \uparrow 2\text{CO}$. Алюминий, плотность которого на 10 % больше плотности расплавленного электролита, собирается на дне электролизера, откуда его периодически извлекают. Добавки других солей в криолит снижают плотность раствора и обеспечивают более полное осаждение

металла. Однако *понижение температуры* может заметно *уменьшить эту разницу* (повышается вязкость) и *увеличить потери металла*.

Механизм процесса электролиза:

Как уже было ранее отмечено, основную роль в процессе электролиза играет оксид алюминия, диссоциирующий в расплаве как слабый электролит по уравнению $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{AlO}_3^{3-}$, с последующим разрядом ионов на электродах при потенциале разложения $\varphi_{\text{разл}} = -2,1 \div -2,25 \text{ В}$:



Сравнительный анализ потенциалов разложения других компонентов расплава показывает их существенное отличие: $2\text{NaF} \pm 2\text{e}^- = 2\text{Na} + \text{F}_2$; $\varphi_{\text{разл}} = -4,6 \div -4,9 \text{ В}$; $2\text{AlF}_3 \pm 6\text{e}^- = 2\text{Al} + 3\text{F}_2$; $\varphi_{\text{разл}} = -3,4 \div -3,7 \text{ В}$.

В исследованиях **П. Федотьева** с сотрудниками раскрывается *механизм участия криолита* в процессе электролиза через образование оксифторидных комплексов в расплаве с последующей их диссоциацией:



Перенос тока осуществляется почти полностью ионами Na^+ и F^- .

На катоде разрушаются комплексные ионы с выделением алюминия и накоплением в при катодном поле ионов F^- и AlO_3^{3-} : $3[\text{AlOF}_2]^- + 6\text{e}^- = 2\text{Al} + 6\text{F}^- + \text{AlO}_3^{3-}$. В результате перемешивания анионы AlO_3^{3-} попадают в при анодное пространство и *на аноде* окисляются с высвобождением Al^{3+} : $2\text{AlO}_3^{3-} - 6\text{e}^- = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}_2$.

Авторы допускают и непосредственное окисление комплексного аниона $[\text{AlOF}_2]^-$ по реакции $2[\text{AlOF}_2]^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{F}^-$, однако, ввиду его малой подвижности, вклад в количество накапливаемого на аноде кислорода от разряда оксифтороалюмината невелик. Выделение фтора на аноде также не представляется возможным из-за *высокого перенапряжения разряда аниона F^-* , равного +1,47 В.

Таким образом с учетом всех отмеченных факторов, *суммарный процесс электролиза расплава смеси криолита и глинозёма можно записать реакцией*: $2\text{Na}_3[\text{AlF}_6] + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 12\text{e}^- = 4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{NaF} + 2\text{AlF}_3$.

Последней *завершающей стадией* процесса электролиза является образование оксидов углерода при окислении материала самого анода (сжигание анода): $2\text{O}_2 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{CO}_2$.

Получение сырья для производства алюминия. Из многочисленных типов руд, содержащих Al, исходным сырьем для производства алюминия и его сплавов с кремнием служат *бокситы, нефелины, алуниты и каолины*. Важнейшей рудой являются *бокситы*, содержащие от 30 до 70 % Al_2O_3 ; 1–15 % SiO_2 ; 2–35 % Fe_2O_3 ; 2–4 % TiO_2 .

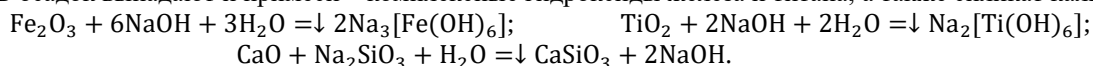
Нефелин входит в состав *апатит-нефелиновой породы*, основными компонентами которой являются апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Для разделения компонентов породы её подвергают *флотационному обогащению*, получают апатитовый концентрат (используемый для производства фосфорных удобрений) и нефелиновый концентрат как сырьё для производства глинозёма. Состав нефелинового концентрата (в %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20 \div 30$; $\text{SiO}_2 - 40 \div 45$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3 \div 7$; $\text{CaO} - 2 \div 8$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \sim 10$; примеси - ~ 5 .

Алуниты представляют собой основной сульфат алюминия и калия (или натрия) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$. Содержание ведущего компонента в пересчете на Al_2O_3 составляет в среднем 20–22 %.

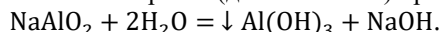
Каолины содержат смесь оксидов натрия (или калия), кремния и алюминия $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, массовая доля оксида алюминия в них достигает 40 %. Однако вследствие высокого содержания SiO_2 из каолинов выгоднее получать сплавы Al – Si, чем чистый алюминий.

Производство глинозёма – чистого оксида алюминия. Способы его получения из исходного сырья (содержащего электроположительные по отношению к Al металлы) делят на три группы: *щелочные, кислотные и электротермические*. Последние два уже в широкой практике не применяются из-за больших потерь основного металла. *Способ выщелачивания бокситов* предложил **К. Байер** в 1886 г. Сущность способа: *обработка бокситов 40 %-м раствором щелочи* в течение 2–3 ч при температуре 160–170 °С и давлении 3–4 атм. с образованием водорастворимого алюмината натрия: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. При этом в щелочи растворяются и основные соли алюминия, и кремнезем: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Однако впоследствии силикат натрия реагирует с алюминатом, образуя нерастворимый алюмосиликат, выпадающий в осадок: $2\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \downarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaOH}$. Этот побочный процесс *не позволяет использовать способ Байера для выщелачивания бокситов с содержанием кремнезёма свыше 6 %*. В осадок выпадают и примеси – комплексные гидроксиды железа и титана, а также силикат кальция:



После промывки и фильтрации пульпы в отвал уходят осадки, а в фильтрате остаётся раствор NaAlO_2 , который подвергают *гидролизу*. Эта операция в технологии называется *выкручиванием или декомпозицией* и протекает в течение 75–90 ч в специальных аппаратах (декомпозилах) при сильном разбавлении:

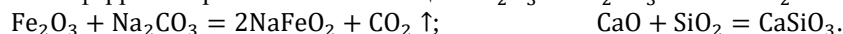


Для затравки и образования центров кристаллизации в раствор вводят небольшое количество $\text{Al}(\text{OH})_3$.

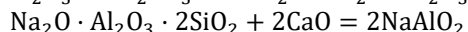
Осадок гидроксида алюминия тщательно промывают, фильтруют. Фильтрат (разб. NaOH) упаривают и возвращают в аппараты выщелачивания. Осадок подвергают *термообработке* при температуре 1200 °С до *полного обезвоживания* во вращающихся трубчатых печах: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Полученный химически чистый оксид алюминия (*глинозём*) направляется на электролиз.

При большом содержании SiO_2 и Fe_2O_3 в бокситах для получения глинозёма пользуются комбинированным щелочным способом **А. Яковкина – И. Лелеева (1988 г.)**. Размолотый *боксит* смешивают с содой Na_2CO_3 и

негашеной известью CaO и *спекают* в трубчатых печах при температуре 1150–1250 °С. В результате образуются алюминат и феррит натрия и силикат кальция: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$;



Побочным продуктом образуется и алюмосиликат натрия, но в присутствии извести он вновь превращается в алюминат натрия и силикат кальция: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$;



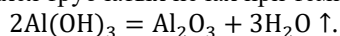
Таким образом, основными составляющими *спёка* являются NaAlO_2 ; NaFeO_2 ; CaSiO_3 . В число побочных продуктов входят титанат кальция и силикат натрия: $\text{TiO}_2 + 2\text{CaO} = \text{Ca}_2\text{TiO}_4$, $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$.

Полученный *спёк охлаждают*, размалывают и *выщелачивают* водой. В раствор переходят алюминат и силикат натрия. Феррит натрия разлагается водой с образованием нерастворимого гидроксида железа (III): $\text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$. А *титанат* кальция и *силикат* кальция образующиеся по приведенным выше реакциям, в воде не растворяются, с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ они образуют красный шлам, идущий в отвал.

Отфильтрованный раствор алюмината и силиката натрия идет на *обескремнивание* с помощью известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и нагревания в автоклавах под давлением 1,5–2,5 атм. Большая часть SiO_2 переходит в осадок в виде *алюмосиликата* кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \downarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{NaOH}$.

Осадок (белый шлам) отделяют и фильтрат *алюмината натрия* разлагают подогретой водой, насыщенной углекислым газом (*декомпозиция и карбонизация*): $2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \downarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Раствор фильтруют от $\text{Al}(\text{OH})_3$, выпаривают и Na_2CO_3 возвращают на спекание с новыми порциями боксита, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ обезвоживают во вращающихся трубчатых печах при температуре 1200 °С:



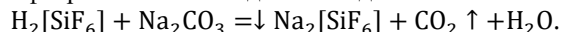
Полученный химически чистый оксид алюминия (*глинозём*) направляется на электролиз.

Описанным способом пользуются для *извлечения глинозема и из нефелинов*.

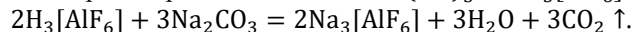
Производство криолита. Основным сырьем для производства $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ является *плавиковый шпат* CaF_2 . Его нагревают после очистки до 200 °С во вращающихся трубчатых печах с серной кислотой:

$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$. Содержащийся в плавиковом шпате кремнезем взаимодействует с HF с образованием тетрафторида кремния SiF_4 , который в избытке плавиковой кислоты образует более устойчивое гетерополисоединение $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – гексафторокремневодородную кислоту: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Для её удаления в печь вводят соду, образующийся при этом труднорастворимый комплекс $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ – натрия гексафторосиликат выпадает в осадок:



В очищенную таким образом плавиковую кислоту вводят гидроксид алюминия и соду, реакции приводят к образованию гексафтороалюмината натрия – криолита: $12\text{HF} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = 2\text{H}_3[\text{AlF}_6] + 6\text{H}_2\text{O}$;

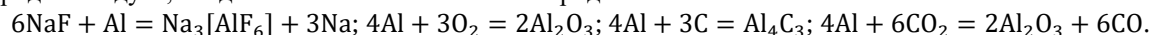


Осадок криолита *после фильтрации и сушки при температуре 150 °С* является окончательным продуктом.

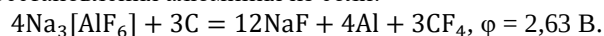
Производство электродов для гальванической ванны электролиза. *Катодное устройство* состоит из *стального кожуха, футерованного угольными блоками и плитами* (собственно катод). Токоподводами являются *стальные стержни, залитые чугуном* и заложенные в нижнюю часть угольных блоков. Швы между блоками заделывают угольной массой. Анодное устройство делается двух типов: а) с обожженными угольными анодами; б) с самообжигающимися анодами. Аноды изготавливают из смеси прокаленного и размолотого *антрацита с нефтяным коксом*. В процессе электролиза на аноде выделяется кислород, вступающий в реакцию с углеродом с образованием CO и CO_2 , следовательно, *аноды* расходуются в процессе работы ванны. Разница между устройствами а) и б) заключается в том, что в первом случае аноды состоят из спрессованной угольной массы, обожженной под высоким давлением, а во втором – из рыхлой массы, загруженной в алюминиевый кожух. Такая масса сама спекается под влиянием температуры расплава.

Анод должен содержать уголь высокой чистоты без примесей оксидов металлов, обладать высокой электропроводностью, малой пористостью, не окисляться на воздухе.

Побочные процессы при электролизе. Выход по току при техническом электролизе криолито-глинозёмного расплава составляет лишь 86–90 %. Это связано с наличием многочисленных побочных процессов как на электродах, так и в электролите. Основной *причиной, снижающей выход по току, является растворение алюминия в электролите* с образованием комплексных фторидов алюминия и натрия, их взаимодействие с кислородом воздуха, анодными газами и самими электродами:



Для расплавов солей фторидов на угольных электродах характерен также т.н. «*анодный эффект*», когда при работе на *предельных плотностях тока* вместо реакций разряда ионов на аноде начинается процесс окисления самого угольного электрода и восстановления алюминия из соли:



Образующиеся при этом фториды углерода CF_4 , C_2F_6 ухудшают смачиваемость анода и обладают изоляционными свойствами, что практически прерывает процесс электролиза и вызывает сильный разогрев электролита. Появление анодного эффекта в криолито-глинозёмном расплаве наступает при снижении концентрации оксида алюминия до 1–2 %. Снять анодный эффект можно постоянной корректировкой состава электролита и его интенсивным перемешиванием.

При изучении темы 19 «**ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ**» особое внимание следует уделить принципиальным отличиям этих технологий от производства менее активных металлов. В этой теме рассматриваются вопросы производства магния и натрия, других металлов I и II групп, а также тугоплавких металлов и их сплавов.

1. Производство магния.

Рассмотрение этой под темы следует начать с анализа направлений *применения магния*. Они основаны на высокой реакционной способности этого металла. Магний широко используется в металлургии для раскисления (поэтапного снижения доли кислорода) и модификации специальных сталей и сплавов цветных металлов, при получении легких сплавов и тугоплавких металлов (например, титана), в пиротехнике, в магнийорганическом синтезе, при гидратации веществ. Легирование самого магния такими металлами как Al, Mn, Zr, Be значительно улучшает механические свойства магниевых сплавов и повышает их коррозионную стойкость. Газонепроницаемость сплавов магния способствует их применению в самолетостроении, транспортном машиностроении, станкостроении, приборостроении.

В настоящее время годовое производство магния за рубежом достигает 300 тыс. т и ежегодно увеличивается на 5–6 %. Рост производства магния обусловлен расширением области его применения для легирования *алюминиевых сплавов*, замены алюминия в литых изделиях, применением в цветной металлургии при производстве титана, использованием в черной металлургии для десульфурации чугуна и стали, модифицирования чугуна.

Магний *значительно распространен в земной коре*, его кларк 2,35 %. Существенная доля запасов магния находится в воде морей и океанов, содержащей в среднем 0,3 % MgCl_2 , 0,04 % MgBr_2 , 0,18 % MgSO_4 . По ориентировочным подсчетам, в гидросфере имеется $1,85 \cdot 10^{15}$ т магния, однако из-за малой концентрации добыча его из морской воды обходится дорого и применяется в странах, бедных другими видами сырья (США, Норвегия, Англия). Пригодные для производства ископаемые соединения магния – *карналлит* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *магнезит* MgCO_3 и *доломит* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ в изобилии находятся в недрах Российской Федерации. В России около 80 % магния получают из карналлита и 20 % из магнезита.

Металлический магний получают двумя способами – *электротермическим* (или *металлотермическим*) и *электролитическим*. Как явствует из названий, в обоих процессах участвует электричество. Но в первом случае его роль сводится к обогреву реакционных аппаратов, а восстанавливают оксид магния, полученный из минералов, химической реакцией с каким-либо восстановителем – например, *углем, кремнием, алюминием*. Этот способ довольно перспективен, в последнее время он находит все большее применение, т. к. производство осуществляется при помощи более простой аппаратуры и дешевого топлива. Преобладающее место среди термических способов получения магния занимают *силико-термический и карбидо-термический способы*. Оба способа основаны на вытеснении **магния** из его соединений другими металлами и неметаллами.

В чем суть **термического способа** получения магния? Для восстановления оксида магния при высокой температуре используют *кокс, кремний или карбид углерода*. Восстановление MgO при помощи *углерода* при высоких температурах протекает по реакции $\text{MgO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{CO}$. Процесс осуществляется в *электродуговых печах* при температуре выше 2000°C . В связи с этим магний в момент восстановления *выделяется в парообразном состоянии* (Mg кипит при температуре 1107°C). Реакция восстановления магния углеродом обратима и с понижением температуры магний окисляется монооксидом углерода. Для того чтобы процесс не шел в обратную сторону, нужно смесь парообразного магния и монооксида углерода быстро охладить до $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (Mg плавится при 650°C). Для этого ее разбавляют нейтральными газами.

Применение **кремния** позволяет получать магний из относительно дешевого сырья – *доломита* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, не проводя предварительного разделения магния и кальция. С участием доломита протекают реакции: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 = \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$; и $2\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Si} = \text{CaSiO}_3 + 2\text{Mg}$.

Восстановление ведут в ретортах из нержавеющей стали, соединенных с кристаллизаторами. Процесс происходит в *вакууме* (0,1 атм) при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Нагрев реторт ведут в специальных печах, обогреваемых топливом или электричеством. В качестве восстановителя используют сплавы кремния с железом или алюминием. На 5 т доломита требуется 1 т 75-процентного ферросилиция. В одну реторту загружают примерно 3,5–4 т шихты, из которой получают до 500–600 кг магния.

Карбидо-термический метод получения магния заключается в восстановлении магния из оксида магния при помощи карбида кальция по реакции: $3\text{MgO} + \text{CaC}_2 \rightarrow 3\text{Mg} + \text{CaO} + 2\text{CO}$. Из оксида магния и карбида изготавливают брикеты, которые нагружают в реторты и *нагревают в вакууме до $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$* . При этой температуре *восстанавливаемый магний возгоняется и конденсируется* в виде кристаллов в охлаждаемом кристаллизаторе. Преимущество термического способа состоит в том, что он позволяет получать магний более высокой чистоты. Сегодня 70 % магния получают электролизом его солей, но 30 % – термическим восстановлением его оксида.

Получение магния электролизом расплавов. Основной промышленный способ получения магния — *электролитический*. Промышленный метод основан на получении металлического магния электролизом расплава смеси безводных хлоридных солей магния MgCl_2 (*бишофит*), натрия NaCl и калия KCl . Электрохимическому восстановлению подвергается хлорид магния: MgCl_2 (электролиз) = $\text{Mg} + \text{Cl}_2$.

Расплавленный металл периодически отбирают из электролизной ванны, а в нее добавляют новые порции магнийсодержащего сырья. Способ включает в себя *несколько технологических циклов*:

- а) получение химически чистых компонентов из природного сырья;
- б) проведение процесса электролиза;
- в) очистка продукта электролиза – магния от посторонних включений.

Рассмотрим эти технологические циклы подробнее.

Процесс а) подготовка электролита для получения магния электролизом. Процесс получения магния из расплава чистого MgO электролизом **невозможен** по тем же основаниям, что и получение других металлов из неэлектропроводных оксидов. **Сырьем** для производства металлического магния служит оксид магния MgO, получаемый **из магнезита** $MgCO_3$ или **доломита** $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, восстановлением его углеродом или кремнием, или электролизом. Исходным сырьем могут быть также природные минералы **карналлит** $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и **бишофит** $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, морская вода, содержащая 0,3 % $MgCl_2$, или озерная вода (содержание $MgCl_2$ в соляных озерах 8–15 %). В настоящее время электролизом получают более 70 % общего количества магния.

Процесс б): электролиз. Впервые магний в промышленных условиях был получен электролизом расплава его соли – хлорида магния на угольных электродах по схеме: $MgCl_2 = Mg^{2+} + 2Cl^-$; К): $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$; А): $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$; или в общем виде $MgCl_2 \pm 2e^- = Mg + Cl_2$.

Для снижения температуры плавления электролита и улучшения его физико-химических свойств в систему вводились хлориды калия и натрия. Основная сложность в производстве магния из хлоридов заключается в необходимости приготовления **полностью обезвоженного электролита**. Процесс обезвоживания бишофита или карналлита **относится к одному из наиболее сложных в химической технологии**. При нагревании кристаллогидрата до 182 °С из него достаточно легко удаляются 4 молекулы воды: $MgCl_2 \cdot 6H_2O = MgCl_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$; и $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O = KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$, но удаление оставшихся двух молекул требует более высокой температуры до 500 °С, при которой начинается **гидролиз соли магния и разложение продукта гидролиза** по уравнениям: $MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)Cl + HCl + H_2O$; $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons KCl + Mg(OH)Cl + HCl + H_2O$; $Mg(OH)Cl \rightleftharpoons MgO + HCl$.

Поэтому обезвоживание минералов проводят в две стадии. Первую стадию обезвоживания ведут в трубчатых вращающихся печах **без расплавления шихты**. Затем на второй стадии в печь вводят избыток HCl (равновесие реакции разложения основной соли магния смещается влево), расплавляют состав при более высокой температуре и добиваются обезвоживания испарением влаги. Однако при этом **электролит обогащается HCl**, что создает дополнительные проблемы, т. к. в процессе электролиза **наводороживается при катодное пространство**.

Гораздо более надежным оказался **современный способ получения безводного $MgCl_2$ хлорированием MgO**, получаемого при термическом разложении карбонатных пород, содержащих магний – доломитов и магнезитов: $MgCO_3 = MgO + CO_2$; $MgCO_3 \cdot CaCO_3 = MgO + CaO + 2CO_2$. Процесс хлорирования с участием восстановителя – **кокса** проводится в электрических печах шахтного типа при 900 – 1000 °С: $MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO$; $2MgO + C + 2Cl_2 = 2MgCl_2 + CO_2$. При более низких температурах: $MgO + CO + Cl_2 = MgCl_2 + CO_2$. Для хлорирования используется **хлор, получаемый при электролизе хлорида магния**. Однако используется лишь 75 % произведенного хлора, остальной тратится на побочные процессы, в основном на хлорирование воды.

Режимы электролиза. Температура плавления хлорида магния 718 °С, поэтому содержащиеся в карналлите или добавляемые в бишофит KCl и NaCl играют роль флюсов, **значительно снижая температуру плавления** (на 250 – 280 °С). Они также **увеличивают электропроводность расплава и его плотность**. Плотность жидкого магния меньше плотности электролита, он всплывает на поверхность расплава и извлекается из электролизера декантацией. Для регулирования плотности электролита и снижения его вязкости в расплав вводят добавки $CaCl_2$ или $BaCl_2$. Таким образом, состав электролита (в мас. %) следующий: $\omega(MgCl_2) - 6 \div 15$; $\omega(KCl) - 40 \div 70$; $\omega(NaCl) - 20 \div 40$; $\omega(CaCl_2) - 1 \div 2$.

Конкуренции выделения магния на катоде нет, т. к. значения потенциалов разложения катионов при температуре процесса 500 – 800 °С следующие: $\varphi'_{разл}(Mg^{2+}) = -2,42$ В, с учетом перенапряжения на графите $\varphi_{разл}(Mg^{2+}) = -2,6 \div -2,7$ В; $\varphi_{разл}(K^+) = -3,29$ В; $\varphi_{разл}(Na^+) = -3,16$ В. **Напряжение на клеммах электролизера 5-6 В, плотность тока 40 – 50 А/дм², выход по току составляет 80 %**. **Производительность – 1000 кг Mg в сутки**.

Процесс в) очистка продукта электролиза – магния от посторонних включений необходима, т. к. при электролизе могут возникнуть **побочные процессы**. К ним относятся: взаимодействие катодного металла со следами влаги в электролите или в воздухе и с остатками солей-примесей: $Mg + H_2O = MgO + H_2$, $MgSO_4 + Mg = 2MgO + SO_2$, $MgSO_4 + 3Mg = 4MgO + S$, $2FeCl_3 + 3Mg = 3MgCl_2 + 2Fe$.

Так как полученный таким способом магний содержит сравнительно много (около 0,1 %) примесей, при необходимости «сырой» магний **подвергают дополнительной очистке**. С этой целью используют электролитическое рафинирование, переплавку в вакууме с использованием специальных добавок – флюсов, которые «отнимают» примеси от магния или перегонку (сублимацию) металла в вакууме. Чистота рафинированного магния достигает 99,999 % и выше.

Для получения магния используют не только минеральное сырьё, но и **морскую воду**. Однако затраты энергии в этом случае настолько высоки, а массовая доля магния в морской воде настолько низкая, что метод представляет только теоретический интерес. Есть еще один вариант получения магния электролизом – использование **неводных растворов**. Однако этот способ получения магния пока экономически менее выгоден по сравнению с электролизом солевых расплавов. Но если бы удалось подобрать дешевый электролит, в котором не

протекали бы побочные реакции и выход по току достигал бы 100 %, электролитическое выделение магния из неводных растворов могло бы представить практический интерес.

2. Производство натрия.

Натрий уже более 200 лет получают *электролизом расплава поваренной соли* (солевой способ), хотя первые промышленные способы основывались на *электролизе расплава щелочи* (щелочной способ). Однако сам NaOH является дорогим продуктом, а поэтому и экономически менее эффективен щелочной способ, хотя им пользуются в некоторых странах и сегодня.

Основными потребителями металлического натрия являются химические предприятия по производству продуктов неорганического и органического синтеза: фармацевтических препаратов, детергентов (синтетических моющих средств), цианидов, синтетического каучука, индиго, гидрида натрия. На применяется также как восстановитель в производстве металлического К и тугоплавких металлов, для модификации в раскислении сплавов цветных металлов, специальных сталей, без оловянистых антифрикционных сплавов. Натрий и его сплавы с калием являются эффективными теплоносителями для атомных реакторов.

Электролизу расплава NaCl соответствует совершенно простая схема: $2\text{NaCl} \pm 2\bar{e} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$. Однако на практике эта простая на вид реакция осложняется рядом побочных процессов, а также обстоятельств, затрудняющих осуществление производственного процесса. *Основная сложность* заключается в том, что NaCl плавится при 800 °С, а температура кипения чистого натрия 883 °С. Это означает, что если температура в электролизере превысит 800 °С давление паров натрия становится настолько высоким, что он почти *полностью испаряется*. Более того, при столь высокой температуре натрий энергично *растворяется в расплаве*, активно взаимодействует с кислородом воздуха и с веществами, входящими в состав футеровки электролизера. Большие затруднения встречаются и при выборе материала для аппаратуры, он должен быть стоек при высокой температуре по отношению к таким химически активным веществам с противоположными свойствами, как Na и Cl₂.

Для снижения температуры электролиза и обеспечения хорошего выхода по току в расплав *вводят* легкодоступные и дешевые соединения, образующие с NaCl *низкоплавкие смеси, не содержащие электроположительных по отношению к Na⁺ катионов и кислородсодержащих анионов* (CO₃²⁻; NO₃⁻; OH⁻; SO₄²⁻), а также Br⁻ и I⁻, способных изменить анодный процесс. В то же время эти соединения не должны участвовать в электролизе, чтобы не загрязнять продукты, не должны увеличивать растворимость натрия в расплаве, не снижать электропроводность электролита. С учетом всех перечисленных требований к добавкам, наиболее эффективными оказались: KCl; CaCl₂; BaCl₂; NaF; KF (CaF₂ и BaF₂ неприменимы из-за их высокой температуры плавления).

На практике используются *три типа электролитов*:

1) *Фторидный*, состоящий из 62,5 % по массе NaCl, 25 % NaF, 12,5 % KCl. $T_{\text{пл}} = 570$ °С, электролиз ведут при $t = 650 - 670$ °С. Имеет *наивысшую электропроводность* из всех типов электролитов, но добавки быстро расходуются, т. к. взаимодействуют с материалом футеровки и графитовым анодом (анодный эффект).

2) *Хлоридный*, смесь NaCl (42 %) и CaCl₂ (58 %). $T_{\text{пл}} = 505$ °С, электролиз ведут при $t = 600 \pm 10$ °С. Недостатком является *высокая гигроскопичность CaCl₂*, требуется его предварительное обезвоживание, кроме того, электролиз при температуре 600 °С сопровождается образованием большого количества шлама.

3) *Тройной хлоридный*, состоящий из 32–40 % NaCl, 36–42 % CaCl₂, 22–26 % BaCl₂. $t_{\text{пл}} = 455$ °С, электролиз ведут при $t = 550 \pm 10$ °С. *Наиболее легкоплавкий* электролит, что способствует повышению V_t и удлиняет срок службы материалов электролизера. Облегчена корректировка состава электролита по сравнению с фторидным. Растворимость натрия при 600 °С во всех трех электролитах невелика и выход по току достигает 75–80 %. Сила тока 24000 А, плотность тока на графитовых электродах ~100 А/дм², напряжение на электролизере ~6 В. Металлический Na, будучи в 2 раза легче расплава, всплывает на его поверхность и извлекается.

Вредными примесями в электролитах являются присутствие влаги, сульфаты, катионы железа и соприкосновение расплава с воздухом, приводящие:

а) к *побочным процессам в электролите*: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ (сам H₂ безвреден, но увеличивается расход металла, что снижает выход по току); $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}$, $4\text{Na} + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{S} + \text{O}_2$ (тугоплавкая и трудноотделимая корка Na₂O и S, покрывающая катод и увеличивающая его сопротивление); $4\text{Na} + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (загрязнение атмосферы парами SO₂); $6\text{Na} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Fe}$; $2\text{Na} + \text{Fe}^{2+} = 2\text{Na}^+ + \text{Fe}$ (загрязнение расплава тяжелыми металлами);

б) к *увеличению расхода энергии на побочные процессы на электродах*: на катоде $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$; $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; на аноде $2\text{SO}_4^{2-} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{SO}_3$; $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

3. Производство других металлов I и II групп, а также тугоплавких металлов и их сплавов.

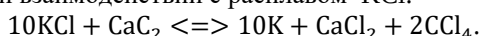
Электролиз расплавленных солей металлов I и II групп имеет промышленное значение только для производства лития, бериллия и кальция. Получение K, Ba, Rb, Cs электролизом невозможно из-за их высокой химической активности и большой растворимости в расплавленных солях. Их получают термическим восстановлением Na, CaC₂, Al, Si, Fe – Si, Al – Si. Электролизом расплава получают и тугоплавкие металлы Ti, Zr и др., а также сплавы. В этом случае используется *жидкий катод* из металла-одного из компонентов будущего сплава, например, из свинца.

Литий – самый перспективный металл в создании высокоэффективных ХИТ, а также в качестве исходного сырья при производстве *термоядерного топлива*.

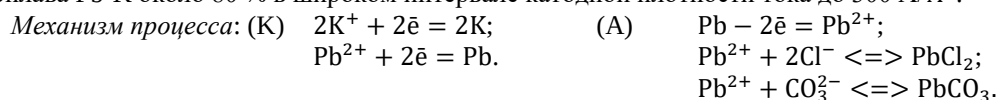
Электролитическое получение Li основано на электролизе расплавленной при 450 – 500 °С смеси равных по массе количеств LiCl и KCl или смеси 13 % LiCl и 87 % LiBr, имеющей температуру плавления ~520 °С.

Металлический литий всплывает на поверхность расплава, откуда его периодически извлекают. Выход по толку 75 % при напряжении 8–12 В. Расход электроэнергии около 50 кВт·ч на 1 кг лития. Электролизер футерован керамикой, анод графитовый, катод стальной подается через дно. Электродные пространства разделены керамической диафрагмой. Основные недостатки – использование дорогих реактивов – LiCl и LiBr, высокий удельный расход энергии, загрязнение продукта калием и натрием, переход в металл из футеровки Si, Fe, Al, Mg и Ca. В последние годы разработан вакуум-термический метод восстановления алюмината лития порошком алюминия при температуре около 1200 °С и давлении 0,1 мм рт. ст., выход лития при этом составляет 90 % металла высокой чистоты: $\text{LiAlO}_2 \cdot \text{Li}_3\text{AlO}_3 + \text{Al} = \text{Li} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Представляет интерес электролитический метод получения сплава Li – Ca с содержанием последнего 60–70 %. Электролит состоит из 60 % LiCl, 40% CaCl_2 с температурой плавления около 500 °С. Выход по току при температуре электролиза 580 – 620 °С составляет 75–85 % при плотности тока 50–55 А/дм² и напряжении 9–13 В.

Калий. Калий обладает более высокой химической активностью, чем натрий. Применяется для производства сильнейшего окислителя – пероксида калия KO_2 , содержащего атомарный кислород. Технология получения калия и сплавов его с натрием основана на реакциях замещения калия натрием в его соединениях KOH или KCl: $\text{KOH} + \text{Na} \rightleftharpoons \text{K} + \text{NaOH}$. В аппаратах обменного разложения сверху подают расплав KOH с температурой около 450 °С, а снизу – расплавленный Na. Реакция обратима, хотя и смещена в сторону образования металлического калия. Если проводить процесс в вакууме (для снижения температуры кипения), то можно вместо натрия использовать Al, Si, CaC_2 при взаимодействии с расплавом KCl:



Учитывая обратимость процессов, продукт восстановления обогащен примесями и нуждается в доочистке вакуумной перегонкой. Сплав свинца с 6–8 % калия получают электролизом расплава KCl – K_2CO_3 на свинцовом аноде и железном катоде в электролизерах на 12–18 кА при 680 – 720 °С и напряжении 6,2–7,5 В с выходом по току сплава Pb-K около 80 % в широком интервале катодной плотности тока до 300 А/м².



Выход катодного свинца за счет разрушения анода и образования нерастворимых соединений идет с определенным перенапряжением, что дает возможность восстанавливаться и калию. Полученный в электролизере сплав отсасывают с помощью вакуумного ковша и направляют на вакуумную разгонку. Отгоняют калий при температуре 650 °С и давлении 0,1 мм рт. ст. Пары калия поступают в конденсатор, а обедненный калием сплав возвращается в электролизер на повторное насыщение. Над электролизером для предотвращения окисления калия воздухом создается защитная инертная атмосфера, очищенная от O_2 и осушенная N_2 .

Кальций. Основное применение кальция – как непосредственного восстановителя в химической и металлургической промышленности, или как исходного реагента для получения гидрида кальция CaH_2 при производстве тугоплавких металлов, а также в роли раскислителя для специальных сталей и медных сплавов.

Электролитическое получение кальция очень сложно, несмотря на простоту самих электродных реакций **К**): $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$; **А**): $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$. Исходный минерал, CaCl_2 , плавится при температуре 774 °С, а кальций плавится при 851 °С. Зато образующийся на катоде металл хорошо растворим в расплаве соли с образованием субхлорида кальция: $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} = 2\text{CaCl}$, перемещающегося к аноду и там разлагающегося с возвращением системы в исходное состояние, что резко снижает выход металла по току: $2\text{CaCl} - 2\bar{e} = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}^{2+}$.

Чтобы избежать подобной ситуации, создана конструкция с соприкасающимся с электролитом стальным катодом и графитовым анодом (рис. 5.19.1).

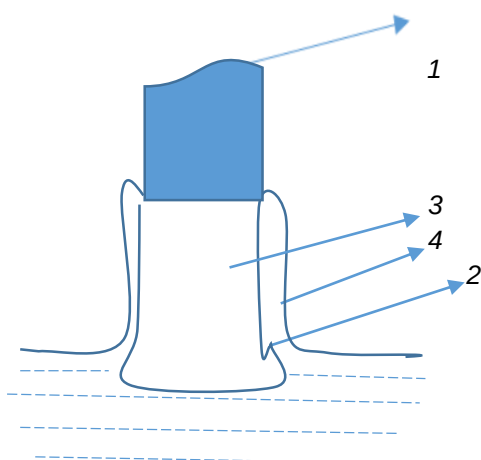


Рис. 5.19.1. Катод соприкосновения: 1 – катод стальной (полый); 2 – расплав электролита; 3 – застывший кальций; 4 – корочка застывшего электролита

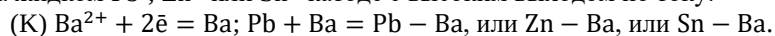
Катод (1), охлаждаемый водой, нижним концом только касается поверхности электролита (2). Выделяющийся на катоде кальций застывает на нем и по мере электролиза катод с застывшим на нем металлом медленно вытягивается из расплава. Таким образом, затвердевший Ca (3), защищенный от взаимодействия с кислородом инертной атмосферой, содержит до 80 % чистого металла. При достижении длины катодного стержня 500–700 мм электролиз останавливают, стержень обламывают, железный катод приводят в соприкосновение с расплавом и электролиз возобновляют.

На графитовом аноде выделяется хлор, собираемый в специальные емкости. Соотношение поверхностей катода и анода ($S_k \div S_a \cong 1 \div 10$) таково, что катодная плотность тока в десятки раз выше анодной ($i_k > i_a \cong 10$). В этом случае температура у катода выше ~ на 50 °, чем в объеме электролита, что понижает растворимость металла и увеличивает выход по току. Режим электролиза: катодная плотность тока 1200–1500 А/дм², напряжение на клеммах 15–17 В.

Барий. Главная сфера применения бария, основанная на его способности активно взаимодействовать с O₂ и N₂, это гетер в производстве вакуумных приборов. Вследствие огромной растворимости бария в его расплавленных солях, высокой температуры плавления последних, легкой окисляемости металла на воздухе и высокого электроотрицательного потенциала разряда ионов Ba²⁺, получение его электролизом из расплавов оказалось технически невозможным. Барий получают восстановлением его оксида порошком алюминия при 1000 °С в высоком вакууме: $4\text{BaO} + 2\text{Al} = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ba}$.

Полученный при конденсации паров барий засасывается в медные трубки-изложницы, защищающие Ba от окисления, и протягивают в тонкую биметаллическую проволоку. В таком виде Ba сохраняется и используется в производстве вакуумных приборов.

Недавно появились первые промышленные технологии получения сплавов бария при электролизе расплавов BaCl₂ с KCl или NaCl на жидком Pb-, Zn- или Sn- катоде с высоким выходом по току:



Однако отгонка бария из таких сплавов затруднена примесями щелочных металлов, а поэтому применение таких сплавов пока ограничено.

4. Производство тугоплавких металлов. Для технического получения тугоплавких металлов (Be, Ti, Zr, Ta, Nb) разрабатываются методы их термического восстановления из природных соединений с помощью Al, Mg, Na, Si, CaC₂, сплавов Al – Si и Si – Ca в вакууме или в атмосфере инертного газа. Например, восстановление титана проводят при 800 – 900 °С в вакууме:



Очень чистые металлы рассматриваемой категории получают при термическом разложении их йодистых соединений: $\text{ZrI}_4 = \text{Zr} + 2\text{I}_2$.

Электрохимическим способом пока удается получать лишь бериллий и титан.

Бериллий. Малая плотность (1,84 г/см³), высокие прочность и температура плавления, стойкость против окисления позволяют использовать бериллий как один из лучших замедлителей и отражателей в высокотемпературных атомных реакторах. Сплавы Cu-Be обладают высокими прочностью, электропроводностью, сопротивлением усталости, что важно для пружин электрических приборов и автоматики.

Наиболее чистый Be получают из смеси BeCl₂ с NaCl по 50 вес. % при 300 – 350 °С в электролизере со сменным Ni- катодом. Электролиз проводят в две стадии: на первой – при низком напряжении на катоде осаждаются металлы более электроположительные, чем Be; на второй – катод сменяют и на свежем металле осаждают Be высокой чистоты в виде твердого порошка в диафрагменном мешке. Катод с металлом отмывают водой, порошок просеивают, более мелкую фракцию, загрязненную примесями, подвергают рафинированию.

Титан. Имеет высокую механическую прочность при малой плотности и весьма устойчив против коррозии, поэтому используется как **конструкционный материал**. Свойства титана значительно улучшаются легирующими добавками Cr, Mo, V, Mn, Si. Присадки 5–10 % Ti к Cu и Al улучшают их физико-химические свойства. Ti широко применяется для производства твердых и жаропрочных сплавов. В виде порошка Ti используется как газопоглотитель (гетер) в электровакуумной промышленности.

Самый распространенный способ производства титана – термическое восстановление TiCl₄ магнием или натрием (см. выше). Попытки получить металл из расплава не получили практического применения из-за низкой электропроводности TiCl₄. Поэтому готовят смесь расплавленных солей хлоридов и фторидов щелочных металлов 50 % NaCl, 30 % KCl, 20 % NaF, в которую вводят TiCl₄ в газообразном состоянии, с последующим электрорафинированием титана-сырца в расплавленных электролитах.

Для предупреждения попадания в металл O₂, N₂, H₂, а также металлических примесей проводится глубокая химическая очистка солей до их расплавления (обезвоживание в условиях, исключающих гидролиз), затем расплавление в вакууме или в атмосфере аргона Ar; введение в герметичный электролизер без соприкосновения с воздухом. Электролиз ведут при 680 – 700 °С, напряжении на клеммах ~ 6 В, при начальной плотности тока на катоде 8 А/см², выход по току около 70 %. Выделяющийся на аноде хлор отсасывается вакуумом и анод промывается аргоном.

5.2.ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ V

Тест № 8

к темам 18–19: «Технологические основы производства расплавленных соединений. Производство алюминия», «Электроэкстракция. Электролитическое производство щелочных и щелочноземельных металлов и их сплавов».

Трудоемкость 5 баллов

Выбрать правильный ответ.

1. При промышленном электролизе расплавов щелочей обязательным условием является ...
 - а) введение добавки в виде соли основного металла для увеличения скорости электролиза;
 - б) наличие диафрагмы для разделения анодного и катодного пространства и предотвращения взрыва;
 - в) введение добавки оксида основного металла для снижения температуры расплава;
 - г) наличие диафрагмы для разделения катодного и анодного пространства и введение добавки соли основного металла для увеличения электропроводности.
2. Роль добавок при электролизе расплавов заключается в ...
 - а) увеличении скорости электролиза за счет добавок сильных электролитов;
 - б) уменьшении скорости либо прекращении электролиза побочных реакций;
 - в) увеличении электропроводности расплавов слабых электролитов и неэлектролитов;
 - г) уменьшении сопротивления электролита за счет ионизации добавок.
3. При электролизе 5 моль расплава калия хлорида на электродах образуется:
 - а) по 5 моль вещества на катоде и аноде;
 - б) 2,5 моль вещества на катоде и 5 моль вещества на аноде;
 - в) по 2,5 моль вещества на катоде и аноде;
 - г) 5 моль вещества на катоде и 2,5 моль вещества на аноде.
4. Электроэкстракция металлов из расплавов требует особых условий потому что ...
 - а) удельная плотность расплава чистого металла и расплава его солей или оксидов не совпадают;
 - б) высокая температура процесса вызывает активное взаимодействие электродов с электролитом и с продуктами электролиза;
 - в) электропроводность расплава всегда ниже электропроводности раствора и для её увеличения нужны смеси нескольких компонентов;
 - г) сырье для электролиза из расплава требует особой чистоты и в природе не встречается.
5. Основное отличие электротермических технологий получения металлов от электрохимических заключается в том, что ...
 - а) в первом случае используются высокие температуры, а во втором – преимущественно стандартные;
 - б) электротермия реализуется в мартеновских печах, а электрохимия – в индукционных и шахтных электропечах;
 - в) электротермические технологии используют расплавы реагентов, а электрохимические – растворы, преимущественно водные;
 - г) в первом случае электрическая энергия является лишь источником технологического тепла, а во втором – прямым участником окислительно-восстановительных технологических процессов.
6. Установите соответствие между формулой соли и продуктами электролиза расплава этой соли, которые выделились на инертных электродах. (для ответа к каждой позиции, обозначенной буквой, подберите соответствующую позицию, обозначенную цифрой).

Формула соли	Продукты электролиза расплава
А) NaNO_3	1) металл, галоген
Б) KF	2) водород, металл, кислород
В) AlCl_3	3) металл, кислород
Г) Cs_3PO_4	4) водород, кислород
Д) CuSO_4	5) водород, галоген.

 - а) А – 4, Б – 5, В – 5, Г – 4, Д – 2;
 - б) А – 2, Б – 1, В – 5, Г – 1, Д – 4;
 - в) А – 3, Б – 1, В – 1, Г – 3, Д – 3;
 - г) А – 1, Б – 4, В – 3, Г – 5, Д – 1.
7. Электроэкстракция – это электрохимическая технология ...:
 - а) замены кислородсодержащих анионов на бескислородные путем перевода компонентов из водного растворителя в неводный перед процессом электролиза;
 - б) осаждения металла на катоде при заданных условиях электролиза;
 - в) извлечения металла из электролита (раствора или расплава) путем его катодного восстановления с применением пассивных анодов;
 - г) защиты поверхности металлического изделия от коррозии путем нанесения на неё другого металла.
8. При электролизе расплава смеси солей Li_3PO_4 и LiI на пассивных электродах образуется ...
 - а) на катоде – йод, на аноде – фосфор;

- б) на катоде – литий, на аноде – оксид фосфора (V);
 в) на катоде – литий, на аноде – йод;
 г) на катоде – фосфор, на аноде – оксид лития.
9. При электролизе расплава смеси солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и CaF_2 на медных электродах образуется ...
 а) на катоде – медь, на аноде – фтор, в электролите – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
 б) на катоде – медь, на аноде – катион меди, состав электролита не изменится;
 в) на катоде – кальций, на аноде – катион меди, в электролите – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и CuF_2 ;
 г) на катоде – кальций, на аноде – фтор, в электролите – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
10. Промышленный способ получения натрия основан на электролизе расплава ...
 а) фторидного электролита, состоящего из NaCl и NaF , при температуре $650 - 670^\circ\text{C}$;
 б) тройного хлоридного электролита, состоящего из NaCl , CaCl_2 и BaCl_2 , при температуре 550°C ;
 в) хлоридного электролита, состоящего из NaCl и CaCl_2 , при температуре 600°C ;
 г) щелочного электролита, состоящего из NaCl и NaOH , при температуре 700°C .
11. Основным промышленным способом получения магния является электролиз расплава ...
 а) доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ и хлорида калия KCl ;
 б) магнезита MgCO_3 и карналита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 в) безводных хлоридов магния MgCl_2 , натрия NaCl и калия KCl ;
 г) доломита или магнезита и бишофита.
12. Металл литий в промышленности получают:
 а) электролизом раствора фторида лития;
 б) электролизом расплава фторида лития;
 в) электролизом расплава фторида лития в хлориде калия;
 г) электролизом расплава оксида лития и хлорида натрия.
13. Металл алюминий в промышленности получают:
 а) электролизом расплава оксида алюминия;
 б) электролизом раствора оксида алюминия в поваренной соли;
 в) электролизом расплава оксида алюминия в криолите;
 г) электролизом расплава боксита и глинозема.
14. При электролизе расплава щелочи NaOH на угольных электродах выделяется:
 а) на катоде натрий, на аноде – кислород и вода;
 б) на катоде – водород; на аноде – кислород;
 в) на катоде – углерод; на аноде – кислород;
 г) на катоде – карбид натрия; на аноде – углекислый газ.
15. Металл магний в промышленности получают:
 а) термическим разложением кристаллогидрата магния сульфата в присутствии кокса;
 б) электролизом раствора магния хлорида и натрия хлорида;
 в) электролизом расплава магния оксида в криолите;
 г) электролизом расплава магния хлорида в присутствии добавок.
16. Основным электролитом для промышленного получения алюминия электролизом расплава являются ...
 а) смесь расплавленных солей AlF_3 и NaF с глинозёмом Al_2O_3 ;
 б) бокситы и нефелины $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и плавиковый шпат CaF_2 ;
 в) расплав криолита (смеси кальцинированной соды с Al_2O_3 и CaF_2)
 г) раствор глинозёма Al_2O_3 в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с добавками NaF и AlF_3 .
17. Особенность термического способа производства тугоплавкого металла титана заключается в том, что ..
 а) до расплавления электролита проводится глубокая химическая очистка солей – галогенидов натрия и титана;
 б) электролит требует обезвоживания, расплавления в вакууме или в атмосфере аргона;
 в) для повышения электропроводности в расплав смеси хлоридов натрия и калия вводится газообразный хлорид титана с последующим его электрорафинированием на инертных электродах;
 г) хлорид титана обладает очень низкой электропроводностью и требует наличия добавок сильных электролитов.
18. Получение бария электролизом из расплава его солей технически невозможно по причине ...
 а) высокой растворимости бария в электролите, из которого его получают;
 б) легкой окисляемости бария на воздухе и невозможности полной герметизации катодного пространства;
 в) высокого электроотрицательного потенциала разряда ионов Ba^{2+} ;
 г) высокой температуры плавления соединений бария (свыше 1000°C).
19. При получении алюминия электролизом расплава смеси глинозёма и криолита на аноде выделяются оксиды углерода, потому что ...
 а) возможны побочные реакции с участием примесей в электролите и в самих электродах;
 б) в состав криолита входят карбонаты, восстанавливающиеся на катоде до оксида углерода (II);
 в) одним из компонентов расплава является карбонат натрия, который при окислении на аноде выделяет оксиды углерода;

г) температура расплава электролита достигает 950°C , при которой угольный анод сгорает в кислороде – продукте электролиза Al_2O_3 .

20. Продуктами анодного окисления расплавов сульфитов и сульфатов металлов являются, соответственно:

а) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и O_2 ;

б) SO_3 и O_2 ;

в) SO_2 и SO_3 ;

г) S и O_2 .

5.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ГЛАВЕ V

к темам 18–19: «Технологические основы производства расплавленных соединений. Производство алюминия», «Электроэкстракция. Электролитическое производство щелочных и щелочноземельных металлов и их сплавов».

А). Методические указания к решению химических задач.

Согласно законам кинетики, *средняя скорость электродного процесса* $\dot{v}_m$ определяется количеством вещества Δn или массой вещества Δm , перенесенного через гетерогенную границу за промежуток времени Δt :

$$\dot{v}_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt}. \quad (1)$$

С учетом объединенного закона Фарадея, истинные скорости катодного и анодного процессов при электролизе за единицу времени можно выразить уравнением

$$v_m = \frac{\Delta m}{\tau} = \frac{M}{N_e F} \cdot I = \varepsilon I. \quad (2)$$

Здесь v_m – *истинная скорость электролиза по массе* (г/мин, мг/с): для катодного осаждения v_m – скорость увеличения массы катода, а для анодного процесса v_m – скорость растворения определенной массы вещества с поверхности анода или *массовая скорость обработки поверхности*.

В случае размерной анодной или катодной обработки поверхности детали для кинетических расчетов применяется *объемная скорость* v_v (см³/мин; мм³/мин), учитывающая плотность слоя нанесенного или растворенного металла:

$$v_v = \frac{M}{N_e F \rho} I = \frac{\varepsilon}{\rho} I, \text{ где } \rho - \text{физическая плотность металла (г/см}^3\text{);} \quad (3)$$

или *линейная скорость* v_i (см/мин; мм/с), пропорциональная плотности анодного или катодного тока $i = I/S$ и

$$v_i = \frac{\varepsilon}{\rho} i. \quad (4)$$

Максимально возможная плотность тока для любого процесса, при которой его *скорость будет наибольшей*, называется *предельным током* $i_{пр}$, при нем скорость разряда ионов равна скорости их притока к поверхности катода путем диффузии и миграции, тогда

$$v_{пр} = \frac{\varepsilon}{\rho} \cdot i_{пр}, \quad \text{а} \quad i_{пр} = \frac{N_e F D C \gamma}{\delta}, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии ионов к электроду; δ – толщина диффузного слоя у электрода.

В электрохимических процессах нередко участвуют не чистые металлы и их соли, а сплавы металлов и смеси солей в электролитах. В этом случае *электрохимический эквивалент сплава* или смеси подсчитывается с использованием метода «сложения зарядов»:

$$\varepsilon_{спл} = \left(F \cdot \sum_{k=1}^l \frac{\omega_k \cdot N_{e_k}}{M_k} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где l – число компонентов в сплаве; ω_k – массовая доля компонента k в сплаве; N_{e_k} – число электронов компонента k , участвующих в процессе окисления (восстановления); M_k – молярная масса компонента k сплава.

Например, для сплава, содержащего 20 % хрома и 80 % железа величина $\omega(\text{Fe}) = 0,8$, а $\omega(\text{Cr}) = 0,2$, $M(\text{Fe})$ и $M(\text{Cr})$ равны 59 и 52 г/моль, соответственно (молярные массы атомов железа и хрома), $l = 2$ (число компонентов в сплаве), величины N_e Fe и Cr определяются степенью окисления железа и хрома в продуктах растворения.

Если известны электрохимические эквиваленты участников двухкомпонентного сплава, то их общий электрохимический эквивалент можно вычислить по формуле:

$$\varepsilon_{спл} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \omega_2 + \varepsilon_2 \omega_1}. \quad (7)$$

В практике электрохимической обработки поверхности часто используется т.н. «*практический электрохимический эквивалент* ε (ай)», представляющий собой произведение электрохимического эквивалента металла или сплава на его выход по току:

$$\varepsilon = \varepsilon' B_T. \quad (8)$$

Использование практического электрохимического эквивалента ε позволяет рассчитать *реальную скорость процесса электролиза или анодной обработки*:

$$v_i = \frac{\varepsilon B_T}{\rho} \cdot i = \frac{\varepsilon}{\rho} \cdot i; \quad (9)$$

$$v_v = \frac{\varepsilon B_T}{\rho} \cdot I = \frac{\varepsilon}{\rho} \cdot I; \quad (10)$$

$$v_m = \varepsilon B_T \cdot I = \varepsilon \cdot I. \quad (11)$$

Иногда бывает удобно оценивать выход по току продукта через отношение теоретически необходимого для преобразования определенного количества вещества количества электричества $Q_{теор}$ к фактически затраченному в процессе электролиза $Q_{эл}$:

$$B_T = \frac{Q_{теор}}{Q_{эл}} \cdot 100 \%. \quad (12)$$

Электрохимические системы, в которых нет параллельных электрохимических и побочных химических реакций, используемые для измерения количества прошедшего электричества, называются **кулонометрами**.

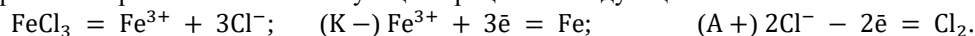
Б). Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1) Определение продуктов электролиза из расплава электролита.

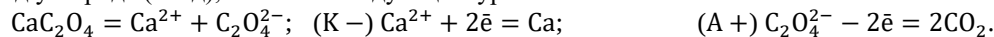
1. Определите продукты электролиза и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов железа (III) хлорида и кальция оксалата на инертных (графитовых) электродах.

Решение. Все соли в расплавах подвергаются диссоциации подобно растворам и их ионы разряжаются на электродах. Следовательно, продуктами электролиза расплава FeCl_3 будут осадок металлического железа на катоде

(графит не адсорбирует металлы на своей поверхности) и газообразный хлор, выделяющийся из прианодного пространства. Уравнения соответствующих процессов следующие:



В результате электролиза расплава CaC_2O_4 образуется осадок металлического кальция (катод) и газообразный диоксид углерода (анод), согласно следующим уравнениям:



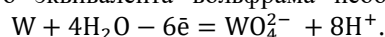
Ответ. В прикатодном пространстве выделяются порошкообразные металлы Fe и Ca; в прианодном пространстве – газы Cl_2 и CO_2 , соответственно.

2) *Расчеты скоростей процессов при электролизе.*

1. Определите время, необходимое для растворения на аноде слоя вольфрама толщиной 0,1 мм с поверхности площадью 100 см^2 током силой 100 А, если окисление вольфрама при растворении происходит до высшей степени окисления с выходом по току 100 %, плотность вольфрама 19,3 г/см^3 .

Решение. Воспользуемся уравнением (2) теоретической части для массовой скорости процесса анодной обработки вольфрамового электрода: $v_m = \frac{\Delta m}{\tau} = \varepsilon I$. С другой стороны, плотность металла $\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\delta S}$; тогда $m = \rho \delta S$. Введем найденное значение массы растворившегося вольфрама в уравнение для скорости и преобразуем его относительно времени электролиза: $\tau = \frac{\rho \delta S}{\varepsilon I}$.

Для расчета электрохимического эквивалента вольфрама необходимо составить электрохимическое уравнение анодного процесса:



Как показывает уравнение, в процессе электролиза участвует 6 e^- на 1 моль атомов вольфрама, тогда

$$\varepsilon = \frac{M(\text{W})}{n\text{e}F}; \quad \varepsilon = \frac{184}{6 \cdot 96500} = 3,18 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}.$$

Осталось вычислить время электролиза: $\tau = \frac{19,3 \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right) \cdot 0,01 (\text{см}) \cdot 100 (\text{см}^2)}{3,18 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right) \cdot 100 (\text{А})} = 607 \text{ с} = 10 \text{ мин } 5 \text{ с}.$

Ответ: Для растворения на аноде 0,1 мм слоя вольфрама при заданных условиях электролиза понадобится 10 мин и 5 с.

2. Определите линейную скорость хромирования (мм/час) детали общей площадью 1 м^2 , если в гальванической ванне поддерживается ток силой 1000 А, а осаждение проводится из раствора, содержащего дихромат-ионы, с выходом по току 95 %. Плотность хромового осадка 7,19 г/см^3 .

Решение. В задаче речь идет о процессе катодного восстановления хрома из анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Составим электрохимическое уравнение заданного процесса: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12\text{e}^- = 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$. Как показывает уравнение, на 1 моль анионов дихромата затрачивается 12 электронов, следовательно, электрохимический эквивалент хрома будет равен: $\varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{n\text{e}F}$; $\varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{216}{12 \cdot 96500} = 1,86 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}.$

Линейная скорость процесса определяется по уравнению (4) подраздела А: $v_i = \frac{\varepsilon}{\rho} i = \varepsilon \cdot \frac{I}{\rho S}$. Рассчитаем эту скорость: $v_i = \frac{1,86 \cdot 10^{-4} (\text{г/А} \cdot \text{с}) \cdot 1000 (\text{А})}{7,19 (\text{г/см}^3) \cdot 1 \cdot 10^4 (\text{см}^2)} = 0,26 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{см}}{\text{с}} \right) = 0,026 (\text{мкм/с}).$

Ответ: линейная скорость осаждения хромового покрытия составляет 0,026 микрон в секунду или 0,09 мм/ч.

3. При электрохимической обработке отверстия молибденовой детали в водном растворе на основе КОН на катоде выделилось 2,24 л газа, измеренного при 80 °С и давлении 99272 Па. Рассчитайте количество вещества эквивалентов и массу растворившегося металла, если выход по току составил 60 %.

Решение. При электрохимической обработке детали последняя служит анодом и на её поверхности возможны два вида процессов: а) окисление молибдена по реакции $\text{Mo} - 3\text{e}^- = \text{Mo}^{3+}$; при стандартном электродном потенциале $\varphi_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}}^0 = 0,20 \text{ В}$; б) окисление гидроксидов по реакции $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; при стандартном электродном потенциале $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,68 \text{ В}$. Ясно, что первый из этих процессов предпочтительнее.

На катоде в щелочном растворе возможно протекание только одного процесса – восстановления молекул воды по уравнению: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; при стандартном электродном потенциале $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}$.

Тогда суммарное уравнение процесса электролиза: $2\text{Mo} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mo}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$. Едкое кали в этом процессе служит только для увеличения электропроводности раствора и снижения сопротивления при прохождении тока.

Количество вещества эквивалентов выделившегося водорода H_2 , с учетом приведения объема газа к нормальным условиям, определится по формуле: $n_3(\text{H}_2) = 2n(\text{H}_2) = 2 \frac{V_0}{V_m} = 2 \frac{T_0 V P}{P_0 T V_m}$; и тогда

$$n_3(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 273 \cdot 2,24 \cdot 99272}{100000 \cdot (273 + 80) \cdot 22,7} = 0,152 (\text{моль}).$$

Согласно 2-му закону Фарадея, число эквивалентов окислителя и восстановителя при электролизе равны между собой, т. е. $n_3(\text{H}_2) = n_3(\text{Mo}) = 0,152 \text{ моль}$. Полученный результат отражает теоретически возможное количество вещества эквивалентов молибдена, растворившегося на аноде, а тогда, с учетом выхода по току, реальное количество вещества эквивалентов молибдена будет равно: $n_3(\text{Mo})_{\text{пр}} = V_{\text{т}}(\text{Mo}) \cdot n_3(\text{Mo})_{\text{теор}}$;

$$n_3(\text{Mo})_{\text{пр}} = 0,60 \cdot 0,152 = 0,091 (\text{моль}).$$

$$\text{Отсюда } m(\text{Mo}) = n_3(\text{Mo}) \cdot M_3(\text{Mo}); \quad m(\text{Mo}) = 0,091 \cdot \frac{95,94}{3} = 2,91 (\text{г}).$$

Ответ: на аноде растворилось 0,091 моль эквивалентов или 2,91 г молибдена.

3) Расчеты электрохимического эквивалента сплава.

1. Рассчитайте электрохимический эквивалент сплава Ni – Cr с одинаковым весовым содержанием никеля и хрома в сплаве, если никель растворяется до Ni^{2+} , а хром – до высшей степени окисления Cr(VI).

Решение. Напишем схемы анодных процессов окисления никеля и меди, учитывая то, что анодное растворение реализуется преимущественно в кислотной среде, следовательно, хром (VI) будет образовываться в виде аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$\text{Ni} - 2\bar{e} = \text{Ni}^{2+}; \quad 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O} - 12\bar{e} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+.$$

С учетом метода «сложения зарядов», электрохимический эквивалент хромо-никелевого сплава будет определяться следующим уравнением (уравнение (7) теоретической части): $\varepsilon_{\text{спл}} = \frac{\varepsilon(\text{Ni}) \cdot \varepsilon(\text{Cr})}{\omega(\text{Cr}) \cdot \varepsilon(\text{Ni}) + \omega(\text{Ni}) \cdot \varepsilon(\text{Cr})}$.

Произведем расчеты, подставив данные из условия задачи и справочные значения:

$$\varepsilon(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{Ni}) = \frac{59}{2 \cdot 96500} = 3,055 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right); \quad \varepsilon(\text{Cr}) = \frac{M(\text{Cr})}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{Cr}) = \frac{52}{6 \cdot 96500} = 0,9 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right);$$

$$\varepsilon_{\text{спл}} = \frac{3,055 \cdot 10^{-4} \cdot 0,9 \cdot 10^{-4}}{(3,055 + 0,9) \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}} = 1,39 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right).$$

Величину электрохимического эквивалента сплава можно выразить и в единицах г/А·ч, тогда:

$$\varepsilon_{\text{спл}} = 1,39 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 = 0,50 \text{ г/А} \cdot \text{ч}.$$

Ответ: электрохимический эквивалент сплава Ni-Cr равен $1,39 \cdot 10^{-4}$ г/А·с или 0,50 г/А·ч.

2. Определите выход по току процесса растворения сплава Fe – Cr, содержащего 21 % хрома, если железо переходит в электролит в высшей степени окисления, а хром – в виде катионов Cr^{3+} . Через 100 с после начала процесса проходившего под током силой 100 А, в растворе обнаружено по 0,5 г железа и хрома.

Решение. Распишем вначале процессы анодного растворения компонентов сплава:



Для определения выхода по току необходимо рассчитать теоретически возможную потерю массы анода по закону

Фарадея: $\Delta m_{\text{спл(теор)}} = \varepsilon_{\text{спл}} \cdot I \cdot \tau$. В этом уравнении, по аналогии с предыдущей задачей $\varepsilon_{\text{спл}} = \frac{\varepsilon(\text{Cr}) \cdot \varepsilon(\text{Fe})}{\omega(\text{Cr}) \cdot \varepsilon(\text{Fe}) + \omega(\text{Fe}) \cdot \varepsilon(\text{Cr})}$.

Рассчитаем электрохимический эквивалент сплава по этому уравнению:

$$\varepsilon(\text{Cr}) = \frac{52 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)}{96500 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} \right) \cdot 3} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}; \quad \varepsilon(\text{Fe}) = \frac{56 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)}{96500 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} \right) \cdot 6} = 0,97 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}.$$

$$\varepsilon_{\text{спл}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,97 \cdot 10^{-4}}{0,21 \cdot 0,97 \cdot 10^{-4} + 0,79 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-8}}{1,32 \cdot 10^{-4}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right).$$

Если бы в системе отсутствовали потери напряжения, то при электролизе в течение 100 с при силе тока 100 А анод должен был бы потерять в массе:

$$\Delta m_{\text{спл(теор)}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right) \cdot 100(\text{А}) \cdot 100(\text{с}) = 1,33 \text{ г}.$$

В растворе же после анодного растворения обнаружено в пересчете на металлы только 0,5 г железа и 0,5 г хрома, т. е. $\Delta m_{\text{спл(пр)}} = 1,0 \text{ г}$. Отсюда несложно рассчитать выход по току процесса анодирования поверхности

$$\text{сплава: } V_T = \frac{\Delta m_{\text{спл(пр)}}}{\Delta m_{\text{спл(теор)}}} \cdot 100 \%; \quad V_T = \frac{1,0}{1,33} \cdot 100 \% = 75,2 \%.$$

Ответ: выход по току при анодном растворении железо-хромового сплава составил 75,2 %.

3. Определите линейную скорость (мм/мин) растворения стальной пластины (сталь содержит 18 % никеля) площадью 10 см², если в системе поддерживается ток силой 1000 А, железо и никель растворяются до степени окисления +2, плотность стали составляет 8,05 г/см³.

Решение. Линейная скорость процесса электролиза определяется по уравнению (4) теоретической части $v_i = \frac{\varepsilon}{\rho} \cdot i$.

Преобразуем это уравнение применительно к нашей задаче: $v_i = \frac{\varepsilon_{\text{спл}} \cdot I}{\rho_{\text{спл}} \cdot S}$.

Составим уравнения анодного процесса растворения сплава и рассчитаем его электрохимический эквивалент:

$$\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}; \quad \text{Ni} - 2\bar{e} = \text{Ni}^{2+}; \quad \varepsilon_{\text{спл}} = \frac{\varepsilon(\text{Ni}) \cdot \varepsilon(\text{Fe})}{\omega(\text{Ni}) \cdot \varepsilon(\text{Fe}) + \omega(\text{Fe}) \cdot \varepsilon(\text{Ni})};$$

$$\varepsilon(\text{Ni}) = \frac{59 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)}{96500 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} \right) \cdot 2} = 0,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}; \quad \varepsilon(\text{Fe}) = \frac{56 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)}{96500 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль}} \right) \cdot 2} = 2,88 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}.$$

$$\varepsilon_{\text{спл}} = \frac{0,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,88 \cdot 10^{-3}}{0,18 \cdot 2,88 \cdot 10^{-3} + 0,82 \cdot 0,31 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,89 \cdot 10^{-6}}{0,77 \cdot 10^{-3}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}} \right).$$

Теперь рассчитаем линейную скорость растворения стального анода:

$$v_i = \frac{1,16 \cdot 10^{-3} (\text{г/А} \cdot \text{с}) \cdot 1000(\text{А})}{8,05 (\text{г/см}^3) \cdot 10 (\text{см}^2)} = 0,014 \left(\frac{\text{см}}{\text{с}} \right) = 0,014 \cdot 10 \cdot 60 = 8,4 \left(\frac{\text{мм}}{\text{мин}} \right).$$

Ответ: линейная скорость растворения железо-никелевого анода составила 8,4 мм/мин.

4) Расчеты «практического электрохимического эквивалента» и реальных скоростей процессов.

1. Натрия перхлорат образуется на аноде по реакции $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NaClO}_4 + 2\text{H}^+$. Рассчитайте выход по току натрия перхлората, если за время электролиза образовалось 2,5 г NaClO_4 , а в серебряном кулонометре, включенном последовательно с ячейкой, выделилось 4,91 г серебра.

Решение. Рассчитаем электрохимические эквиваленты перхлората натрия и серебра, используя закон Фарадея:

$$\varepsilon(\text{Ag}) = \frac{M(\text{Ag})}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{Ag}) = \frac{108}{1 \cdot 26,8} = 4,030 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right); \quad \varepsilon(\text{NaClO}_4) = \frac{M(\text{NaClO}_4)}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{NaClO}_4) = \frac{122,5}{2 \cdot 26,8} = 2,285 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

По массе серебра, выделившегося в кулонометре, найдем количество электричества, прошедшего через электролизёр: $Q = \frac{m(\text{Ag})}{\varepsilon(\text{Ag})}$; $Q = \frac{4,91}{4,030} = 1,218 \text{ (А·ч)}$. Тогда масса натрия перхлората, которая должна была бы выделиться на аноде теоретически, равна $m_{\text{теор}}(\text{NaClO}_4) = \varepsilon(\text{NaClO}_4) \cdot Q$ или

$$m_{\text{теор}}(\text{NaClO}_4) = 2,285 \cdot 1,218 = 2,78 \text{ (г)}.$$

Следовательно, выход по току натрия перхлората $B_T(\text{NaClO}_4) = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%$; или

$$B_T(\text{NaClO}_4) = \frac{2,5}{2,78} \cdot 100 \% = 90 \%.$$

Ответ: выход по току натрия перхлората составил 90 %.

2. Стальной катод площадью 100 см² необходимо покрыть слоем никеля толщиной 0,3 мм. Определите время электролиза при силе тока 3 А, если 10 % энергии теряется в аппаратуре, и реальную скорость процесса по массе. Плотность металлического никеля равна 8,9 г/см³.

Решение. Рассчитаем электрохимический эквивалент и массу никеля, необходимую для покрытия катода по реакции: $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$; $\varepsilon(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{N_e \cdot F}$; и $\varepsilon(\text{Ni}) = \frac{59(\text{г/моль})}{2 \cdot 96500(\text{А·с/моль})} = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ г/А·с}$;

$$m(\text{Ni}) = S \cdot \delta \cdot \rho; \quad m(\text{Ni}) = 100(\text{см}^2) \cdot 0,03(\text{см}) \cdot 8,9(\text{г/см}^3) = 26,7 \text{ г}.$$

По закону Фарадея найдем необходимое для этого процесса количество электричества: $Q_{\text{теор}} = \frac{m(\text{Ni})}{\varepsilon(\text{Ni})}$, $Q_{\text{теор}} = \frac{26,7}{3,06 \cdot 10^{-4}} = 87255 \text{ Кл}$. Учтем 10 % потерь электричества в аппаратуре: $Q_{\text{эл}} = \frac{Q_{\text{теор}} \cdot 100}{90}$; $Q_{\text{эл}} = 96950 \text{ Кл}$.

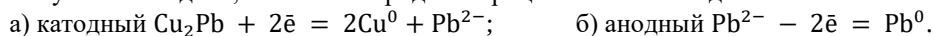
Рассчитаем время электролиза: $\tau = \frac{Q_{\text{эл}}}{I}$; $\tau = \frac{96950(\text{А·с})}{3(\text{А})} = 32317 \text{ с} = 8 \text{ ч } 58 \text{ м } 37 \text{ с}$.

Реальная скорость электролиза по массе $v_m = \frac{m(\text{Ni}) \cdot B_T}{\tau}$; и тогда $v_m = \frac{26,7 \cdot 0,9}{32317} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ (г/с)} = 0,74 \text{ мг/с}$.

Ответ: время электролиза равно 8 ч 58 мин 37 с; реальная скорость процесса составила 0,74 мг осаждаемого металла в с.

3. Определите состав сплава – без оловянной свинцовой бронзы – в массовых долях (%) меди и свинца, если из расплава навески массой 4,347 г ток силой 0,4 А выделяет за 1 ч 20 мин на катоде медь, а на аноде – свинец. Рассчитайте практический электрохимический эквивалент этого сплава.

Решение. Согласно условию задачи, схемы электродных процессов имеют вид:



Рассчитаем количество пропущенного через расплав электричества: $Q = I \cdot \tau$; $Q = 0,4 \text{ А} \cdot (80 \cdot 60) \text{ с} = 1920 \text{ Кл}$, а также молярные массы электрохимических эквивалентов меди и свинца:

$$\varepsilon(\text{Cu}) = \frac{M(2\text{Cu})}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot 64}{2 \cdot 96500} = 6,63 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А·с}}\right); \quad \varepsilon(\text{Pb}) = \frac{M(\text{Pb})}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{Pb}) = \frac{207}{2 \cdot 96500} = 1,07 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{г}}{\text{А·с}}\right).$$

Используя первый закон Фарадея $Q = \frac{m}{\varepsilon}$ и принимая версию, что количество электричества, прошедшее через катод, равно количеству электричества, прошедшему через анод, определяем массы выделившихся меди и свинца:

$$m(\text{Cu}) = \varepsilon(\text{Cu}) \cdot Q; \quad m(\text{Cu}) = 6,63 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{г}}{\text{А·с}}\right) \cdot 1920(\text{А·с}) = 1,273 \text{ г};$$

$$m(\text{Pb}) = \varepsilon(\text{Pb}) \cdot Q; \quad m(\text{Pb}) = 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot 1920 = 2,054 \text{ г}.$$

Считая скорости процессов на аноде и катоде одинаковыми, можно предположить, что отношение массы меди, выделившейся на катоде, к массе свинца, выделившегося на аноде, соответствует отношению этих масс в сплаве. Тогда масса сплава, подвергнувшегося разрушению, равна

$$\Delta m_{\text{спл}} = m(\text{Cu}) + m(\text{Pb}); \quad \Delta m_{\text{спл}} = 1,273 + 2,054 = 3,327 \text{ г}.$$

Отсюда следует, что массовая доля меди в сплаве $\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{\Delta m(\text{сплав})} \cdot 100 \%$; или $\omega(\text{Cu}) = \frac{1,273}{3,327} \cdot 100 \% = 38,3 \%$,

а массовая доля свинца в сплаве составит $\omega(\text{Pb}) = \frac{2,054}{3,327} \cdot 100 \% = 61,7 \%$.

Выход сплава по току можно определить из отношения $B_T = \frac{\Delta m_{\text{спл}}}{m_{\text{спл}}} \cdot 100 \%$; тогда $B_T = \frac{3,327}{4,347} \cdot 100 \% = 76,5 \%$.

Теперь рассчитаем практический электрохимический эквивалент сплава ε из уравнения $\varepsilon = \varepsilon_{\text{спл}} \cdot B_T$; при этом

$$\varepsilon_{\text{спл}} = \frac{\varepsilon(\text{Cu}) \cdot \varepsilon(\text{Pb})}{\varepsilon(\text{Cu}) \cdot \omega(\text{Pb}) + \varepsilon(\text{Pb}) \cdot \omega(\text{Cu})}. \quad \text{Тогда } \varepsilon_{\text{спл}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-4} \cdot 1,07 \cdot 10^{-3}}{6,63 \cdot 10^{-4} \cdot 0,617 + 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot 0,383} = 8,65 \cdot 10^{-4} \text{ (г/А·с)} \text{ и}$$

$$\varepsilon = 0,765 \cdot 8,65 \cdot 10^{-4} = 6,61 \cdot 10^{-4} \text{ (г/А·с)}.$$

Ответ: массовая доля меди в сплаве 38,3 %, массовая доля свинца – 61,7 %, практический электрохимический эквивалент сплава $6,61 \cdot 10^{-4} \text{ г/А·с}$.

5). Расчеты производственных процессов в расплавленных средах.

1. Серия из 150 непрерывно работающих алюминиевых электролизеров ($N=150$) с нагрузкой на них тока силой 150 кА ($I = 150 \text{ кА}$) произвела за месяц работы ($\tau = 30$ суток) 4700 т металла ($m(\text{Al})_{\text{факт.}} = 4700 \text{ т}$), содержащего 0,5 % примесей. Среднее напряжение на серии электролизеров составило 695 В ($U_{\text{ср}} = 695 \text{ В}$). Рассчитайте выход по току и удельный расход электроэнергии для получения алюминия из расплава его оксида на угольных электродах (в расчете на 100 % чистого металла) в серии электролизеров.

Решение. Вначале напишем уравнение суммарного электрохимического процесса, протекающего в электролизере: $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$. Помним, что возможно частичное образование и СО, однако нас интересует в данном случае катодный процесс.

Рассчитаем электрохимический эквивалент алюминия по формуле $\varepsilon(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al})}{N_e \cdot F}$ и получим

$$\varepsilon(\text{Al}) = \frac{26,97 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)}{3 \cdot 26,8 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{моль}} \right)} = 0,3355 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} = 0,3355 \frac{\text{кг}}{\text{кА} \cdot \text{ч}}.$$

Теперь легко рассчитать количество алюминия, которое теоретически можно получить из серии 150 электролизеров за месяц, используя формулу $m(\text{Al})_{\text{теор.}} = I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{Al}) \cdot N$. Расчет показывает следующее:

$$m(\text{Al})_{\text{теор.}} = \frac{145 (\text{кА}) \cdot (30 \cdot 24) (\text{ч}) \cdot 0,3355 (\text{кг/кА} \cdot \text{ч}) \cdot 150}{1000} = 5250 (\text{т}).$$

Выход по току алюминия в серии электролизеров рассчитаем по формуле $B_T = \frac{m(\text{Al})_{\text{факт.}} \cdot \omega(\text{Al})}{m(\text{Al})_{\text{теор.}}}$, учитывая то, что чистого алюминия в каждом электролизере выделяется только $(100 - 0,5) 99,5 \%$:

$$B_T = \frac{4700}{5250} \cdot 99,5 \% = 89,0 \%.$$

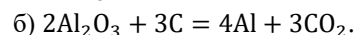
Удельный расход электроэнергии в расчете на единицу массы произведенной продукции вычисляется по формуле $W_m = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m(\text{Al})_{\text{факт.}} \cdot \omega(\text{Al})}$:

$$W_m = \frac{145 (\text{кА}) \cdot 695 (\text{В}) \cdot 720 (\text{ч})}{4700 (\text{т}) \cdot 0,995} = 15500 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{т}}.$$

Ответ: выход по току алюминия составил 89 %, удельный расход электроэнергии при электролизе из расплава достиг 15500 кВт·ч на 1 т произведенного алюминия.

2. При электрохимическом сгорании углеродных анодов алюминиевого электролизера с токовой нагрузкой 130 кА образуется по 50 об. % CO_2 и CO . Анодная плотность тока в электролизере $i_a = 0,9 \text{ А/см}^2$; выход по току – 89 % (примите его равным для катодного и анодного процессов); кажущаяся плотность материала анода $\rho_a = 1,5 \text{ г/см}^3$; механические потери анодного вещества составляют около 15 % ($K = 1,15$) от его расхода на электрохимическое сгорание. Определите, какое количество анодного вещества (в расчете на чистый углерод) израсходуется за трое суток в алюминиевом электролизере на собственно электрохимический процесс и на какую высоту при этом «сгорят» аноды.

Решение. Напишем уравнения суммарных реакций электрохимических процессов на аноде и катоде в электролизере с расплавленным электролитом для получения алюминия: а) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$;



Рассчитаем электрохимические эквиваленты углерода в этих реакциях: а) $\varepsilon(\text{C})_1 = \frac{12,0}{2 \cdot 26,8} = 0,224 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right)$;

$$\text{б) } \varepsilon(\text{C})_2 = \frac{12,0}{4 \cdot 26,8} = 0,112 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

В анодном газе, согласно условию задачи, на 1 моль CO_2 приходится 1 моль CO . Но на электрохимическое образование каждого моля CO_2 затрачивается вдвое больше электрической энергии, чем на 1 моль CO , согласно электрохимическим эквивалентам углерода. Отсюда вытекает, что из общего количества израсходованной энергии (100 %) на сгорание анода до CO_2 затрачивается 66,7 % (что соответствует выходу по току последнего, т. е. $B_T(\text{CO}_2) = 66,7 \%$), а на сгорание до CO – 33,3 % (или $B_T(\text{CO}) = 33,3 \%$).

Трехсуточный расход анодного вещества в электролизере на собственно электролиз определим по формуле

$$\Delta m_a' = I \cdot \tau \cdot B_T \cdot [B_T(\text{CO}_2) \cdot \varepsilon(\text{C})_2 + B_T(\text{CO}) \cdot \varepsilon(\text{C})_1] \text{ и получим}$$

$$\Delta m_a' = 130 \cdot (3 \cdot 24) \cdot 0,89 \cdot (0,667 \cdot 0,112 + 0,333 \cdot 0,224) = 1244 (\text{г}).$$

Расход анодов с учетом механического разрушения составит $\Delta m''_a = \Delta m'_a \cdot K$, т. е. $\Delta m''_a = 1244 \cdot 1,15 = 1430 (\text{г})$.

$$\text{Объем «сгоревших» анодов } V_a = \Delta m_a'' / \rho_a; \quad V_a = 1430 / 1,5 = 9533 (\text{см}^3).$$

Рабочая поверхность анодов определяется по плотности тока: $S = I / D_a$; $S = 130000 / 0,9 = 144500 (\text{см}^2)$ и тогда высота сгорания анодов за 3 суток $h = V_a / S$; $h = 9533 / 144500 = 0,066 (\text{см}) = 0,66 (\text{мм})$.

Ответ: за 3 суток работы электролизера расходуется 1430 г вещества анодов с высотой «сгорания» анодов всего 0,66 мм.

3. Магнийевый электролизер с нагрузкой тока 130 кА работает со средним выходом по току 78 % (принять равным для катодного и анодного процессов) и напряжением на ванне $U = 5,5 \text{ В}$. Содержание магния в получаемом металле-сырце составляет 99,5 %. Определите, какое количество магния-сырца и хлора может быть получено за месяц (30 суток) из такого электролизера при непрерывной его работе. Рассчитайте удельный расход электроэнергии на получение 1 т магния и 1 т хлора.

Решение. Основной электрохимический процесс получения магния из расплава магния хлорида подчиняется уравнению $\text{MgCl}_2 = \text{Mg} + \text{Cl}_2$. Электрохимические эквиваленты для компонентов процесса:

$$\varepsilon(\text{Mg}) = \frac{24}{2 \cdot 26,8} = 0,448 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right); \quad \varepsilon(\text{Cl}_2) = \frac{71,0}{2 \cdot 26,8} = 1,325 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

Месячная производительность гальванической ванны по магнию-сырцу составит $m(\text{Mg}) = \frac{I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{Mg}) \cdot B_T}{\omega(\text{Mg})}$

$$\text{и } m(\text{Mg}) = \frac{130 (\text{кА}) \cdot (30 \cdot 24) (\text{ч}) \cdot 0,448 (\text{кг/кА} \cdot \text{ч}) \cdot 0,78}{0,995 \cdot 1000} = 32,87 (\text{т}).$$

Месячная масса хлора, производимая одной ванной $m(\text{Cl}_2) = I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{Cl}_2) \cdot B_T$, и

$$m(\text{Cl}_2) = \frac{130 (\text{кА}) \cdot 720 (\text{ч}) \cdot 1,325 (\text{кг/кА} \cdot \text{ч}) \cdot 0,78}{1000} = 96,5 (\text{т}).$$

Удельный расход электроэнергии в расчете на одну тонну продуктов составит:

$$W(\text{Mg}) = \frac{U}{\varepsilon(\text{Mg}) \cdot B_T}; \quad W(\text{Mg}) = \frac{5,5(B) \cdot 1000}{0,448(\text{кг/кА} \cdot \text{ч}) \cdot 0,78} = 15739 \left(\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{т}} \right);$$

$$W(\text{Cl}_2) = \frac{U}{\varepsilon(\text{Cl}_2) \cdot B_T}; \quad W(\text{Cl}_2) = \frac{5,5(B) \cdot 1000}{1,325(\text{кг/кА} \cdot \text{ч}) \cdot 0,78} = 5320 \left(\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{т}} \right).$$

Ответ: за месяц из расплава магния хлорида в электролизере может быть получено 32,87 т магния и 96,5 т хлора при удельном расходе электроэнергии 15739 кВт·ч на 1 т магния и 5320 кВт·ч на 1 т хлора.

4. Литиево-кальциевый сплав состава 60 % Ca ($\omega(\text{Ca}) = 60\%$) и 40 % Li ($\omega(\text{Li}) = 40\%$) может быть получен электролизом расплавленного электролита, содержащего 70 % LiCl и 30 % CaCl₂. Рассчитайте выход по току сплава, если на ванне с нагрузкой тока 3000 А получено за сутки $m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{факт}} = 27$ кг сплава. Установите, какая доля катодного тока расходуется на выделение отдельных компонентов полученного сплава. Рассчитайте удельный расход электроэнергии в пересчете на 1 т полученного сплава, если напряжение на ванне 9,0 В. Определите, сколько солевого расплава и при каком массовом соотношении LiCl и CaCl₂ нужно ежедневно вводить в ванну для восполнения расхода солей на электро-восстановление.

Решение. Рассчитаем электрохимические эквиваленты компонентов сплава:

$$\varepsilon(\text{Ca}) = \frac{40,1}{2 \cdot 26,8} = 0,746 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right); \quad \varepsilon(\text{Li}) = \frac{6,94}{1 \cdot 26,8} = 0,259 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

Теоретический удельный расход электрической энергии на единицу массы катодного сплава определяется по формуле: $w(\text{Li} - \text{Ca}) = \frac{\omega(\text{Ca})}{\varepsilon(\text{Ca})} + \frac{\omega(\text{Li})}{\varepsilon(\text{Li})}$; $w(\text{Li} - \text{Ca}) = \frac{0,60}{0,746} + \frac{0,40}{0,259} = 2,35 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right) = 2,35 \left(\frac{\text{кА} \cdot \text{ч}}{\text{кг}} \right)$. Отсюда можно определить электрохимический эквивалент сплава $\varepsilon(\text{Li} - \text{Ca}) = \frac{1}{w(\text{Li} - \text{Ca})}$; тогда $\varepsilon(\text{Li} - \text{Ca}) = \frac{1}{2,35} = 0,425 \left(\frac{\text{кг}}{\text{кА} \cdot \text{ч}} \right)$.

Теоретическая суточная производительность электролизера по сплаву $m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{теор.}} = I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{Li} - \text{Ca})$;

$$m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{теор.}} = 3,0 (\text{кА}) \cdot 24 (\text{ч}) \cdot 0,425 (\text{кг/кА} \cdot \text{ч}) = 30,6 \text{ кг}.$$

$$\text{Выход по току для сплава } B_T(\text{Li} - \text{Ca}) = \frac{m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{факт.}}}{m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{теор.}}} \cdot 100\%; \quad B_T(\text{Li} - \text{Ca}) = \frac{27,0}{30,6} \cdot 100\% = 88,2\%.$$

Доля катодного тока, расходуемого на выделение:

$$\text{а) кальция} \quad B_T(\text{Ca}) = \frac{B_T(\text{Li} - \text{Ca}) \cdot \omega(\text{Ca})}{w(\text{Li} - \text{Ca}) \cdot \varepsilon(\text{Ca})} \quad \text{и} \quad B_T(\text{Ca}) = \frac{88,2}{2,35} \cdot \frac{0,60}{0,746} = 30,2\%;$$

$$\text{б) лития} \quad B_T(\text{Li}) = B_T(\text{Li} - \text{Ca}) - B_T(\text{Ca}) \quad \text{и} \quad B_T(\text{Li}) = 88,2 - 30,2 = 58,0\%.$$

Удельный расход электроэнергии на 1 т сплава составит $W_m = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{факт.}}}$; и тогда

$$W_m = \frac{3000(\text{кА}) \cdot 9(\text{В}) \cdot 24(\text{ч})}{27,0 \cdot 10^{-3}(\text{т})} = 24000 \left(\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{т}} \right).$$

В полученном за сутки сплаве содержится:

$$\text{кальция} \quad m(\text{Ca}) = m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{факт.}} \cdot \omega(\text{Ca}), \quad m(\text{Ca}) = 27,0 \cdot 0,60 = 16,2 (\text{кг});$$

$$\text{лития} \quad m(\text{Li}) = m(\text{Li} - \text{Ca})_{\text{факт.}} - m(\text{Ca}); \quad m(\text{Li}) = 27,0 - 16,2 = 10,8 (\text{кг}).$$

Для их получения затрачено солей:

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{Ca}) \cdot M(\text{CaCl}_2)}{M(\text{Ca})}; \quad m(\text{CaCl}_2) = \frac{16,2 \cdot 111,0}{40,1} = 44,9 (\text{кг});$$

$$m(\text{LiCl}) = \frac{m(\text{Li}) \cdot M(\text{LiCl})}{M(\text{Li})}; \quad m(\text{LiCl}) = \frac{10,8 \cdot 42,4}{6,94} = 66,0 (\text{кг}).$$

Следовательно, для восполнения расхода солей на электролиз необходимо ежедневно вводить в гальваническую ванну солевой расплав в количестве: $m(\text{CaCl}_2) + m(\text{LiCl}) = 44,9 + 66,0 = 110,9 (\text{кг})$.

Ответ: 30,2 % катодного тока расходуется на выделение кальция и 58,0 % – на выделение лития в сплав; удельный расход электроэнергии на получение 1 т сплава составил 24000 кВт·ч; для восполнения расхода компонентов электролизера на электролиз необходимо ежедневно вводить в гальваническую ванну 110,9 кг расплава солей, в т. ч. 44,9 кг кальция хлорида и 66,0 кг лития хлорида.

5.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ПО ГЛАВЕ V

к темам 18–19: «Технологические основы производства расплавленных соединений. Производство алюминия», «Электроэкстракция. Электролитическое производство щелочных и щелочноземельных металлов и их сплавов».

1. Рассчитайте время, необходимое для электрохимического фрезерования в титановой заготовке канавки длиной 10 см, шириной 1 см, глубиной 0,1 см при силе тока, равной 110 А и выходе титана по току 91 % в водном растворе натрия хлорида. Плотность титана равна 4,5 г/см³. (Ответ: $\tau = 6$ мин 2,54 с)

2. Рассчитайте линейную скорость обработки (мм/мин) детали из хрома общей площадью 100 см² током силой 5 кА, если выход по току при растворении равен 100 %. Плотность хрома составляет 7,19 г/см³. (Ответ: $v_i = 0,75$ мм/мин)

3. Ионы цинка из сточных вод можно удалить катодным восстановлением. Рассчитайте максимальную скорость выделения цинка из водного раствора ZnSO₄ с концентрацией ионов Zn²⁺, равной 0,1 г/л при 25 °С. Считать коэффициент диффузии равным $2,8 \cdot 10^{-10}$ м²/с, толщину диффузного слоя – 100 мкм, плотность тока 10 А/м². (Ответ: $v_m(\text{Zn}) = 0,003$ г/с; $v_{\text{пр}} = 6,85 \cdot 10^{-10}$ м/с)

4. Сплав меди с сурьмой, содержащий 47 % сурьмы, анодно растворяли при силе тока 0,02 А в течение 1 ч. Определите массу сплава, перешедшего в раствор, если на аноде протекают только процессы ионизации меди и сурьмы и выход по току меди составил 53 %. (Ответ: $m_{\text{спл}} = 0,264$ мг)

5. При электролизе раствора натрия нитрита был получен натрия нитрат массой 0,134 г, аммиак массой 0,033 г и водород объемом 1,876 л (объем измерен при нормальных условиях). Рассчитайте выход по току каждого продукта, если при этом в кулонометре выделилось 20,14 г серебра.

(Ответ: $B_{\text{T}}(\text{H}_2) = 88,4$ %; $B_{\text{T}}(\text{NH}_3) = 6,3$ %; $B_{\text{T}}(\text{NaNO}_3) = 1,7$ %)

6. Раствор никеля (II) сульфата подвергли электролизу током силой 15 А в течение 1 ч. На катоде выделились никель и водород. При этом 60 % электричества было израсходовано на выделение никеля. Определите массу осажденного никеля и объем выделившегося при этом водорода (н. у.).

(Ответ: $m(\text{Ni}) = 9,856$ г; $V_0(\text{H}_2) = 2,54$ л)

7. Через водные растворы серной кислоты и сульфата неизвестного металла одновременно пропустили электрический ток. На катоде первого электролизера выделилось 400 мл водорода, измеренного при 298 К и $0,986 \cdot 10^5$ Па. На катоде второго электролизера образовалось 1,04 г металла. Определите, какой это металл.

(Ответ: $M_3(\text{Me}) = 32,5$ г/моль, $\text{Me} - \text{Zn}$)

8. При электролизе раствора натрия хлорида NaCl в течение определённого времени в электролизёре было получено 300 мл 1,375 М. раствора натрия гидроксида. За такое же время и при такой же силе тока из раствора меди (II) сульфата CuSO₄ выделилось 18,4 г меди. Определите выход по току NaOH.

(Ответ: $B_{\text{T}}(\text{NaOH}) = 71,12$ %)

9. Через раствор электролита, содержащий 0,15 молей ртути (II) хлорида HgCl₂ и 0,25 молей меди (II) хлорида CuCl₂, пропустили электрический ток силой 5 А в течение 2,5 ч. Определите массу всех веществ, выделившихся на нерастворимых электродах и оставшихся в растворе, при стандартных условиях.

(Ответ: а) на катоде: $m(\text{Hg}) = 30,1$ г; $m(\text{Cu}) = 5,3$ г;

б) на аноде: $m(\text{Cl}_2) = 16,534$ г;

в) в растворе $m(\text{CuCl}_2) = 22,43$ г)

10. Определите силу тока, необходимую для выделения водорода на платиновом электроде площадью 1 м² из щелочного электролита при электрохимической поляризации электрода, равной 0,5 В. Рассчитайте объем выделившегося водорода за 1 ч при н. у. (Ответ: $I = 79,433$ А; $V_0(\text{H}_2) = 336,4$ л)

11. Рассчитайте электрохимический эквивалент сплава Co – W с весовым содержанием кобальта 64 %, если кобальт растворяется до Co²⁺, а вольфрам до высшей степени окисления W(VI).

(Ответ: $\varepsilon(\text{Co} - \text{W}) = 0,325 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{с}}$)

12. Определите выход по току процесса растворения сплава Fe – Ni – Mo, содержащего 2,5 % молибдена и 25 % никеля, если молибден переходит в электролит в высшей степени окисления, а железо и никель – в виде катионов Fe²⁺ и Ni²⁺. Через 100 с после начала процесса проходившего под током силой 100 А, в растворе обнаружено по 1,0 г железа и никеля и 0,05 г молибдена.

(Ответ: $B_{\text{T}}(\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Mo}) = 70,46$ %)

13. При электрохимическом оксидировании детали из магния в щелочном растворе выделилось 11,2 мл кислорода, измеренного при н. у. Определите выход по току магния, если масса изделия уменьшилась при оксидировании на 100 мг.

(Ответ: $B_{\text{T}}(\text{Mg}) = 80$ %)

14. Выход по току при электролитическом рафинировании алюминия составляет 96 %, а напряжение на гальванической ванне 6,0 В. Определите величину удельных затрат электроэнергии на получение 1 т рафинированного алюминия.

(Ответ: $W = 18623,36$ кВт · ч/т)

15. За сутки работы магниевого электролизёра с токовой нагрузкой 130 кА получено 1120 кг расплавленного металла, содержащего 99,5 % магния. Среднее рабочее напряжение на электролизере составляло 5,2 В. Рассчитайте выход по току и удельный расход электроэнергии в пересчете на 100 % -й магний.

(Ответ: $\eta_t(\text{Mg}) = 79,6 \%$; $W = 14558,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$)

16. С натриевого электролизера при токовой нагрузке 8000 А, залитого расплавом едкого натра, за сутки получено 85 кг металлического натрия при среднем напряжении на ванне 5,0 В. Рассчитайте выход по току и удельный расход электроэнергии на получение этого количества металла.

(Ответ: $\eta_t(\text{Na}) = 51,6 \%$; $W = 11296 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$)

17. В цехе по производству металлического натрия установлены 50 работающих электролизеров, каждый с токовой нагрузкой 8000 А. Выход натрия по току составляет 52 %, потери электролита – расплава едкого натра – составляют на всех операциях 5 % от его расхода на собственно электролиз ($K = 1,05$). Определите суточную потребность цеха в едком натре.

(Ответ: суточная потребность цеха составляет 7,823 т NaOH)

18. При электролизе содово-хлоридного расплава калия и натрия с жидким свинцовым катодом образуется тройной сплав состава: 90 % Pb; 9,25 % Na; 0,75 % K. При токовой нагрузке на электролизер 18 кА выход сплава по току составляет 90 %. Рассчитайте суточную производительность электролизера по тройному катодному сплаву (в расчете на непрерывную его работу) и удельный расход электроэнергии на получение 1 т тройного сплава при среднем напряжении на ванну 5,5 В.

(Ответ: производительность электролизера 1,1244 т/сут, $W = 2113,18 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$)

19. В серии из пяти последовательно соединенных электролизеров с токовой нагрузкой 500 А, залитых расплавом смеси равных массовых количеств BeCl_2 и NaCl , за сутки получено 6,5 кг металлического бериллия. Среднее напряжение на серии 4,4 В. Рассчитайте: а) выход по току Be; б) удельный расход электроэнергии; в) количество BeCl_2 , которое необходимо ежесуточно вводить в каждую ванну серии для восполнения его расхода (потери BeCl_2 принять равными 5 % от его расхода на собственно электролиз).

(Ответ: $\eta_t(\text{Be}) = 64,5 \%$; $W = 11,96 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{кг}}$; $m(\text{BeCl}_2) = 12,13 \text{ кг}$ на 1 ванну в сутки)

20. Одним из способов получения металлического титана является электролиз с твердым катодом расплава смесей $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2$ или $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$, в ходе которого в расплав вводится в оптимальных количествах парообразный тетрахлорид титана. Определите, какое количество титана может быть получено за сутки в электролизере с токовой нагрузкой 10 кА, работающем с выходом по току титана 75 %. Рассчитайте скорость, с которой в работающую ванну необходимо подавать TiCl_4 , если коэффициент его использования составляет 90 %.

(Ответ: $m(\text{Ti}) = 416,45 \text{ кг}$ в сутки; скорость подачи TiCl_4 $v_m = 15,94 \text{ кг/ч}$)

Глава VI. ОСНОВЫ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ: ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

6.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Изучение темы 20 «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ. ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ» следует начать с введения классификации гальванических покрытий и методов их нанесения.

Технологии электрохимического нанесения *металлических, комбинированных и неметаллических покрытий* используются практически во всех отраслях техники – от металлургии и тяжелого машиностроения до микроэлектроники и нанотехнологий. С помощью электрохимических технологий, например, получают высокочистую медь, цинкуют кузова автомобилей, изготавливают печатные платы, аноды электролитических конденсаторов, золотят тончайшие контакты изделий микроэлектроники. В настоящее время наиболее интенсивно развивающиеся области применения гальванопокрытий связаны с электроникой, информационными технологиями и приборостроением. При этом номенклатура покрытий с точки зрения применяемых материалов также весьма широка – от железа до родия и от чистых металлов до сложных многокомпонентных сплавов. Вот почему классификация процессов нанесения металлических покрытий на различные подложки может быть лишь очень приблизительной.

Самая простая классификация состоит в разделении всех покрытий на *три типа – функциональные, коррозионно-защитные и защитно-декоративные*.

1-й тип – функциональные покрытия, включает всё многообразие поверхностных слоёв, наносимых с целью той или иной модификации поверхности – например, увеличения твердости, поверхностной электропроводности, улучшения электро-контактных свойств, паяемости, изменения коэффициента трения (в любую сторону), увеличения износостойкости, повышающей сопротивление трущихся поверхностей механическому износу, придания электроизоляционных или каких-либо специальных свойств: оптических, магнитных, антифрикционных, полупроводниковых и др.

2-й тип – коррозионно-защитные покрытия наносятся для защиты поверхности тех или иных изделий от коррозии в процессе их эксплуатации в помещении, либо под открытым небом, либо в каких-то особых климатических условиях (например, морских), либо в условиях специфической химической среды, например, в щелочных растворах. Различают защитные покрытия на органической и неорганической основе. К первой группе относят лакокрасочные, полимерные и пластмассовые покрытия; ко второй – металлические, оксидные и солевые покрытия. И теоретическая база, и технологии нанесения покрытий названных двух групп коренным образом отличаются.

В общей системе мероприятий по защите металлических изделий, конструкций и сооружений от коррозии видное место занимают *металлические гальванические покрытия*. Например, более 40 % мирового производства цинка расходуется на защиту сталей от коррозии. Больше 30 % дорогого и дефицитного олова потребляется в производстве белой жести, предназначенной для изготовления консервной тары. Свыше 10 % стратегического никеля используется в виде защитных покрытий.

Требования, предъявляемые к защитным покрытиям зависят от их назначения. Однако *основное и общее требование*, которому должно удовлетворять любое коррозионно-защитное покрытие, – его *прочное сцепление с основой*. Это означает, что покрытие не должно отслаиваться от основы при любой степени деформации.

Есть и *другие требования*:

- мелкая структура;
- блестящий вид без полировки (при придании декоративных свойств);
- максимально равномерная толщина на всех участках (от этого зависит срок защитного действия);
- минимальная пористость покрытия.

3-й тип – защитно-декоративные покрытия имеют менее выраженную функцию защиты от коррозии, так как *главной целью* их нанесения является *придание поверхности внешнего вида*, требуемого дизайном изделия. Примером может служить золочение серебряных изделий в ювелирной практике или хромирование некоторых внешних деталей автомобиля.

Разумеется, реальные покрытия часто совмещают несколько функций. Одно и то же покрытие может, например, одновременно и служить для защиты основы от химической коррозии, и повышать износостойкость поверхности. В любом случае, *основной целью нанесения традиционных покрытий является изменение каких-либо свойств поверхности, в том числе внешнего вида*.

Из новейших, наиболее перспективных направлений развития гальванотехники, можно указать изготовление интегральных схем, устройств магнитной записи, а также мультислойных структур, состоящих из чередующихся тонких слоев разных металлов. Интенсивно развивается селективное нанесение покрытий и получение сверхтонких слоев. Достигнута возможность получения рисунка с линиями шириной менее 0,02 мкм и слоев толщиной менее 10 нм.

Матричное, или темплатное осаждение (выделение металла на строго определенных местах специально подготовленной основы) позволяет получить, например, так называемые **нанопроволоки** путем выделения металла в строго цилиндрических порах полимерной или оксидной пленки, нанесенной на проводящий катод.

В зависимости от физико-химических свойств покрытия и основного металла, требуемой толщины наносимого слоя и целого ряда других технико-экономических показателей выбирают тот или иной метод нанесения покрытия.

Методы нанесения покрытий разделяют на:

1) **Горячие методы** (погружение покрываемых изделий в расплавленный металл) применяются для нанесения «толстых» покрытий (**50–100 мкм**) со сравнительно низкой температурой плавления по отношению к металлу основы, способных образовывать с основным металлом промежуточный сплав (*интерметаллид*). Эти методы применяются и в случае невозможности нанесения покрытия иным способом. Например, электролитическое алюминирование из водных растворов теоретически невозможно.

2) **Электролитические методы** (катодное восстановление катионов металла или металлов из электролита и их осаждение на поверхности основного металла; или анодное окисление поверхности основного металла с образованием защитных оксидных пленок) – имеют несомненные преимущества при нанесении покрытий со сравнительно высокой температурой плавления, например, меднение, хромирование, никелирование, а также при нанесении покрытий из сплавов, при серебрении, золочении, покрытии металлами Pt-группы.

3) **Диффузионные методы** (распыление расплавленного металла в объеме изделия или напыление металла методом испарения в вакууме) – имеют пока более ограниченное применение (применяются, например, для защиты изделий сложной геометрической формы).

4) **Переменно-токовые гальванические методы** (использование вместо постоянного тока – переменного или реверсного) применяются при электрополировании поверхности покрытий или при электрорафинировании для обеспечения максимального использования материала растворимого анода. В частности, при реверсном методе периодически меняется полярность тока, подающегося на деталь, т. е. в *одном полупериоде покрытие осаждается, а в другом – растворяется* (рис. 6.20.1).

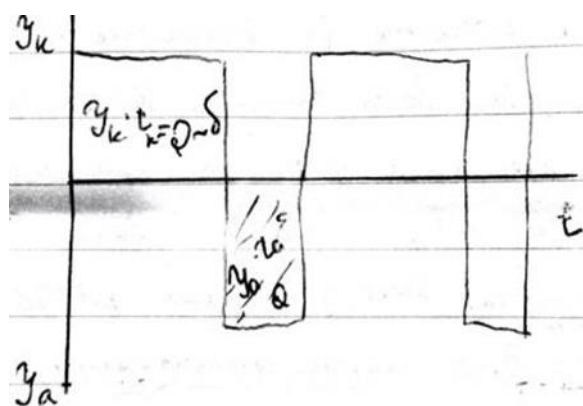


Рис. 6.20.1. Изменение направления тока при реверсном электролизе

Толщина покрытия металла выделившегося на электроде δ , или масса растворившегося Me за определенный период времени рассчитывается по закону Фарадея: $\delta = m = qQ_{\text{ВТ}}$. Ясно, что покрытие будет получаться лишь тогда, когда $Q_{\text{к}}$ полупериода $> Q_{\text{а}}$ полупериода. При этом вводится понятие **эффективной плотности тока $i_{\text{эф}}$** :

$$i_{\text{эф}} = \frac{i_{\text{к}}\tau_{\text{к}} - i_{\text{а}}\tau_{\text{а}}}{\tau_{\text{к}} + \tau_{\text{а}}}, \text{ причем } (\tau_{\text{к}} + \tau_{\text{а}} = T - \text{период реверса тока}). \quad (20.1)$$

Эффективная плотность тока за счет реверса может быть значительно больше, чем в обычном стационарном режиме, т. е. можно интенсифицировать катодный процесс. Он ограничивается лишь предельной плотностью тока, обусловленной снижением концентрации разряжающихся ионов до 0. В катодный период так и происходит, но при переполюсовке в анодный период покрытие подрастворяется и количество ионов у электрода отличается от 0. Значит, в катодный полупериод концентрация до 0 уже не упадет и *можно подать бóльшую плотность тока*.

Реверсивным током можно ускорить и анодные процессы. Часто при больших плотностях тока аноды склонны к пассивации из-за того, что на их поверхности образуется солевая труднорастворимая пленка, которая блокирует анод. Причина – ионы Me с анода не успевают уйти в объем электролита. Если в 1-ом случае для интенсификации процесса нужно выполнить условие $Q_{\text{к}} > Q_{\text{а}}$, то здесь наоборот. Этот эффект хорошо реализуется в цианистых электролитах. При реверсивном токе в анодный полупериод реализуется эффект электрополирования: различные поверхностные дефекты будут преимущественно растворяться и поверхность в анодный полупериод будет сглаживаться, значит покрытие будет более ровным и качественным. Ускорение катодного процесса за счет более высоких плотностей тока при реверсе вызывает более высокую катодную поляризацию и происходит измельчение растущих кристаллов за счет роста скорости кристаллизации. В анодный полупериод достигаются E и $U_{\text{р}}$, при которых добавки ПАВ могут адсорбироваться на электроде, они закрывают поверхность, вызывают

повышение катодной поляризации до момента их десорбции и покрытие получается мелкокристаллическим, плотноупакованным, ровным и с заданными функциональными свойствами.

5) **Методы нанесения многослойных покрытий.** Для улучшения качества, сокращения суммарной толщины покрытия и для повышения его антикоррозионных свойств на практике используют различные методы нанесения многослойных покрытий. Рассмотрим их на примере никелирования:

а) **би-никель** (двухслойное покрытие), первый (нижний) слой наносится из электролитов никелирования, не содержащих атомы серы, его толщина составляет 50–70 % всего покрытия (рис. 6.20.2):

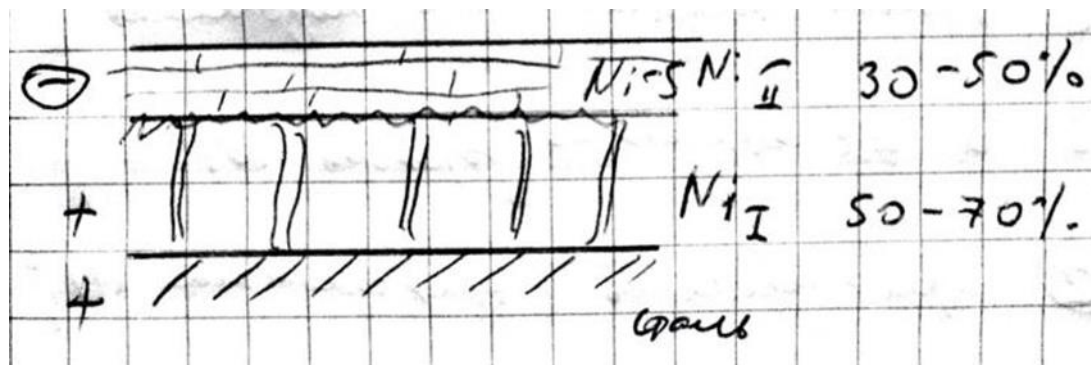


Рис. 6.20.2. Структура двухслойного никелевого покрытия на стали (би-никель)

Нижний слой имеет столбчатую структуру, которая дает сквозные поры до основы. 2-ой – верхний слой осаждается из серосодержащих электролитов. Получается слой Ni-S, $\omega(S) = 0,05\%$. Структура преимущественно слоистая, поры могут быть, но насквозь почти не пронизывают. По сравнению с предыдущим слоем эти поры перекрываются. Главное, что верхний слой благодаря наличию серы имеет более отрицательный потенциал «-ф», чем нижний слой. Значит, зона коррозии в случае пористого покрытия перенесется с границы сталь-нижний слой на границу верхний-нижний слой, сама Ме-основа не разрушается. Разрушается верхний слой на границе, а нижний слой – Fe, имеет более положительный потенциал «+ф». Такая технология позволяет сократить суммарную толщину покрытия и сэкономить дорогой никель;

б) **три-никель** (трехслойное покрытие). Верхний и нижний слои разделены дополнительным серосодержащим слоем с большим количеством серы (рис. 6.20.3).

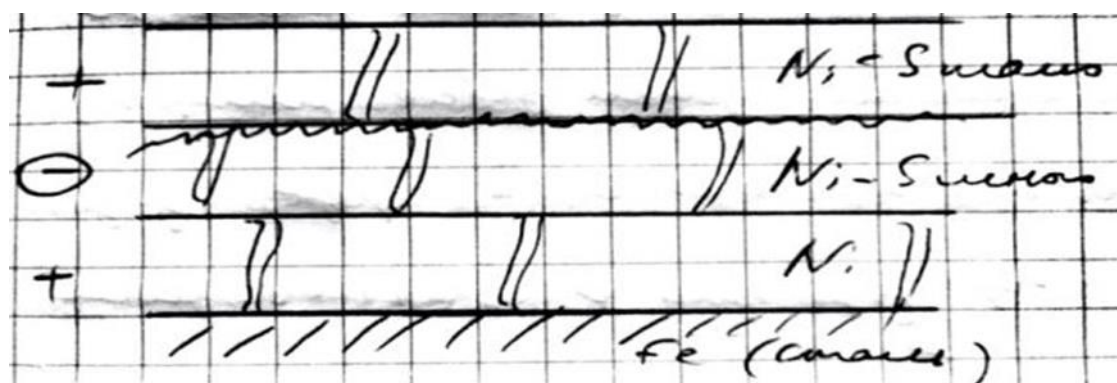


Рис. 6.20.3. Структура трехслойного никелевого покрытия на стали (три-никель)

Этот средний слой будет иметь наиболее отрицательный потенциал «-ф», зона разрушения будет находиться на границе между верхним и средним слоем, причем верхний слой разрушаться не будет. Такая технология за счет коррозионно -устойчивого верхнего слоя позволяет надолго сохранить защитно-декоративные свойства покрытия;

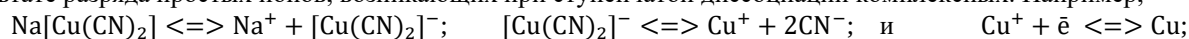
в) **никель-сил** – (двухслойное покрытие). Основа – би-никель, но верхний слой включает большое количество неметаллического дисперсного компонента в виде мелкокристаллического порошка. Частицы очень маленьких размеров, в виде взвеси в электролите, а может быть и аэросил. Такие частицы в растущее покрытие включаются в больших количествах и делают его более твердым и износостойким. Из-за малых размеров частиц они практически не влияют на блеск. В случае образования пор, коррозия идет до тех участков, где находятся частицы порошка. Частица непроводящая, сопротивление коррозионному процессу на этих участках резко возрастает и коррозионный процесс затухает. Часто покрытие никель-сил наносится в качестве подслоя под тонкое хромовое покрытие, которое стабилизирует блеск на более длительный срок и формируется микропористым, в результате чего в коррозионно активной среде из-за большой площади пор плотность тока коррозии уменьшается, и покрытие остается в пассивном состоянии.

Приведенные здесь виды многослойных покрытий в основном применяются для защитно-декоративной отделки автомобилей, приборов, изделий машиностроения и в химической промышленности.

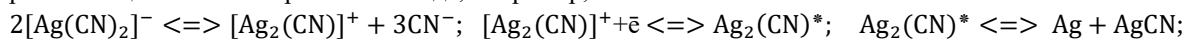
6) Методы выделения металлов из растворов комплексных солей. Электролиз из комплексных солей обеспечивает более тонкую структуру покрытий, равномерное их распределение по толщине, создает возможность соосаждения металлов, стандартные потенциалы которых сильно различаются.

Существует несколько *теорий о механизме процесса восстановления металла из комплексного иона*:

а) согласно теории Леблана и Шика, выделение Me из растворов комплексных солей происходит в результате разряда простых ионов, возникающих при ступенчатой диссоциации комплексных. Например,



б) согласно теории Глазунова и Глестона, на катоде происходит непосредственный разряд комплексного катиона, формирующегося при частичной диссоциации комплексного аниона, с образованием активного радикала, разлагающегося на поверхности катода, например,



в) согласно теории Фрумкина, Геришера, Стромберга, Феттера, Ваграмяна, непосредственный разряд на катоде возможен и для адсорбированных электроотрицательных ионов (теория замедленного разряда). Процесс протекает в две стадии, например: $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_2] + 2\text{CN}^-$; затем $[\text{Cd}(\text{CN})_2] + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{CN}^-$.

Вывод: выделение металлов из комплексных анионов происходит непосредственно в акте разряда.

7) Метод нанесения композиционных гальванических покрытий. Композиционными называют гальвано-покрытия, содержащие, наряду с электрохимически выделяемым металлом или сплавом, также твердые частицы. Такими частицами могут быть *оксиды* (алюминия, циркония, железа и др.), *карбиды* (кремния, вольфрама), *бориды, сульфиды*, а также *графит* или *алмаз*. В процессе электроосаждения они захватываются растущим осадком. Используют частицы не только равноосные с поперечными размерами $10^{-6} \div 10^{-2}$ см (чаще всего около 1 мкм), но и в форме волокон. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают либо из электролитов-суспензий, в которые вводится взвесь твердых частиц (до 100 г/л), либо из электролитов, в при катодном слое которых твердые частицы образуются («выпадают») во время электролиза, например, в результате подщелачивания. Металл или сплав называют матрицей, включенные частицы – дисперсной фазой. Объемная доля дисперсной фазы может быть различной, но, как правило, не превышает 30 %, так как при большем содержании дисперсной фазы матрица теряет непрерывность и не может создать единую кристаллическую структуру.

Процесс выделения основного металла при образовании КЭП обычно мало отличается от аналогичного процесса в отсутствие дисперсной фазы. Некоторые отличия связаны, в частности, с возможностью абразивного активирования поверхности твердыми частицами, а также с присутствием некоторых дополнительных добавок, способствующих включению дисперсной фазы в матрицу. Процесс включения частиц в матрицу состоит из трех стадий:

- переноса твердых частиц в при катодную область,
- их прилипания (адсорбции) к катоду (с последующим выдавливанием прослойки электролита между частицей и электродом) и, наконец,
- зарастивания адсорбированной частицы основным металлом.

Каждая из этих стадий имеет свои особенности и зависит и от состава раствора, и от всех условий электролиза. Обычно для получения КЭП требуется интенсивное перемешивание электролита-суспензии. Получаемые при этом покрытия обладают высокой износостойкостью, иногда жаростойкостью, прочностью или низким коэффициентом трения.

Что касается *способов обработки поверхности основы* электролизом для получения покрытия, соответствующего заявленным требованиям, то здесь также наличествует большое разнообразие. Рассмотрим эти способы.

А) Способ осаждения металлического покрытия на изделия, подвешенные в электролите. Классический способ нанесения гальванопокрытий состоит в осаждении металла на изделия (детали, образцы и т. д.), находящиеся на подвесках, совмещающих две функции – закрепления изделий и подвода к ним электрического напряжения (впрочем, эти функции могут быть и разделены). Подвески изготавливают разнообразных конструкций и видов, в зависимости от формы и размера предназначенных для покрытия деталей, размеров ванн, формы тока и режимов электролиза.

Особенность этого метода состоит в том, что *всегда необходимо предусматривать наличие слоев электролита над верхней и под нижней деталями* (не менее 5–10 см). Кроме того, должен быть обеспечен хороший контакт подвески с катодной штангой и деталей с подвеской. При правильном расположении деталей на подвесках они не должны образовывать друг по отношению к другу биполярных электродов (когда некоторая часть поверхности детали начинает работать как анод). Следует обеспечить и надежную изоляцию материала подвесок.

Б) Насыпной способ электро-осаждения металла в барабанах и колоколах. Кроме вышеуказанного обычного метода осаждения, широко распространено нанесение покрытий на мелкие детали, находящиеся насыпью во вращающихся барабанах и колоколах. Главным образом этот метод используется для цинкования, никелирования и хромирования крепежных деталей. Особенно удобны погружные (а не заливные) барабаны с различной перфорацией стенок.

Технология покрытия деталей насыпью отличается от технологии покрытия деталей на подвеске: суммарная катодная поверхность здесь очень большая, но одновременно кроется не вся поверхность, а только та, которая располагается в зоне силовых линий электрического тока, т. е. у отверстий перфорации; многие детали, расположенные в глубине загрузки экранированы другими и на них процесс практически не идет. Для обновления поверхности *нужно постоянное вращение* (рис. 6.20.4). Погружной вращающийся барабан (ПВБ) решил эту

проблему: ПВБ погружается в гальваническую ванну, аноды располагаются с 2-х сторон вдоль граней барабана, он вращается и после подачи напряжения наносится покрытие. Практика показала, что при использовании этого метода важно загружать аппарат не менее чем на треть, но и не более чем наполовину. При этом желательно пользоваться анодами, погруженными в титановые корзины. Операции обезжиривания и травления также следует проводить во вращающихся установках.

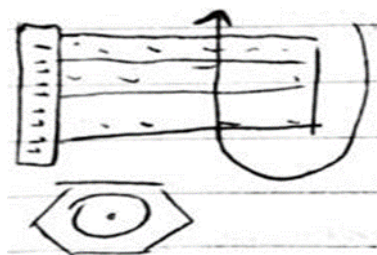


Рис. 6.20.4. Схема работы погружного вращающегося барабана (ПВБ)

Нередко для нанесения покрытий в барабанах используют те же электролиты, что и в стационарных ваннах. Действительно, процесс выделения металла не зависит от того, в каком аппарате ведется осаждение. Однако для этого способа разработаны несколько иные составы растворов, отличающиеся главным образом более высокой электропроводностью.

Колокола и барабаны для электрохимических процессов делаются из неметаллических материалов: винипласта, полипропилена, из фторопласта (для покрытия драгоценными Me). Можно использовать и металлическое оборудование, но оно пригодно лишь для без токовых химических процессов – химического полирования.

В) Способ локального (селективного) осаждения. Иногда бывает необходимо покрывать только часть поверхности изделий. Для этого применяют различные лаки, изолирующие не покрываемую часть поверхности, а также маски и прижимные устройства. При этом электролит подается непосредственно в зону осаждения, что позволяет достичь довольно высоких скоростей нанесения покрытия. В этом случае особенно важно, чтобы материал лаков и масок не взаимодействовал с электролитом, поэтому особо агрессивные растворы неприемлемы для подобного способа осаждения.

Г) Способ селективного электро-натирания. Электро-натирание отличается тем, что анод играет роль электрода инструмента, находится в изолированном держателе и отделен от катода пористой прокладкой, через которую электролит прокачивается. Анод непрерывно перемещается относительно катода (или катод вращается относительно неподвижного анода), а электролит стекает в сборник, откуда циркуляционным насосом вновь подается через фильтр и «кондиционер» в зону процесса для повторного использования. При этом применяются более высокие плотности тока по сравнению с традиционными методами. Раствор не корректируют, а используют до достижения некоторого предельного количества вещества (обычно около 50 ампер-часов на литр). Поэтому составы растворов для электро-натирания сильно отличаются от традиционных. Наиболее широко используют метод электро-натирания **для осаждения железа с целью восстановления изношенных частей стальных деталей, особенно валов, осей, цилиндров** и т. п., которые можно вращать во время процесса электро-натирания. Кроме железнения, электро-натиранием наносят никель, цинк и медь, а также сплавы никель-кобальт.

Особенности электроосаждения сплавов. Наряду с покрытиями из чистых Me методом гальванотехники можно осаждать разнообразные сплавы, причем часто такие, которые нельзя получить обычным металлургическим производством.

Преимущество технологии гальванопокрытия заключается в том, что **составом сплавов можно управлять**, меняя режим электролиза и концентрацию компонентов. Можно получать Me -сплавы и сплавы металлов с неметаллами. Практически **все сплавы являются функциональными** и обеспечивают нужные характеристики, например, сплавы Sn с Pb и Bi – для операций пайки изделий широко применяются в приборостроении. Сплавы, содержащие Co и Fe отличаются нужными магнитными характеристиками. Сплавы, содержащие W , обладают высокими антикоррозионными свойствами. Ni-P или Ni-B , аналогичные сплавам химической металлизации, обладают высокой твердостью, износостойкостью, иногда термостойкостью. В последнее время с помощью сплавобразования стали модифицировать простые виды покрытий: сплав Zn с Ni по антикоррозионным характеристикам превосходит покрытие из Cd , который запрещен во многих странах.

Поскольку сплавы обладают более широким спектром свойств по сравнению с индивидуальными металлами, в гальванотехнике проявляется общая тенденция **к замене чистых металлов сплавами** (в том числе и с неметаллами).

Осаждение сплавов является более сложным процессом и требует жесткого контроля условий осаждения и состава электролита. Кроме того, возникают дополнительные проблемы с работой анодов – наряду с обычными растворимыми и нерастворимыми анодами можно использовать комбинированные аноды из разных металлов. По сравнению с областями применения чистых металлов можно специально отметить жаропрочные сплавы (на основе хрома), антифрикционные сплавы (на основе легкоплавких компонентов) и адгезионный сплав (латунь, применяемую для обеспечения сцепления металлов с резиной).

В настоящее время известны несколько сот сплавов, полученных электрохимическими методами. Из них больше всего сплавов на основе металлов группы железа, металлов первой группы, а также благородных металлов.

Главными факторами, определяющими принципиальную возможность соосаждения двух и более металлов и их относительное содержание в сплаве, являются:

- 1) значения равновесных потенциалов каждого металла в данном электролите;
- 2) величина катодной поляризации каждого металла;
- 3) относительная концентрация ионов каждого металла в при катодном слое;
- 4) перенапряжение водорода на осаждающемся сплаве;
- 5) режим электролиза – температура, плотность тока, перемешивание, наличие коллоидов и других ПАВ в электролите.

Влияние каждого фактора и их совместное действие чрезвычайно сложны и не дают возможности прогноза точного состава будущего сплава. Образование сплавов возможно, когда в электролит для нанесения металлического покрытия вводится не менее двух видов ионов металлов, способных к электро-осаждению. Нужно создать такие условия, чтобы при электролизе одновременно осаждались оба компонента, хотя компоненты отличаются по своим стандартным и равновесным потенциалам (φ или E).

Один из компонентов, более электроположительный («+»Me), будет осаждаться в первую очередь, а более электроотрицательный («-»Me) – во вторую. Значит, для сплавовогообразования нужно создать условие, чтобы рабочая плотность тока создавала такой рабочий потенциал (φ или E), который был бы отрицательнее и электроположительного, и электроотрицательного компонентов.

Но и этого условия оказывается мало, нужно, чтобы процесс электроосаждения «+»Me шел с большими затруднениями, чем осаждение «-»Me. Это удобно проследить по поляризационным кривым (рис. 6.20.5):

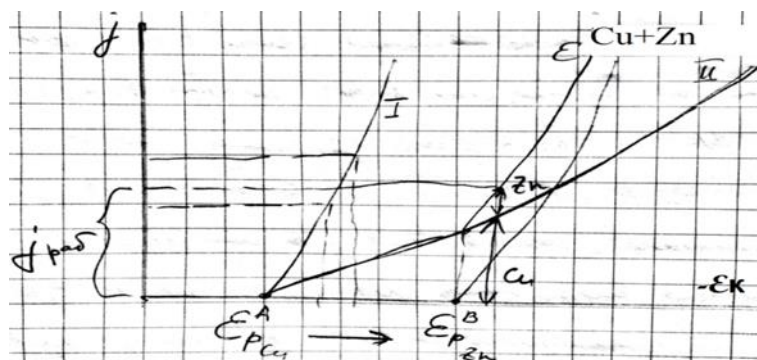


Рис. 6.20.5. Условие соосаждения двух металлов на катоде с образованием сплава

Используется влияние ПАВ на процесс электроосаждения, как правило, ПАОВ (органических высокомолекулярных). Возникает *псевдо предельная плотность тока* для «+»Me, которая намного ниже обычной диффузионной (рис. 6.20.6) и она связана с затрудненным проникновением ионов металла через пленку адсорбированных молекул ПАВ (эффект Лошкарёва):

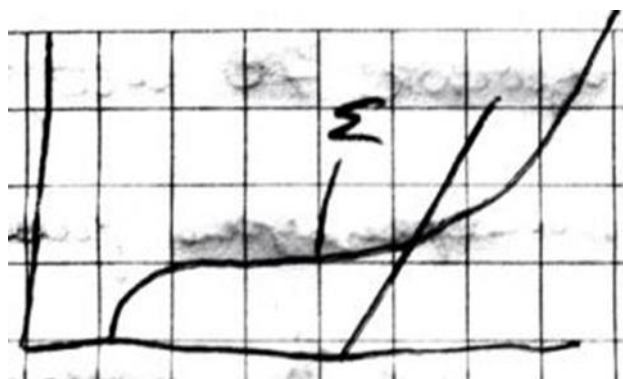


Рис. 6.20.6. Формирование сплава путем выведения одного из соосаждающихся металлов «+»Me на предельный ток

Специфичность этого процесса заключается в том, что **в условиях сплавовогообразования получается дополнительный эффект – эффект деполяризации** (облагораживания потенциала) для «-»Me и, в случае получения сплавов по структуре в виде твердого раствора или химического соединения, этот эффект помогает осадить электроотрицательный металл в достаточно больших количествах, хотя по виду поляризационных кривых осаждение сплава невозможно.

При электролитическом получении сплавов чаще всего наблюдаются случаи, когда **сближение потенциалов происходит в результате одновременного действия нескольких факторов**. Так, сближение потенциалов Zn и Cd при их соосаждении из цианидного электролита происходит не только благодаря комплексообразованию, но и за счет выделения Cd на предельном токе. При совместной электрокристаллизации Au и Ag к перечисленным факторам добавляется эффект сближения потенциалов в результате взаимодействия компонентов уже в осадке с образованием твердых растворов.

Снижение поляризации для электроотрицательного металла происходит за счет эффекта сплавообразования, этот эффект связан с **изменением свободной энергии компонентов сплава**. Максимальный эффект сплавообразования достигается, когда «-»Me осаждается на чистую поверхность «+»Me, поляризация последнего тогда будет максимальной. Если уже получился сплав, то следующие порции «-»Me будут осаждаться с меньшим эффектом деполаризации. В случае, когда компоненты сплава соосажаются в одинаковом количестве, то эффект деполаризации будет минимален. Если на поверхности будет избыток «-»Me, то наблюдается обратный эффект: поляризация для «+»Me снижается, а для «-»Me увеличивается. Значит, просуммировать кривые часто не удастся, т. е. это приводит к тому, что за счет эффекта деполаризации **нельзя в сплаве получить количество «-»Me более 50 %**. Это можно пояснить энергетической диаграммой (рис. 6.20.7):

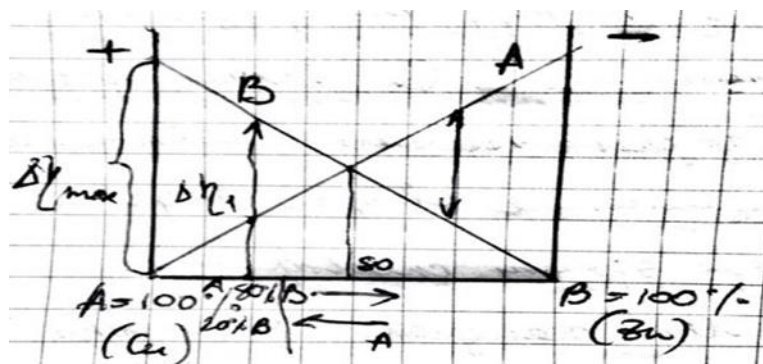


Рис. 6.20.7. Определение состава двухкомпонентного сплава Cu-Zn по выходу металлов по току

В ряде случаев компонент сплава может включаться в состав покрытия **за счет контактного обмена**. При этом имея более «+» ф при электроосаждении, он будет включаться по обычному электрохимическому механизму путем суммирования кривых, а в бездействующей ванне есть опасность, что электроположительный компонент может контактно высадиться на поверхности анодов и нерационально тратиться. Это происходит, например, при осаждении сплава для пайки Sn-Bi (1 %). Висмут может выделиться на анодах в бездействующей ванне, поэтому аноды вынимают после окончания электролиза.

В состав сплава можно вводить неметаллы, чаще сплавы Ni с P или B. Свойства таких гальванических покрытий аналогичны свойствам покрытий, полученных химическим осаждением. Введение неметаллов P или B реализуется за счет протекания каталитических реакций. К сплавам можно отнести **композиционные покрытия**, когда в их состав вводится твердый мелкодисперсный порошок: сульфиды молибдена, карбиды вольфрама, графит, алмазная крошка. Получаются композиционные покрытия за счет механического захвата дисперсных частиц растущим покрытием.

Равномерность распределения металлического покрытия по поверхности. Равномерность толщины наносимого покрытия – эта проблема является одной из наиболее трудных при получении самых разнообразных покрытий. Необходимая толщина покрытий может составлять от 0,1 до 40 мкм (чаще всего от 3 до 30 мкм), в зависимости от назначения покрытия, хотя иногда используются как более тонкие, так и более толстые покрытия. Однако приведенные величины – средние для каждого случая, так как на разных участках поверхности толщина осадка оказывается разной.

Неравномерность распределения металла по поверхности покрываемого изделия тесно связана с тем, что именно таковы законы распределения электрического тока: он концентрируется в тех местах, которые ближе к аноду, а также на выступающих частях (выпуклостях или ребрах) поверхности. Поэтому и толщина осадка оказывается выше там, где больше плотность тока (т. е. отношение силы тока к площади поверхности).

Электролиты, однако, обладают свойством **«рассеивающей способности»**. Под этим подразумевается способность раствора улучшать равномерность распределения металла. Такая способность связана с наличием пограничного скачка потенциала на границе катода с раствором. Разные растворы обладают различной рассеивающей способностью, она зависит от электропроводности электролита и от поляризуемости электродов.

На практике удастся достичь хорошей равномерности по толщине с помощью специальных приемов (дополнительные аноды, экраны и т. д.). Простейший пример: для нанесения покрытия на обе стороны плоского листа достаточно поместить два анода по обе его стороны (в случае одного анода сторона листа, обращенная в противоположную сторону, будет покрыта значительно более тонким слоем, чем обращенная к аноду).

Осложнения и трудности. Процессы нанесения покрытий сопровождаются следующими осложнениями:

- вместе с металлом на катоде часто выделяется газообразный водород,
- металл неравномерно распределяется по поверхности,
- не всегда хорошо сцепляется с поверхностью,
- имеет темные пятна, растрескивается и т. д.

Некоторые неполадки такого рода связаны с попаданием в растворы посторонних веществ, изменением их состава при эксплуатации и т. д. Поскольку сейчас достигнуто довольно глубокое понимание сущности процессов, происходящих на электродах и в растворах, то на этой основе созданы весьма сложные по составу электролиты, которые обеспечивают высокую скорость осаждения, хорошее и воспроизводимое качество поверхности, высокую рассеивающую способность, т. е. равномерность распределения металла по толщине. Но и работа с ними требует жесткого контроля и тщательного соблюдения технологических условий.

Выбор толщины покрытий. Следующим шагом является выбор толщины покрытия или слоев, из которых оно состоит. Если речь идет о коррозионно-стойком покрытии, то его необходимая толщина зависит от предполагаемых условий эксплуатации. При сравнительно легких условиях эксплуатации достаточно нанести покрытие толщиной 10 мкм, так как именно при такой толщине покрытие в обычных условиях становится почти без пористым (более тонкие покрытия имеют сквозные поры, в которых может начаться коррозия основного материала).

В случае применения барьерного подслоя никеля минимальная толщина подслоя составляет 6 мкм. Для декоративных покрытий из благородных металлов, а также хрома чаще всего достаточна толщина 3 мкм, а иногда 1 мкм или даже 0,3 мкм. В случае более жестких условий (коррозионная атмосфера, трение, повышенная температура и влажность) толщину покрытия повышают до 20–25 мкм (включая подслоя), а для работы в особо жестких условиях – до 30–40 мкм и более.

При этом необходимо учитывать изменение размеров изделий после нанесения покрытия. В заводских условиях толщина покрытий обычно определяется техническими условиями на изделие и может несколько отклоняться от указанных ориентировочных величин как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Толщина покрытий на резьбах составляет около 0,01 от шага резьбы. Необходимо различать среднюю толщину покрытия и минимальную толщину, которая обычно имеет место в углублениях покрываемого изделия и в местах, удаленных от анода (или повернутых в ванне в сторону от анода). Поэтому наряду с предварительным расчетом толщины необходим контроль толщины после нанесения покрытия – либо посредством толщиномера, либо химически.

Слишком толстые покрытия не всегда лучше более тонких, так как нередко металл покрытия оказывается напряженным, в результате чего может произойти его растрескивание и ухудшение эксплуатационных качеств. Впрочем, такое растрескивание иногда полезно: осадки хрома в некоторых случаях специально получают микротрещиноватыми, чтобы они хорошо держали смазку.

Механизм блескообразования и выравнивания поверхности. При гальваническом нанесении металлов и сплавов с помощью специальных блескообразующих добавок (БОД) удается получить блестящие и выровненные поверхности. Блеск покрытия получается из-за того, что покрытие формируется мелкокристаллическим, плотноупакованным как под действием электролита, так и под действием БОД. Но этого часто оказывается недостаточно, т. к. важна не только мелкокристаллическость, но и **определенная ориентация кристаллов** (рис. 6.20.8).

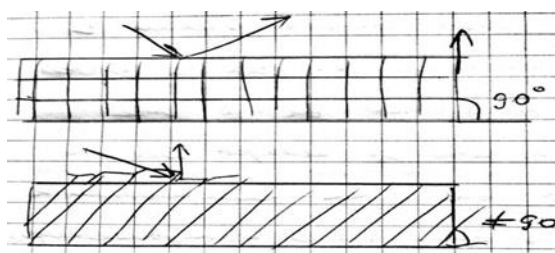


Рис. 6.20.8. Ориентация кристаллов во время осаждения покрытия

Блеск у покрытия появляется когда текстура роста направлена перпендикулярно поверхности. Формирование нужной кристаллической структуры под действием блескообразователей (БО) происходит за счет того, что на участках роста отдельных кристаллических граней первоначально быстрее достигается потенциал ф, при котором формируются продукты восстановления БО, а они будут блокировать растущие грани кристаллов металла. В этом направлении рост прекращается и силовые линии идут туда, где поверхность не заблокирована. Рост кристаллов возможен до того момента, пока на новых участках опять не достигнется потенциал восстановления БО до тех форм, которые заблокируют соседние участки. В итоге рост кристаллических граней на всех участках как бы выравнивается.

Кристаллы не только *размягчаются*, но и *приобретают нужную направленность*. Аналогично действуют не только сами добавки БО, но и различные коллоидные частицы, которые формируются в прикатодном слое. Этими частицами могут выступать, например:

- гидроксид Ni, образующийся за счет выделения O_2 ;

– продукты неполного восстановления металлов, сопутствующие загрязнениям и некоторые другие.

Все это **приводит к повышенной электродной поляризации** и формированию в отсутствие ПАВ полублестящих покрытий, в присутствии ПАВ – блестящих. Одновременно с блеском часто достигается **эффект микровыравнивания поверхности**, ее сглаживание идет на субмикроуровне. Сглаживание здесь не затрагивает макронеровности, но тем не менее качество улучшается и блеск сохраняется. Часть БО относится к выравнивающим добавкам. Их действие объясняют формированием диффузионного слоя различной толщины на микровыступах и микроуглублениях. На микровыступах этот диффузионный слой тоньше, т. е. добавка БО туда подойдет быстрее, заблокирует поверхность, и рост кристаллов на выступающих участках затормозятся. В углублениях наоборот, диффузионный слой толще, добавка туда проникает с трудом и в меньшей степени блокирует поверхность, рост кристаллов продолжается. В итоге углубление дорастает до среднего профиля и поверхность получается сглаженной (рис. 6.20.9). Не все БО обладают таким свойством. Надежное выравнивание блескообразования достигается в очищенных от примесей электролитах и при оптимальных температурах, т. е. когда адсорбционные свойства добавок реализуются максимально.

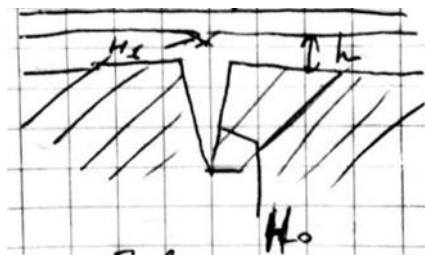


Рис. 6.20.9. Выравнивающая способность электролита

Роль вспомогательных веществ (добавок) в получении качественных покрытий. В качестве примера добавок можно привести **смачиватели**. Выделяющийся одновременно с металлом водород нередко приводит к так называемому **питтингу** (образованию точечных язвочек в местах, где к поверхности прикрепляются пузырьки водорода). Для подавления этого явления в растворы добавляют смачиватели, которые облегчают отделение пузырьков.

Еще одним примером являются специальные **поверхностно-активные добавки (ПАВ)**, которые содержатся почти во всех современных ваннах для электроосаждения металлов и сплавов. В этом качестве применяются специализированные композиции, индивидуальные для каждого процесса и выпускаемые обычно под фирменными названиями. Каждая такая добавка обычно содержит специально подобранную смесь нескольких веществ, которая способствует получению блестящих выровненных покрытий (под выравниванием имеется в виду заращивание дефектов типа мелких царапин). Эти добавки нередко способствуют и большей твердости покрытий (в результате их включения в осадок). Многие из добавок являются ингибиторами процесса выделения металла.

О влиянии ПАВ на разряд ионов металлов. Электрохимические процессы часто зависят от наличия в электролите соединений, не принимающих непосредственного участия в разряде, однако сильно влияющих на механизм в целом. К их числу относят ПАВ.

В гальванотехнике различают **два рода механизмов воздействия ПАВ на кинетику осаждения и растворения металлов**.

Первый – адсорбционный, заключается в блокировании поверхности электрода присутствующими в электролите прочно адсорбированными органическими соединениями. На этих местах прекращается выделение или растворение металла до тех пор, пока поверхность не освободится от адсорбированных соединений.

Второй – кинетический, заключается в формировании металл-органического комплекса и замедлении одного из элементарных актов процесса выделения металла – разряда ионов.

Адсорбционный механизм возможен лишь при условии, что ПАВ-ы способны адсорбироваться на электроде. Величина адсорбции зависит от многих факторов:

- от потенциала электрода (чем он положительнее, тем выше адсорбция, и наоборот);
- от плотности тока (чем она меньше, тем сильнее адсорбция);
- концентрации ПАВ (с ростом концентрации адсорбция увеличивается);
- температуры (с её повышением адсорбция уменьшается);
- присутствия других веществ, усиливающих или ослабляющих адсорбцию.

Кинетический механизм влияния ПАВ в значительной степени реализуется в зависимости от природы основного аниона электролита. При частичной замене SO_4^{2-} на галогениды, обладающие большей поверхностной активностью, происходит разрушение поверхностного комплекса ПАВ с Ме-осадителем и его замена анионами. Энергия активации реакции разряда иона при этом понижается и разряд ускоряется.

Напомним и о блескообразующих добавках. Блестящие покрытия любой природы, по мнению некоторых авторов, получаются в тех случаях, когда размер зерен кристаллов, его формирующих, меньше самых коротких волн видимой части спектра. Другие авторы считают, что на зеркальной поверхности допустимы только такие

выступы, которые по своим линейным размерам в 20 раз меньше длины волны падающего света. В любом случае без специальных блескообразующих добавок получить зеркальную поверхность можно при толщине пленки не более 2 мкм. Механизм действия блескообразователей такой же, как и ПАВ. При этом он не только влияет на уменьшение размеров зерен осадка, но повышает катодную поляризацию и увеличивает твердость осадка.

К **сильным блескообразователям** относят формальдегид, ацетальдегид, тиомочевину, нафталин и его производные, нафтол и некоторые белковые вещества. К **слабым блескообразующим** относят спирты и альдегиды с 3 или 2 атомами углерода, многоатомные спирты и углеводы.

Таким образом, сам термин «вспомогательные вещества» или «добавки» охватывает очень широкий спектр химических соединений, которые воздействуют на процесс гальванического осаждения самыми разнообразными способами.

Классифицировать их можно по различным критериям. На практике, например, добавки относят, как правило, к одной из пяти основных групп:

- а) вещества, способствующие измельчению зерен, т. е. увеличению скорости образования кристаллических зародышей;
- б) вещества, препятствующие образованию дендритов, т. е. блокирующие наиболее активно растущие места поверхности в результате избирательной адсорбции на них;
- в) выравнивающие агенты, которые снижают скорость осаждения на выступах поверхности сильнее, чем на впадинах, в результате чего поверхность постепенно сглаживается;
- г) блескообразователи – вещества, модифицирующие морфологию поверхности так, что она становится зеркально-блестящей;
- д) смачиватели, способствующие более эффективному удалению пузырьков водорода.

Однако каждое из этих веществ может выполнять и несколько функций одновременно и, кроме того, воздействовать на свойства осадков в результате включения в их состав или изменения их структуры.

В целом добавки и вспомогательные вещества позволяют:

- 1) подавить дендритообразование;
- 2) уменьшить размер зерен осадка (т. е. способствуют получению мелкозернистого осадка);
- 3) получить блестящие осадки непосредственно при осаждении (без последующей механической полировки);
- 4) поддерживать постоянную величину кислотности вблизи катода;
- 5) расширить рабочий интервал плотностей тока и/или увеличить выход по току;
- 6) увеличить твердость, прочность или пластичность осадка, снизить величину внутренних напряжений, улучшить паяемость, т. е. изменить в желательном направлении физико-механические свойства осадка;
- 7) подавить образование питтинга, т. е. точечных язв на поверхности, вызванных локальным выделением пузырьков водорода;
- 8) получить эффект выравнивания поверхности, т. е. повышение класса шероховатости после нанесения покрытия;
- 9) увеличить рассеивающую или кроющую способность электролита;
- 10) снизить величину внутренних напряжений в осадке;
- 11) активировать работу (растворение) анода.

Возможны и другие, ***специфические случаи***, когда оказывается полезным введение тех или иных добавок или вспомогательных веществ.

Концентрация добавок чаще всего находится в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л, хотя установлено, что некоторые вещества могут оказывать влияние на процесс и при значительно меньших концентрациях. Такие вещества обычно очень сильно адсорбируются на поверхности во время осаждения, и, таким образом, их поверхностная концентрация может быть сравнительно высокой при малой объемной концентрации.

Концентрация добавки играет столь же важную роль, как и ее химическая индивидуальность, поэтому при длительной работе электролита необходима периодическая корректировка его состава по добавке, так как большинство добавок с той или иной скоростью расходуются, включаясь в осадки либо подвергаясь электрохимическим (или химическим) превращениям.

При изучении темы 21 «**СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ. КРИТЕРИИ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**» необходимо усвоить последовательность операций подготовки поверхности катода перед нанесением покрытия, причины нарушения качества покрытия при электролизе и методы устранения погрешностей в работе электролизера.

Подготовка поверхности катода перед нанесением покрытия. Подготовка поверхности основного металла является неотъемлемой и весьма существенной операцией всего технологического процесса нанесения металлических покрытий.

Основное требование – обеспечение прочности сцепления основы с наносимым покрытием – может быть удовлетворено только в том случае, если между ними нет посторонних включений и загрязнений в виде жиров и оксидов.

Методы подготовки поверхности зависят от регламентов электролиза и требований к металлическим покрытиям, а поэтому их универсальная классификация затруднена.

Очистка поверхности основного материала осуществляется путем *механической, химической и электрохимической обработки*.

А). Механические способы подготовки поверхности перед покрытием подразделяются на *шлифование, полирование, крацевание, гидроабразивную обработку*.

1. Процесс шлифования заключается в механическом снятии тонкого слоя металла (микро выступов) режущими гранями абразивных зерен с целью получения максимально гладкой поверхности. При шлифовании с поверхности удаляются окалина, заусеницы, риски, раковины и др. неровности. Такая обработка необходима потому, что в процессе нанесения покрытия (особенно декоративно-защитного) дефекты поверхности не только не исчезают, но часто становятся более рельефными, т. к. плотность тока и толщина покрытий на макро выступах всегда больше, чем в макро углублениях.

Шлифовальные круги или ленты (твердые, для первичной обработки) изготавливаются из зерен искусственных абразивов: карборунда (SiC), корунда (Al_2O_3), или природного наждака (60–70 % Al_2O_3 и 30–40 % Fe_2O_3). Эластичные (мягкие) круги изготавливают из войлока, фетра, резины, паропласта в смеси с тонким абразивным наполнителем.

Шлифование мелких изделий осуществляется в барабанных установках с добавлением абразивного порошка. Новый способ механической очистки поверхности – виброшлифование в процессе взаимного перемещения деталей.

2. Полирование поверхности производится на том же оборудовании, что и шлифование, но с использованием более тонких абразивных материалов в виде *полировочной пасты*. Повышение чистоты поверхности обеспечивается за счет деформации микро выступов и растекания металла.

Состав паст разнообразен, они содержат природный оксид железа (2) FeO (крокус), Cr_2O_3 ; Al_2O_3 ; MgO (обожженный доломит).

3. Крацевание применяется для очистки отдельных деталей или их небольших партий от тонкой окалины, травильных шламов. Для этого процесса используются дисковые щетки из проволоки диаметром 0,05–0,2 мм. *Крацевание стальных деталей проводят стальными щетками; цветных и драгоценных металлов – латунными щетками; мягких металлов – волосными, травяными или капроновыми щетками.*

4. Гидроабразивная обработка – очистка поверхности отливок, поковок, штамповок от толстого слоя окалины, ржавчины, грата. Процесс ведут в специальных установках струей жидкости со взвешенным в ней абразивом. Ударяясь о металл, частицы абразива сбивают окалину и ржавчину, исчезают также небольшие риски, раковины. Вместо абразива иногда применяют металлический песок или стальную дробь. В результате такой обработки поверхность становится чистой, но весьма шероховатой.

Б). К химическим способам обработки поверхности относится электрохимическое полирование. Оно обеспечивает сглаживание микронеровностей за счет растворения микро слоя поверхности металла **анодным током**. Наиболее часто этот процесс становится предпочтительнее механического шлифования, тогда его осуществляют после обезжиривания поверхности.

В процессе электрополирования на металле образуется тонкая оксидная пленка, затрудняющая растравливание металла в основном электролите. Толщина оксидной пленки меньше на микровыступах поверхности и больше в микровпадинах, следовательно, плотность тока на выступах больше и они растворяются быстрее, от чего и происходит *сглаживание поверхности*.

В зависимости от состава электролита и состояния поверхности электрополирование ведут при плотностях анодного тока 25–50 $\text{A}/\text{дм}^2$, температурах 40–80 °C, в течение 2–10 мин. Электролитом служит ортофосфорная или серная кислота (реже – хлорная кислота).

Для регулирования процесса по напряжению *катод* при электрополировании должен быть *химически устойчив, а его поверхность – в несколько раз больше анодной*.

При полировании плоские поверхности полируются значительно хуже, чем рельефные. В тех случаях, когда поверхность не требует зеркального блеска, применяют *химическое полирование*.

В). Обезжиривание поверхности. Поверхность металла весьма часто бывает покрытой пленкой жира или смазочного масла. Эта пленка появляется в результате предшествующей обработки с применением жиров и масел или от прикосновения рук. Она не смачивается электролитом и препятствует осаждению металла. Поэтому все изделия перед электрохимическим покрытием обезжиривают.

Все жировые загрязнения относят к двум основным группам:

– жиры минерального происхождения (смазки, масла, парафины, смолы), удаляемые растворителями – хлорированными, невоспламеняемыми углеводородами (CCl_4 ; C_2HCl_3 (трихлорэтилен), хлороформ; перхлорэтилен, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ и др.);

– жиры животного и растительного происхождения, удаляемые омылением (водными растворами щелочей и солей щелочных металлов). Процесс омыления можно проиллюстрировать на примере взаимодействия стеарина (основной компонент сала) с едким натром: $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 + 3\text{NaOH} = 3\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

Образующееся мыло формирует с водой коллоидный раствор. Применяются и эмульгаторы (Na_2SiO_3 , например) для уменьшения поверхностного натяжения деталей и отлипания загрязнителей от поверхности металла. Весьма широко в последние годы применяется **электрохимическое обезжиривание**, значительно ускоряющее процесс. Механизм обезжиривания сводится к уменьшению смачиваемости маслом поляризованной поверхности, а эмульгирование масел и жиров облегчается выделяющимися пузырьками газов (H_2 на катоде или O_2 на аноде).

Г). Травление и декапирование.

Следующая операция после тщательной промывки обезжиренной поверхности изделия – *химическое травление поверхности* – для удаления с поверхности оксидных пленок, проводится в тех случаях, если изделие не подвергалось шлифованию и полированию.

Основными травителями для железа и низколегированных сталей являются *серная и соляная кислоты*. При этом протекают следующие процессы: $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{H}$; $2\text{FeCl}_3 + 2\text{H} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}$;
 $2\text{FeCl}_3 + 2\text{H} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl}$; $2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeCl}_2$.

Концентрация кислот 20–25 % при температуре 50–60 °С.

Кроме химического травления для углеродистых и легированных сталей применяют *электрохимическое травление*. Оно заключается в анодной или катодной обработке изделия в электролите определенного состава при заданном режиме. Преимуществом электрохимического травления является высокая скорость процесса при уменьшении расхода кислоты и улучшении качества процесса.

В случае *катодного травления* для защиты поверхности от наводораживания применяют электролиты, содержащие смеси кислот с солями свинца или олова. На освобождающихся от окалина участках поверхности осаждается тонкая пленка свинца или олова, на которых перенапряжение водорода велико. После окончания травления свинец (олово) растворяют анодно в щелочи.

Анодное травление требует особого внимания вследствие опасности перетравливания при длительном пребывании деталей в растворе. В составе электролита серная кислота с добавками сульфата или хлорида железа (II). Катоды – из свинца или стали.

Травление цветных металлов осуществляется в азотной кислоте и сопровождается выделением вредных оксидов азота.

Заключительной операцией перед нанесением металлического покрытия является *декапирование*. Это процесс удаления тонкой пленки окислов, образующихся на уже подготовленной к покрытию поверхности во время транспортировки или недлительного хранения. Декапирование производится перед непосредственным погружением изделий в электролизер, содержащий 3–5 % раствор серной или соляной кислоты (для черных металлов) или 5–10 % раствор серной кислоты (для меди и её сплавов), или 3–5 % раствор соляной кислоты или едкого натра (для цинка и алюминия). Продолжительность декапирования 1–5 мин.

Структура электролитических покрытий металлами. Структура гальванического осадка и факторы на него влияющие изучаются уже более 200 лет, однако до сих пор в этом вопросе остается много неясностей.

1. *Теория образования новой фазы* при протекании электрохимического процесса создавалась трудами **М. Фольмера, И. Странского, Р. Каищева и др.** Процесс зарождения кристалла начинается с возникновения зародыша достаточной величины, на что затрачивается определенное количество энергии. Эти затраты будут тем меньше, а возникновение зародыша тем вероятнее, чем меньше его размеры. Уменьшение размеров происходит при возрастании химического потенциала растворенного вещества, т. е. при увеличении степени пересыщенности раствора.

Существенное различие между жидкой и твердой фазой вытекает из того, что дальнейшее присоединение капли жидкости к ранее образовавшейся происходит беспрепятственно, в то время как образование каждого нового слоя на грани растущего кристалла представляет трудности из-за энергетической неравноценности различных положений нового атома на гранях растущего кристалла. Если заполнение новой плоскости поверхности происходит последовательно ряд за рядом, то *кристаллическая решетка выстраивается по спирали, непрерывно, и такое заполнение энергетически более выгодно*. Этим фактором и объясняется слоистая структура гальванических осадков.

2. Влияние *перенапряжения при катодном разряде* на структуру покрытия. Превращение гидратированного иона в металлический атом на поверхности катода происходит в несколько стадий:

- транспортировка к катоду;
- частичная дегидратация;
- адсорбция на поверхности кристалла;
- полная дегидратация;
- разряд и вхождение в металлическую решетку.

Причем, *лимитирующей* может быть любая из этих стадий, но чаще несколько стадий одновременно идут с минимальными скоростями. Отсюда **вывод** – суммарная величина перенапряжения при разряде, например, электроположительных ионов группы железа остается весьма высокой. Следовательно, *кристаллическая структура осадка не может быть идеальной, в ней появляются внутренние напряжения*.

3. *Катодная поляризация и её влияние на структуру осаждаемых металлов*. Экспериментально установлено, что разряд ионов при более электроотрицательном потенциале приводит к образованию более тонкой структуры кристаллических осадков. С другой стороны, большая скорость образования новых зародышей по сравнению с ростом ранее образовавшихся обуславливает получение мелкокристаллических осадков.

В гальванотехнике стремятся получить не нитевидные кристаллы, а покрытия с плотной мелкокристаллической структурой при возможно более высокой плотности тока (в целях интенсификации процесса электролиза). Для этой цели часто применяют *концентрированные электролиты*, при повышенной температуре и перемешивании с заведомым введением ПАВ, что позволяет получать такую же структуру при

высокой плотности тока, какую получают в разбавленных растворах при комнатной температуре без перемешивания и введения ПАВ.

4. Влияние структуры основы. При соответствующей подготовке поверхности структура основного металла воспроизводится структурой электро-осаждаемого металла, т. е. наблюдается направленная кристаллизация, т.н. *эпитаксия*. Такое явление наблюдается, например, при электроосаждении Cu из кислотных электролитов поверх меди, подверженной глубокому травлению (*декапированию*).

Если же основной металл подвергнут только обезжириванию, без последующего травления, то *эпитаксия не проявляется*. Явление объясняется тем, что на поверхности основного металла, очищенного только щелочью, может остаться пленка водорода, кислорода, оксида или постороннего вещества, препятствующая воспроизведению рельефа поверхности.

Продолжение структуры основного металла в покрытии характерно и для других *мягких металлов* (Ni, Ag). Это свойство используется для обеспечения сцепления с основой для жестких металлов, например, железа и хрома *через прослойку* меди.

5. Влияние добавок, в т. ч. блескообразователей. Из обычных электролитов, не содержащих блескообразующих добавок, без последующей механической, химической или электрохимической полировки, покрытия по полированной поверхности получают блестящими лишь в тонких слоях. По мере *увеличения толщины* покрытие становится *матовым*. Получение блестящих покрытий в слоях значительной толщины в общей практике успеха не имеет, но представляет большой теоретический интерес.

6. Структура электролитических сплавов. Например, при образовании цианидных комплексов Cu и Zn последний образует менее прочные комплексы, чем медь, и поэтому в растворах равной концентрации $\alpha(\text{Zn}^{2+}) \gg \alpha(\text{Cu}^{2+})$ в 10^{18} раз, что приводит к большей поляризации меди по сравнению с поляризацией цинка в этих электролитах и смещению потенциала разряда меди в отрицательную сторону, достигая условий *сближения потенциалов разряда* обоих катионов.

Следовательно, для обеспечения управления структурой соосаждаемых сплавов и режимами электролиза необходимо стремиться к сближению не только равновесных потенциалов, но и *потенциалов выделения металлов при электролизе*, т. е. *учитывать величины поляризации самих электродов при соответствующих плотностях тока электролиза*.

При электрокристаллизации сплавов, также как и при кристаллизации металла из расплава, может происходить *раздельная кристаллизация компонентов*, или же образование твердых растворов и промежуточных фаз. Существенное различие между сплавами и однокомпонентными системами, проявляющееся в их фазовом составе, заключается в том, что *электролитические сплавы находятся в состоянии, не соответствующем термодинамическому равновесию*.

Фазовый состав электроосажденных сплавов указывает на их полное соответствие диаграмме состояния *твердого раствора* для ограниченного числа систем, например, Ag-Cd; Pb-Sn; Cu-Pb; Ni-Fe; Ag-Bi, в то время как из систем Ag-Pb и Cu-Sn получают *пересыщенные неустойчивые твердые растворы*.

Слоистую структуру электроосажденных сплавов – твердых растворов **Фауст** объясняет чередующимся обеднением прикатодного слоя ионами более благородного металла вплоть до достижения потенциала разряда ионов менее благородного металла.

Сплавы, кристаллизующиеся в фазах пересыщенных твердых растворов, не находятся в *термодинамическом равновесии с электролитом*, поэтому в их структуре чередуются фазы непрерывного ряда твердых растворов с отдельными фазами электроотрицательного элемента (например, в системах Au-Cu; Ag-Sb; Au-Ni; Au-Sb; Cu-Pb). И лишь в результате длительного выдерживания после электролиза при термообработке они приходят в равновесное состояние, приобретают структуру, характерную для нормальных литых и отожженных сплавов.

По мнению **К. Горбуновой** и **Ю. Полукарова**, образование *однофазных* пересыщенных твердых растворов следует ожидать в том случае, если возникновение собственной фазы менее благородного в данных условиях компонента на поверхности более благородного затруднено (отсутствует кристаллическое соответствие решеток металлов), а процесс осаждения ведется при потенциалах ниже тех, при которых возможно образование фазы более электроотрицательного компонента.

При выделении на катоде металлов, *не взаимодействующих между собой и значительно отличающихся по размерам радиусов атомов*, осадок вероятнее всего будет представлять собой *смесь кристаллов этих металлов*. Однако, если выделение более электроотрицательного металла связано с достаточно высоким перенапряжением, возможен одновременный рост двух фаз: *фазы электроотрицательного компонента и фазы твердого раствора*.

Состояние электролитических сплавов, имеющих отклонение в фазовом составе от диаграммы равновесия, является *метастабильным*. С течением времени на холоду или при отжиге наблюдается выделение избыточного количества компонента, находящегося в пересыщенном твердом растворе с понижением предела растворимости до нормального, отвечающего диаграмме состояния.

Физико-химические характеристики электролитических сплавов. Законы изменения физико-химических свойств в зависимости от состава сплава определяются свойствами и характером взаимодействия чистых компонентов (*закономерность Н. С. Курнакова*).

Наиболее характерными физико-химическими свойствами сплавов, по которым можно судить об их фазовой структуре, являются *электросопротивление* и *твердость*. При этом следует отметить, что в большинстве случаев названные показатели у электролитических сплавов выше, чем у металлургических.

Повышение твердости электролитических осадков связано с включением в них водорода и различных посторонних примесей, например, ПАВ, вызывающих *искажение кристаллической решетки*. Твердость находится в зависимости от величины зерна осадка: чем мельче зерно, тем больше твердость осадка.

Характер зависимости удельного электрического сопротивления и микротвердости от состава сплава меняется с типом взаимодействия компонентов. У сплавов, образующих *механические смеси компонентов*, эта зависимость имеет *линейный характер*, в случае образования *твердых растворов* – более сложный (с появлением максимальных значений). При формировании *интерметаллических включений* в сплаве характер зависимости *еще больше усложняется*.

Общая характеристика свойств гальванопокрытий. *Свойства* электролитически осажденных металлов в большей или меньшей степени *отклоняются от стандартных величин*, приводимых в таблицах и относящихся к чистым материалам (обычно металлургического происхождения, т. е. кристаллизованным из расплава), имеющим структуру, близкую к равновесной.

Эти отклонения обусловлены в основном тремя факторами:

- 1) наличием структурных несовершенств;
- 2) присутствием загрязнений, нехарактерных для металлов другого происхождения (гидроксиды, сульфиды, органические примеси);
- 3) ролью между зёрнами границ.

В последнем случае важен относительный объем материала, находящегося вблизи границ, наличие пограничных сегрегаций примесей, в частности оксидов и гидроксидов, строение границ, например угол разориентировки соседних кристаллов. В случае сплавов также играет роль *отличие их фазового строения от диаграммы состояния*, в частности образование пересыщенных твердых растворов.

Неравновесность структуры электролитических осадков связана с особенностями процессов зарождения и роста металлических кристаллов при электроосаждении, и в первую очередь *с высоким перенапряжением и адсорбцией примесей*.

Свойства осадков зависят от условий электрокристаллизации, поскольку от этих условий зависит их структура и чистота. Известно, например, что уменьшение размеров зерен, как и включение посторонних частиц, приводит *к росту твердости*. *Предел прочности осадков, пластичность* и другие свойства могут изменяться в десятки раз при изменении *плотности тока* осаждения, *температуры* или *кислотности раствора*. Электрическое сопротивление обычно отличается от стандартных значений в пределах 1–15 %, но осадки, которые содержат загрязнения, могут иметь в несколько раз более высокое сопротивление.

- 1) **Механические свойства.** К важнейшим механическим характеристикам металла относятся:

- ✓ предел прочности,
- ✓ предел текучести,
- ✓ относительное удлинение при разрыве.

Электролитические осадки, кроме того, имеют характерное *особое напряженное состояние*: хотя в направлении своей толщины пленка свободна, тем не менее в ней имеется градиент тангенциальных напряжений, а по краям осадка возникают и нормальные напряжения. Эти *внутренние напряжения* являются также одной из *основных механических характеристик* гальванопокрытий. К механическим характеристикам следует отнести и *прочность сцепления покрытий с основой*. Со всеми указанными свойствами связаны такие важные для практики величины как *твердость* и *износостойкость* покрытия. В некоторых случаях измеряют также *величины коэффициентов трения* в различных условиях, иногда – *модуль упругости*.

Рассматривая в целом имеющиеся на сегодня данные о механических свойствах металлических слоев, полученных электрохимическим путем, можно сделать вывод, что накоплен довольно богатый материал, позволяющий не только разумно объяснить наблюдаемые закономерности, но и перейти к прогнозированию свойств материалов этого происхождения.

Пластичность (относительное удлинение), как и предел прочности, можно определить путем испытаний на растяжение покрытия, отделенного от образца. Разрушение металлического образца при его растяжении происходит в результате возникновения трещин, которые распространяются под действием приложенной нагрузки. Обычно в этих условиях в одном месте образца происходит уменьшение поперечного сечения (образуется шейка), что приводит к возникновению повышенных локальных напряжений, вызывающих пластическое течение, а затем разрушение. Хотя пластичность в целом характеризуется общей величиной относительного удлинения при разрыве, эта величина сильно зависит от длины, толщины и формы образца, а также от условий испытаний, поэтому приводимые в литературе данные часто несопоставимы и могут использоваться только как ориентировочные.

В качестве примера укажем, что для образцов толщиной 20 мкм высоким относительным удлинением является 4–5 %, а при толщине 100 мкм такая пластичность является низкой. В одном из экспериментов медная фольга малой толщины (до 3 мкм) имела относительное удлинение менее 2 %, которое увеличилось до 4 % при 6–8 мкм и до 10 % при 12–14 мкм. Максимальная пластичность 15 % была достигнута при 25–30 мкм. При этом предел прочности уменьшился в 1,5 раза. Осадок никеля при увеличении толщины от 2 до 10 мкм увеличил свою пластичность от 2 до 8 % (при 100 мкм – до 30 %), причем предел прочности, как и в случае меди, уменьшился в 1,5 раза. Указанные результаты довольно типичны. У металлургических металлов наблюдается логарифмическая зависимость между толщиной образца и его пластичностью. Однако в случае электролитических осадков зависимость более сложная, она отражает влияние нескольких факторов.

Во-первых, при утолщении может возрастать плотность подвижных дислокаций и происходит их активация. Поверхность является местом закрепления дислокаций, а при утолщении ее роль падает.

Во-вторых, пластическое течение сильно зависит от того, сколько зерен имеет объект по толщине. Если много, то возможны смещения зерен относительно друг друга, в то время как «однозеренные» фольги лишены такой возможности и потому менее пластичны.

В-третьих, следует учитывать, что размер зерен изменяется с толщиной: при осаждении на инородную основу обычно в первых слоях зерна мельче, затем их размер возрастает и стабилизируется, достигая некоторой величины, характерной для данных условий осаждения.

В связи с этим зависимость пластичности от толщины покрытия может быть в какой-то степени *косвенной*, отражающей зависимость размера зерен. Кроме того, большая часть измеряемой деформации локализована в короткой зоне, прилегающей к месту разрыва, а остальная часть испытуемого образца деформирована гораздо меньше. В результате абсолютный результат измерений пластичности зависит от отношения длины образца к ширине и толщине.

Гальванопокрытия являются сравнительно мало пластичными; пластичность, однако, может резко возрасти после термической обработки. Наиболее пластичны осадки из мелких блоков с дефектами упаковки или двойниковыми границами. Можно полагать, что при этом пластичность обусловлена высокоподвижными частичными дислокациями (если они не блокированы примесями). Снижение пластичности и хрупкость могут быть связаны с закреплением дислокаций, выделением примесей по границам зерен (например, в результате опреснения примесей растущим фронтом осадка при малых скоростях роста). Наряду с *деформационными испытаниями* о пластичности часто судят косвенно и качественно, например, по *появлению трещин на покрытии при деформации* (растяжении, изгибе) основы вместе с покрытием. Важной для прикладных целей является *возможность увеличения пластичности при введении некоторых органических добавок*. Так, пластичность меди увеличивается, если в электролит ввести димеркаптодиазол или акриламид.

2) **Твердость (микротвердость)** Твердость, как и пластичность, не является вполне однозначной характеристикой материала, но измеряется она достаточно просто и важна для технических приложений, что делает ее одним из важнейших параметров, характеризующих механические свойства гальванопокрытий. *Твердость чувствительна к чистоте растворов, толщине покрытий и другим факторам*. Поскольку измеряется твердость сравнительно тонких покрытий, то измерения производят с помощью *микроинденторов* (путем их вдавливания в изучаемую поверхность), в связи с чем обычно говорят о микротвердости.

Осадки, полученные из *очень чистых растворов*, чаще являются менее твердыми, чем из обычных электролитов, но и *они имеют более высокую твердость, чем металлы, полученные металлургическим путем*. Исключением являются лишь легкоплавкие металлы, рекристаллизация которых происходит при температуре, близкой к комнатной.

Как правило, обнаруживается, что большей твердостью обладают осадки, полученные при более высоких катодных потенциалах. Отчасти это можно объяснить уменьшением размеров зерен. Однако вряд ли можно утверждать, что между твердостью и размером зерен всегда имеется функциональная зависимость. Дело в том, что как уменьшение зерна, так и повышение твердости могут быть вызваны общей причиной – включением посторонних частиц. При этом *механизм влияния примесей на твердость* может быть разным. Примеси при их включении в осадки могут вызывать искажения кристаллической решетки, повышать плотность дислокаций и снижать их подвижность. Таким образом, *повышенная твердость гальванопокрытий по сравнению с металлургическими образцами связана и с соосаждением примесей, и с дефектами кристаллической структуры – высокой плотностью дислокаций и малым размером зерен*.

Иногда повышение твердости обусловлено и *наводороживанием* осадка. Наиболее распространенные примеси, вызывающие повышение твердости, – *сера*, которая попадает в осадки из добавок (а в осадки никеля – и из сульфамата), *углерод*, источником которого может быть графитовый анод, или растворенный в электролите углекислый газ, или цитрат, входящий в состав многих растворов, а также другие органические соединения. Содержание углерода и серы может достигать 1 % и выше. *Фосфор* попадает в покрытия из анодов и из ионов пиррофосфата и гипофосфита. Некоторые покрытия содержат до 0,1 % *гидроксидов*, которые соосаждаются при защелачивании прикатодного слоя; так, твердость никелевых покрытий резко возрастает при их осаждении при pH выше 5,5 – от 1800 до 3000 МПа, а вблизи подложки, где особо мелкие зерна, – до 5000 МПа. Указанное возрастание непосредственно связано с выпадением мелкодисперсного гидроксида никеля в прикатодном слое.

Измеряют микротвердость на специально приспособленных оптических приборах, совмещающих возможность нанесения отпечатка вдавливаемой алмазной пирамидой при фиксированной нагрузке и измерения диагонали этого отпечатка с помощью окуляр-микрометра. В относительно широких пределах можно считать, что площадь отпечатка пропорциональна нагрузке и обратно пропорциональна твердости. Поэтому твердость определяется как отношение нагрузки P к указанной площади боковой поверхности пирамиды (пропорциональной квадрату измеренной диагонали d^2). Желательно, чтобы среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышала 0,5 мкм, иначе размер отпечатков трудно измерить. Поскольку результаты измерений не должны зависеть от твердости основы, покрытие должно иметь достаточную толщину (обычно не меньше длины диагонали отпечатка). Желательно для каждого образца выполнять не менее 4 параллельных измерений.

Приведенные величины являются усредненными; в действительности микротвердость сильно зависит от условий осаждения, поэтому реальные величины могут отличаться в пределах 15–20 %. После окончания электролиза микротвердость нередко медленно уменьшается в результате после электролизных процессов

перестройки кристаллической решетки. Так, микротвердость меди падает за 6 месяцев на 20–40 % (в зависимости от использованной органической добавки), причем размер зерен возрастает. Эти процессы сильно ускоряются при увеличении температуры и идут очень быстро при температуре рекристаллизации данного металла. При этом твердость все же не снижается до величин, характерных для металлургических образцов, оставаясь заметно более высокой.

Температура рекристаллизации в присутствии примесей обычно смещается в сторону более высоких температур, но в среднем составляет около половины температуры плавления данного металла.

Микротвердость коррелирует не только с пределом прочности, но также и с величиной внутренних напряжений, с хрупкостью и износостойкостью. Например, покрытия из сплава Cr-V имеют максимальную твердость (около 13000 МПа) при внутренних напряжениях выше 1000 МПа.

3) **Внутренние напряжения.** Важной и часто измеряемой характеристикой гальванопокрытий являются внутренние, или остаточные, напряжения (ВН). Осадок после получения находится либо в растянутом, либо в сжатом состоянии, как если бы он был сначала сжат или растянут, а затем прочно прикреплен к подложке. Растянутый осадок сжимает подложку, сжатый, наоборот, растягивает.

Напряжения растяжения наблюдаются обычно в покрытиях из Ni, Fe, Co, Cr, Rh, Mn, Pd, сплавов Au. При напряжениях, превышающих 200 МПа, и при толщинах свыше 10 мкм нередко может наблюдаться *растрескивание таких осадков* под действием напряжений.

ВН *сжатия* более характерны для легкоплавких металлов – Zn, Pb, Sn, Bi, In, Cd. Такие *осадки* не растрескиваются, но вспучиваются и отслаиваются от основы.

Напряжения очень сильно зависят от условий осаждения. Обычно наблюдается *возрастание ВН при снижении* плотности тока, *при уменьшении температуры* и *увеличении pH*.

При нестационарных режимах электролиза ВН обычно также заметно снижаются. Очень сильно зависят напряжения от включения примесей, как металлических, так и неметаллических. Как правило, в ходе электроосаждения напряжения несколько снижаются (по мере утолщения покрытия). При этом ВН в нижележащих слоях покрытия (т. е. ближе к основе) изменяются как из-за после электролизных явлений (релаксация напряжений), так и под действием внешних слоев покрытия. Напряжения в меди, серебре и некоторых других металлах после окончания электролиза снижаются в течение нескольких суток.

Причин и, соответственно, механизмов возникновения ВН несколько:

а) ВН могут возникнуть *в момент срастания островков*, возникших на первом этапе кристаллизации. Исследования кристаллизации из пара показали, что напряжения действительно возникают при слиянии нескольких зародышей в один кристалл. Слияние происходит, когда между островками еще имеются небольшие зазоры, что и приводит к напряженному состоянию после слияния. Интересно, что в самих островках до слияния наблюдалось сжатие, обусловленное силами поверхностного натяжения, а после коалесценции напряжения меняли знак. Поэтому тенденция увеличения напряжений с ростом плотности тока может быть вызвана увеличением числа образующихся зародышей и количества несоответствий в местах стыковки;

б) *рост температуры* приводит к ускорению диффузии, частично заживляющей места несоответствий. Однако этот механизм действует лишь в довольно тонких слоях;

в) наряду с этим *внутренние напряжения зависят от избыточной энергии кристаллической решетки.* Энергия эта обусловлена перенапряжением выделения металла и запасается, как это предполагали, в форме упругих деформаций решетки. Действительно, металлы с высоким перенапряжением осаждения обычно являются и более напряженными. В связи с этим рассматривают возможный механизм перехода энергии разряжающегося иона в кристаллическую решетку, сопоставляя перенапряжение с высокой температурой: внешние слои решетки, первоначально как бы горячие, затем охлаждаются и оказываются в растянутом состоянии. Иными словами, напряжения трактуются как термические;

г) «высокотемпературное» первоначальное состояние объясняет и возможность образования большого количества неравновесных вакансий, которые являются одной из причин растягивающих напряжений;

д) еще одна причина развития внутренних напряжений – соосажденные примеси и дефекты кристаллического строения. Примеси могут вызвать напряжения обоих знаков – и растяжения, и сжатия. Присутствие примесей само по себе не всегда вызывает напряжения в макро масштабе, однако после-электролизные изменения состояния примесей (например, распад молекул с последующими диффузионными процессами) приводят к возникновению макронапряжений. При этом даже в отсутствие специально вводимых добавок напряжения могут возникнуть в результате включения в осадок гидроксидов или основных соединений с последующим распадом или дегидратацией их молекул. Возможно и увеличение объема включенных посторонних молекул за счет теплового движения после зарастания этих молекул слоями металла (по сравнению с состоянием, когда они были ориентированы полем двойного слоя);

е) возможен также распад включений на продукты с большим объемом. Особое место среди включающихся в осадки веществ занимает *водород*. Включенный водород может путем диффузии выходить из осадка в основу или в воздух, и в результате уменьшения общего объема происходит развитие *внутренних напряжений растяжения*. Если же водород скапливается в микропустотах внутри осадка, то наблюдаются *напряжения сжатия*. Кроме непосредственного действия самого включенного водорода, его одновременное с металлом выделение приводит к *подщелачиванию прикатодного слоя*, что вызывает попадание в осадки окисно-гидроксидных соединений;

ж) добавки могут вызывать как повышение ВН, так и их снижение. Снижаются напряжения в тех случаях, когда влияние добавок противоположно по сравнению с другими факторами. Типичным примером является снижение напряжений растяжения в осадках никеля в присутствии сахараина. По мере увеличения содержания сахараина в растворе напряжения снижаются, а затем меняют знак (при концентрации сахараина около 1 г/л);

з) роль так называемых *точечных дефектов* сходна с ролью примесей. Вакансии или микропустоты атомарных размеров приводят к развитию напряжений растяжения, межузельные атомы, напротив, к напряжениям сжатия. Этот механизм изучен довольно подробно, и выполненные расчеты говорят о количественном согласии теории с экспериментальными данными. Кроме того, в очень тонких осадках на границе с основой могут возникнуть ВН за счет несоответствия кристаллических решеток осадка и основы. Этот механизм действует только при эпитаксиальном росте, т. е. в случае, когда структура осадка продолжает структуру основы, и тогда возникают так называемые дислокации несоответствия и связанные с ними напряжения.

Если же происходит образование трехмерных зародышей с формированием собственной структуры покрытия, то напряжения в тонких слоях оказываются значительно более низкими.

Обычно покрытия из цинка, меди, олова, свинца, серебра, латуни и бронзы имеют напряжения, не превышающие по абсолютной величине 50 МПа. Покрытия из никеля, железа, золота и их сплавов обладают ВН растяжения до 300 МПа, кобальта, палладия и родия – до 800 МПа, хрома еще на порядок выше.

4) **Сцепляемость гальванопокрытий** с поверхностью основы. Сцепляемость или *сцепление покрытия (осадка) с основой* (или, что то же, *адгезия покрытия к основе*) является одной из основных характеристик гальванопокрытия.

В гальванотехнике обычно требуется либо очень высокая, либо очень низкая адгезия. Низкая адгезия нужна в случае, когда покрытие должно отделяться от основы и использоваться самостоятельно (гальванопластика), *высокая* – во всех остальных случаях. Высокая адгезия либо обеспечивается непосредственным межатомным взаимодействием материалов осадка и основы (например, при эпитаксиальном росте, когда структура осадка воспроизводит структуру основы), либо является результатом взаимной диффузии этих материалов, в результате чего образуется промежуточный слой. Иногда такой промежуточный слой создается специально из какого-либо третьего материала. Наконец, сцепление может быть высоким просто за счет чисто механического взаимного зацепления неровностей поверхностей осадка и основы. Из этого следует, что адгезия в сильнейшей степени зависит от:

а) предварительной обработки поверхности основы (очистки, полировки, травления, выявления структуры на атомарном уровне);

б) условий формирования первых слоев покрытия (способствуют они или не способствуют образованию большого числа кристаллических зародышей, происходит ли контактный обмен);

в) обработки системы основа-покрытие после осаждения (например, прогрева при температуре, обеспечивающей взаимную диффузию компонентов).

г) снижение адгезии наблюдается, кроме того, при наличии посторонних включений, при интенсивном газо-выделении, а также вследствие внутренних напряжений.

В некоторых случаях тонкие слои обладают вполне удовлетворительной адгезией, в то время как при утолщении они начинают отслаиваться; обычно это связано с тем, что суммарная величина внутренних напряжений становится достаточной для отделения осадка от основы. Для каждой конкретной пары основа-покрытие оптимальные условия являются различными и зависят как от химических, так и от физических свойств обоих металлов или сплавов. В каждом случае наилучшая адгезия достигается путем выполнения определенных процедур, разработанных в ходе специальных предварительных исследований и обычно описанных или в стандарте, или в технических условиях, или в другой специальной литературе. Все это в равной мере относится и к нанесению слоев на неметаллические подложки методами химического восстановления, вакуумной конденсации и т. д. В данном разделе будут в общих чертах рассмотрены как наиболее распространенные и общие методы обеспечения высокой адгезии, так и методы адгезионных испытаний.

5) **Особенности свойств электролитически осаждаемых сплавов.** Благодаря особенностям строения электролитических сплавов их свойства отличаются как от свойств соответствующих металлургических сплавов, так и от свойств покрытий из индивидуальных металлов. Введение легирующих примесей позволяет изменить физико-химические свойства осадков в нужном направлении. Имеются, однако, и противоположные примеры: присутствие хрома в анодах приводит к резкому снижению прочности осадков сплава железо-никель в результате включения хрома в покрытия.

При растворении легирующего компонента в кристаллической решетке основного металла обычно наблюдается возрастание твердости, пропорциональное концентрации растворенного компонента и разнице в атомных объемах двух металлов. Так, высокой твердостью обладает пересыщенный твердый раствор кадмия в меди, хотя сам по себе кадмий мягче меди. Повышена твердость у растворов кобальта в рении и рения в кобальте, вольфрама в железе, ниобия в никеле, индия в палладии и многих других.

К упрочнению приводит и непосредственное взаимодействие дислокаций в структуре матрицы с атомами растворенного металла и особенно с мелкими частицами размером 10–20 нм. В результате того, что сплавы могут при одинаковом составе иметь различное фазовое строение, могут оказаться различными и свойства таких сплавов. В целом роль легирующих компонентов связана как с изменением размеров зерен и субзерен, так и с включением посторонних атомов в зерна металла-растворителя.

6) **Электрическое сопротивление сплавов** всегда выше по сравнению с индивидуальными металлами. Например, покрытия из латуни имеют сопротивление в 2–5 раз выше по сравнению с медью; введение 4–5 % бора в никель приводит к двукратному возрастанию сопротивления.

В некоторых случаях наоборот, влияние легирующего компонента в гальванопокрытиях оказывается много слабее по сравнению с металлургическими образцами. Так, введение кобальта в золото, сильно увеличивающее твердость, почти не влияет на сопротивление. Однако переходное электросопротивление контактов может при сплавообразовании и уменьшиться, так как оно зависит и от механических свойств покрытия.

7) **Пористость**, методы ее измерения и влияние на свойства покрытий В тонких слоях покрытия не являются сплошными. Это обусловлено самим характером их образования и разрастания: в первый период осаждения на инородную подложку образуются отдельные зародыши, которые постепенно разрастаются в островки, и лишь на более позднем этапе роста происходит срастание островков в сплошной слой. Средняя толщина гальванопокрытий, при которой это происходит, зависит от первоначального количества зародышей (на единице поверхности) и от характера их развития и срастания, от того, возникают ли новые зародыши (вторичная нуклеация) при росте первоначально возникших.

На пористость влияют и процессы выделения водорода. Отсюда ясно, что наличие несплошности, т. е. открытых участков основы (что и называется пористостью), очень сильно связано с условиями осаждения, особенно в начальный период (как и адгезия). Иногда удается получить сплошное покрытие уже при толщине 1 мкм, а в других случаях и покрытие толщиной 20 мкм имеет значительную пористость. Обычно же средняя толщина, при которой пористость уменьшается до приемлемой величины, составляет единицы микрон.

Поскольку пористость довольно сильно влияет на функциональные свойства покрытий, особенно на коррозионно-защитные свойства, она относится к числу характеристик, особенно важных для контроля.

Методов контроля пористости разработано довольно много. Основные из них:

- 1) выдержка в жидкой агрессивной среде;
- 2) выдержка в парах коррозионного агента;
- 3) наложение фильтровальной бумаги, пропитанной раствором электролита (в том числе электрохимический метод);
- 4) метод паст.

Перечисленные методы относятся к прямым методам измерения и в конце концов сводятся к непосредственному подсчету количества пор на 1 см² поверхности покрытия.

Наряду с этим существуют и косвенные методы оценки пористости, например по количеству металла основы, перешедшего в жидкую коррозионную среду за определенное время, или по плотности тока растворения основы в растворе кислоты при определенном потенциале (или определенном напряжении между катодом и анодом). Рассмотрим указанные методы более подробно.

Методы выдержки в жидкой и газообразной агрессивных средах относятся к качественным и, вообще говоря, дают разные результаты в зависимости от состава среды. При этом агрессивная среда воздействует в первую очередь не на покрытие, а на материал подложки в порах. При этом количество выявленных пор регистрируется визуально, при небольших оптических увеличениях. В случае газообразной атмосферы обычно воспроизводится агрессивная промышленная атмосфера, содержащая пары серной и азотной кислот, галогеноводороды и сероводород. В жидких средах (водных растворах) в качестве агрессивной составляющей применяют сочетание этих же веществ, но чаще хлорид натрия. Воспроизводимость таких методов невысока. Часто группы близко расположенных пор образуют одно пятно, а некоторые мелкие поры не выявляются. При погружении в жидкую среду стальной образец с покрытием иногда подключают как анод, а в раствор добавляют гексацианоферрат калия (в качестве индикатора ионов железа). В местах пор при этом образуются цветные пятна.

Метод наложения фильтровальной бумаги заключается в том, что металл, находящийся под покрытием, в местах пор взаимодействует с электролитом, содержащим индикатор, образуя окрашенные вещества. Пропитанную таким раствором фильтровальную бумагу накладывают на поверхность покрытия и выдерживают от 10 до 60 минут. Затем бумагу с цветными точками в местах пор промывают водой, просушивают (расправив на плоском стекле) и, пользуясь при необходимости лупой, подсчитывают число цветных пятен на площади в несколько см².

Развитием этого метода является метод электрографический, при котором пятна (точки) на местах пор выявляются электрохимически. Для этого поверх фильтровальной бумаги накладывают алюминиевую пластину, которую подключают в качестве катода. Изучаемый образец подключается как анод, и при этом сжимают полученную систему давлением 0,5–1 МПа. Затем в течение 1 минуты пропускают ток плотностью около 1 А/м². В качестве агрессивного реагента служат ионы натрия; фактически используют раствор хлорида натрия концентрацией 5–50 г/л. В случае хромового покрытия добавляют также хлорид аммония; индикаторным веществом служит гексацианоферрат калия.

8) **Коррозионная стойкость** покрытий. Ускоренным или натурным коррозионным испытаниям подвергают обычно не собственно материал покрытия, а систему основа-покрытие. Наиболее часто испытания проводят в атмосфере солевого тумана, получаемого распылением 3 % или 5 % раствора поваренной соли при температуре 25–35 °С. Возможно добавление к этому раствору уксусной кислоты до pH = 3,2 ± 0,1. Коррозионную стойкость оценивают по изменениям внешнего вида, по измерениям массы образца или его физических свойств, а также по времени, через которое на поверхности возникают очаги коррозии. Специальные методы разработаны для испытаний оксидных и фосфатных покрытий. Например, оксидные пленки на стали испытывают погружением на

30 с в раствор 20 г/л сульфата меди при комнатной температуре. После промывки и высушивания на образце не должно быть пятен контактно выделенной меди.

Большая часть существующих методов коррозионных испытаний предназначены не для испытаний гальванических покрытий, а для корродирующих индивидуальных материалов, поэтому такие методы не всегда хорошо работают на системах с покрытиями, особенно учитывая различие в поведении катодных и анодных покрытий, многослойных покрытий с разными свойствами слоев и т. д. Следует учитывать и тот факт, что потенциалы, обычно приводимые в таблицах и соответствующие ряду активностей металлов (ряду напряжений), относятся к идеализированным условиям. В реальных средах потенциалы могут сильно отличаться от этих значений.

Нарушения процессов нанесения металлических покрытий. Каждый процесс имеет множество индивидуальных особенностей, однако некоторые из распространенных нарушений нормальной технологии свойственны практически всем процессам. В данном разделе рассматриваются наиболее общие нарушения.

1) Чаще всего наблюдаются нежелательные явления, связанные с плохой адгезией нанесенного металла, самопроизвольное отслаивание покрытия либо отслаивание при его механической полировке, а также шелушение или растрескивание.

Причин этому может быть несколько, главная из них – **некачественная подготовка поверхности**, в частности остатки жира или оксидов. Возможно также, что недостаточной оказалась промежуточная промывка или в раствор попали нежелательные примеси. При покрытиях с высокими внутренними напряжениями отслаивание наблюдается в случае слишком толстых осадков. Кроме того, мог быть нарушен режим загрузки деталей (загружали в отсутствие тока) или имели место перерывы тока, например, из-за плохих контактов. Иногда причиной отслаивания, а также повышенных ВН является пониженная температура раствора.

2) Дендриты, сильная шероховатость и «пригар» на краях и выступающих частях покрываемых деталей обычно возникают при нарушении электрического режима, а именно при завышенной плотности тока (возможно, неверно была определена площадь рабочей поверхности катода). Это же происходит и при слишком малом межэлектродном расстоянии или слишком неравномерном распределении тока. Для устранения таких неполадок следует **снизить плотность тока** либо **ввести дополнительные катоды или экраны**, а также **увеличить расстояние между анодом и подвесками**.

3) Грубая шероховатость всей поверхности, темный цвет покрытия указывают на **наличие твердых механических примесей в электролите**, чаще всего частиц анодного шлама. В этом случае достаточно отфильтровать весь раствор и, если необходимо, заменить анодные чехлы.

4) Если имеет место **пигмент** (точечное изъязвление), повышенная хрупкость, на покрытиях возникают темные полосы, оно имеет неравномерный цвет и сероватый оттенок, то это свидетельствует о наличии органических примесей в растворе, недостаточном перемешивании, завышенной плотности тока или изменении pH электролита. Для очистки от органики необходимо обработать раствор активированным углем. Иногда причиной таких явлений могут быть присутствующие в растворе ионы посторонних металлов. Это устраняется проработкой раствора током.

5) **Понижение блеска покрытий**, особенно в углублениях и при пониженной плотности тока, говорит о снижении концентрации блескообразующей добавки ниже допустимой величины. Обычно это происходит, если не было выполнено плановое корректирование после пропускания известного количества ампер-часов электричества. Тогда необходимо провести корректирование состава раствора по блескообразователю, доведя ее концентрацию до верхнего допустимого предела концентраций.

6) **Пассивация анодов**, приводящая к очень высокому напряжению на ванне и зачастую к невозможности обеспечения правильного электрического режима осаждения, возникает вследствие неверно выбранной анодной плотности тока (как слишком высокой, так и слишком низкой), а также из-за недостатка веществ, активирующих растворение анодов. Это могут быть хлориды, свободный цианид, фторид, а также другие вещества (в зависимости от типа электролита). Иногда солевая пассивация анодов возникает при повышенной общей концентрации электролита.

7) Неполное (т. е. не по всей поверхности) или сильно **неравномерное покрытие** возникает при взаимном экранировании деталей на подвесках, неудачном расположении анодов, а иногда просто при низкой плотности тока. Если же покрытие вообще отсутствует или имеет очень малую толщину (и при этом может шелушиться), то, скорее всего, детали имеют плохой контакт с подвесками либо в процессе осаждения ток прерывался.

8) Иногда низким качеством отличаются осадки, формируемые из **свежеприготовленного раствора**. Это является следствием присутствия разнообразных примесей. Видимо, очистка и предварительная проработка раствора не были проведены или оказались недостаточными. Это может случиться, например, при смене поставщика реактивов или вообще при использовании новой партии реактива, которая может оказаться более загрязненной, чем предыдущие. Тогда необходимо дополнительно проработать раствор при низкой плотности тока.

9) Напротив, при длительной эксплуатации одного и того же раствора (особенно при работе с нерастворимыми анодами) наблюдается **резкое снижение выхода по току**, иногда сопровождаемое и ухудшением внешнего вида покрытия. Это говорит о понижении содержания осаждаемого металла в растворе, которое можно устранить простой корректировкой электролита.

10) Еще одной частой причиной получения некачественных покрытий является недостаточная промежуточная промывка детали или **накопление вредных примесей в ванне промывки**. Обычно приходится

находить компромисс между необходимостью тщательной многократной промывки и требованием экономии воды. В настоящее время разработаны удобные и экономичные схемы промывки, позволяющие совместить эти требования.

11) Кроме указанных общих неполадок, каждый конкретный процесс имеет и свои индивидуальные, которые выражаются в появлении полос, питтинга или налета на изделиях, низком сцеплении покрытия, темном цвете и т. д. Эти дефекты в большинстве случаев обусловлены *отклонениями в составе раствора или режима осаждения*. Наиболее часто это неправильная величина pH (слишком много или мало кислоты либо щелочи, недостаточное буферирование), неверная температура, накопление нежелательных примесей, выработка добавок, завышенная или заниженная плотность тока. Так, в растворах хромирования чаще всего причиной нарушений является неправильное содержание сульфата или фторида. В случае меднения часто нарушается соответствие плотности тока и содержания ионов меди.

Наводороживание гальванопокрытий. При параллельном электроосаждении выделении водорода часть его не удаляется в виде газа, а захватывается растущим покрытием. Это явление называют наводороживанием покрытия. Включенный в покрытие водород в дальнейшем (в процессе осаждения и позже) может путем диффузии частично удаляться в атмосферу, но значительная часть его способна перейти в основу. В результате происходит наводороживание основы, что обычно является нежелательным, так как свойства основы, например, стали при этом резко ухудшаются (повышается хрупкость).

Количество водорода, растворенное в различных металлах, сильно зависит от природы металла и от некоторых других факторов. Содержание водорода в 1 г палладия может достигать 100 см^3 (в пересчете на нормальные условия), в 1 г хрома -10 см^3 , в 1 г металлов группы железа – до $3-5 \text{ см}^3$, в меди, цинке и кадмии значительно меньше. Интересно, что в не меньшей степени различается и диффузионная подвижность меди в разных металлах. Коэффициент диффузии водорода в железе на 5 порядков выше, чем в никеле или цинке, и по этой причине водород из никелевых или цинковых покрытий так легко переходит в стальную основу уже при комнатной температуре. Наиболее сильно наводороживаются металлы с низким перенапряжением его выделения.

Однако наводороживание одного и того же металла может сильно меняться в присутствии некоторых веществ. Имеются как ингибиторы наводороживания, так и его стимуляторы.

Определяют количество водорода в покрытии и основе главным образом двумя способами: вакуумной экстракцией и плавлением. *Метод плавления* заключается в том, что улавливается водород, выходящий из образца при его расплавлении (это практически весь водород, содержащийся в образце). В отличие от этого метод вакуумной экстракции заключается в медленном нагреве помещенного в вакуум образца и непрерывной регистрации количества выходящего из него водорода. Это осуществляют с помощью контроля давления в системе после вымораживания жидким азотом других газов, которые также могут выходить из образца. Данные, полученные методом вакуумной экстракции, содержат больше информации по сравнению с методом плавления, так как показывают температурные интервалы выхода водорода; могут наблюдаться различные формы водорода – более прочно и менее прочно связанного. Часть водорода может находиться и в молекулярном виде, часть – в составе органических молекул или других химических соединений.

Переход водорода в основу может происходить несколькими путями.

1. В первый период электроосаждения поверхность основы еще не вся закрыта покрытием, и водород выделяется непосредственно на поверхности основы. Эта возможность сохраняется, пока осадок содержит сквозные поры, т. е. до толщины порядка 10 мкм, после чего наводороживание по данному механизму прекращается. Так происходит наводороживание стали при осаждении на нее цинка из цианидных растворов, не содержащих органических добавок. В этом случае оказывается, что общее количество поглощенного основой водорода обратно пропорционально величине выхода по току, установившейся к моменту зарастания пор: $V = \text{const}/B$. Характерной особенностью этого механизма является полное прекращение перехода водорода в основу после достижения некоторой («барьерной») толщины покрытия.

2. Водород может диффундировать через покрытие до границы основы и там внедряться в нее. При этом могут иметь место два варианта, в зависимости от соотношения между скоростью диффузии водорода через осадок и степенью его поглощения осадком. При быстрой диффузии покрытие практически не тормозит внедрения водорода в основу; главная роль покрытия состоит в генерации атомарного водорода на его поверхности. При более медленной диффузии водород постепенно накапливается в покрытии и только позднее начинает проникать в основу, причем процесс наводороживания основы продолжается в течение всего времени осаждения и позже. После осаждения внедрение водорода в основу может длиться еще несколько часов и даже суток, поскольку в осадке может генерироваться водород в результате распада молекул органических включений.

3. Довольно часто в первый период электроосаждения выход металла по току низок, и в это время в его первом тонком слое накапливается большое количество водорода. Толщина таких аномально наводороженных слоев с концентрацией водорода C_0 может составлять несколько мкм. Впоследствии этот неравновесный водород переходит в основу. Этот механизм, видимо, имеет место при цинковании сталей из щелочных цинканных растворов. Поскольку водород в основе является нежелательным, после нанесения покрытия бывает желательно провести термическую обработку покрытия.

Послеэлектродные процессы и термическая обработка покрытия. Как уже было отмечено, для гальванопокрытий характерно образование неравновесных структур, которые достаточно устойчивы (метастабильны). Однако в них происходят процессы структурной перестройки, сопровождаемые изменениями свойств. Эти процессы разнообразны:

- наиболее быстрые из них успевают закончиться уже в ходе электроосаждения;
- другие процессы происходят в течение нескольких часов, дней или даже месяцев после получения покрытия;
- а третьи происходят только при повышенной температуре.

При температуре, составляющей около 0,3 от температуры плавления в абсолютной шкале температур происходят процессы перераспределения дефектов кристаллической структуры и выхода соосажденного водорода. Это сопровождается повышением прочности и пластичности, частичным снятием макронапряжений, а также некоторым уменьшением удельного электросопротивления. Процессы данного типа заканчиваются при указанной температуре за 1–2 часа. Соответствующий нагрев следует производить в инертной атмосфере или в вакууме во избежание окисления.

Отжиг покрытий, производимый при более высокой температуре (около 0,5 абсолютной температуры плавления), приводит к рекристаллизации материала покрытия, значительному росту зерен, ускорению диффузионных процессов и разложению органических включений, а иногда и к росту пористости. В случае сплавов имеет место распад пересыщенных твердых растворов и других неравновесных фаз, сопровождаемый глубокими изменениями свойств.

С точки зрения эксплуатационных характеристик покрытий все изменения, происходящие при термической обработке, могут быть и положительными, и отрицательными, поэтому каждый конкретный случай требует отдельного рассмотрения. Например, *паяемость* оловянных покрытий на никеле при температуре свыше 250 °C ухудшается из-за образования интерметаллического соединения NiSn_3 .

Примерами *полезных результатов* термической обработки является образование сплавов с высокими эксплуатационными свойствами при прогреве в течение 4 часов до 1000 °C двухслойного покрытия никель-хром, а также покрытий медь-цинк и никель-кадмий при 470 °C. Резко повышается и твердость химически осажденных покрытий никель-фосфор и никель-бор в результате выпадения твердых включений фосфидов и боридов.

Некоторые методы исследований структуры и состава гальванопокрытий. Одним из широко применяемых методов является рентгеновская дифрактометрия (рентгеноструктурный анализ). Достоинством этого метода является его большая статистическая мощность, т. е. участие большого количества материала в формировании дифрактограммы. Это означает, что результаты какой-либо локальной съемки неслучайны. Учитывая, кроме того, что съемку можно выполнять и в условиях низких температур, и, наоборот, при прогреве, и непосредственно в ходе электроосаждения, следует признать большую полезность этого метода для исследования гальванопокрытий. С помощью рентгеноструктурного анализа в гальванотехнике решают две различные задачи. Первая из них состоит в определении структурного типа покрытия, периода его кристаллической решетки, наличия текстуры (преимущественного направления ориентации кристаллов); сюда же относится выявление типа сплава – представляет ли он твердый раствор, механическую смесь или интерметаллическое соединение. Второй задачей является определение тонкой структуры материала покрытия: размера субзерен (так называемых областей когерентного рассеяния, которые обычно значительно мельче зерен, определяемых металлографически), а также микроискажений кристаллической решетки и плотности дислокаций. Обе эти задачи решают путем получения рентгеновских дифрактограмм на каком-либо дифрактометре.

Тема 22 «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И СПЛАВА Fe-Cr» выделяется в этом спецкурсе особо, т. к. она основана на исследовательском материале кафедры химии и методики преподавания химии Естественно-географического факультета и научно-исследовательской лаборатории «Электрохимических производств» кафедры автомобилей Бендерского политехнического филиала Приднестровского госуниверситета им. Т. Г. Шевченко. Изучение этой темы следует разбить на три этапа: технологии хромирования, механизмы и технологии железнения и особенности получения сплавов на основе железа и хрома.

Технологии электролитического хромирования. Электролитические хромовые покрытия получили широкое распространение для восстановления и упрочнения деталей машин, а также для декоративных и противокоррозионных целей благодаря следующим преимуществам:

- покрытия обладают высокой микротвердостью от 4000 до 12000 МПа, близкой к микротвердости корунда;
- высокой износостойкостью гальванического хрома в условиях граничного трения, в 2–3 раза превышающей износостойкость закаленной стали;
- высокой термической и достаточной коррозионной стойкостью;
- низким коэффициентом трения благодаря мелкокристаллической структуре хромового слоя, который на 50 % меньше, чем у сопряжений из чугуна и стали;
- высокой прочностью сцепления с материалом покрываемой детали, в силу подобия кристаллизационных осадков хрома и стальной основы.

Разработке электролитов хромирования посвящено большое количество исследований, направленных, главным образом, на подбор добавок к уже известным составам основных компонентов. Наиболее широкое применение в промышленности получили электролиты хромирования на основе хрома (VI): *сульфатные, саморегулирующиеся и тетрахроматные*.

Среди *сульфатных* наиболее популярны три типа электролитов:

- универсальный,
- разбавленный и

– концентрированный.

Универсальный электролит отличается простотой состава (220–250 г/л CrO_3 , 2,2–2,5 г/л H_2SO_4) и удобством его коррекции. В нем допускаются колебания концентрации, плотности тока при осаждении, электролит обладает хорошей микрорассеивающей способностью. *Твердые зеркальные покрытия* получаются при температуре 45–55 °С и плотности тока 15 – 60 А/дм². Однако выход по току хрома составляет лишь 12–14 %. С целью повышения эффективности электролита и усиления его рассеивающей способности было изучено влияние различных органических добавок к нему. Установлено, что присутствие в хромовых электролитах органических добавок (глицина, мочевины, цитратов и глюконатов) повышает выход по току хрома с 14 до 25 % и увеличивается с ростом плотности тока и температуры. Однако рассеивающая и кроющая способности электролита при этом практически не изменяются.

Изучено также влияние добавок ионов тяжелых металлов, например, *цинка* или *железа* на физико-механические свойства хромовых покрытий, полученных электролизом из универсального электролита. Установлено увеличение рассеивающей способности, выхода по току хрома и возможности снижения температуры электролиза без ухудшения качества покрытий. Получаемые покрытия обладали высокой твердостью и незначительной пористостью.

Было исследовано влияние плотности тока на рассеивающую способность электролитов хромирования. Установлено, что рассеивающая способность возрастает при повышении плотности тока от 5 до 40 А/дм². При более высоких плотностях тока наблюдается снижение кроющей способности электролитов хромирования, даже при том, что скорость процесса не изменяется. Так при $i_k = 80$ А/дм² рассеивающая способность в некоторых электролитах снижалась до 1,3 %, что указывало на невозможность работы при таких режимах.

Исследование процесса получения равномерного распределения скоростей электроосаждения хрома из универсального электролита импульсным током показало, что в секундном диапазоне длительностей импульса удается получать рассеивающую способность электролита равную 90 %. Выход по току при этом выше, чем при электролизе не в импульсном режиме.

Т. А. Ваграмяном и его учениками установлено, что основным фактором, влияющим на рассеивающую и кроющую способность универсальных электролитов хромирования, является соотношение основных компонентов $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, увеличение которого до значения 100:1 улучшает распределение металла.

Рассмотрим внимательнее *особенности восстановления хрома на катоде*. По сравнению с другими гальваническими процессами хромирование имеет ряд существенных особенностей.

1. В большинстве электролитов, применяемых в гальванотехнике, главным компонентом является *катион* осаждаемого металла Me^{n+} в виде соли; а при промышленном хромировании главным компонентом электролита является *хромовая кислота* (точнее ее ангидрид CrO_3 , превращающийся при растворении в воде в дихромовую кислоту $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, с последующей диссоциацией и образованием анионов HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

2. Наряду с основным компонентом в электролите должны присутствовать в определенном соотношении посторонние ионы, способствующие активизации катодных процессов и диффузии аниона хрома к его поверхности. Более того, процесс хромирования отличается *малой чувствительностью электролита к примесям ионов других металлов*.

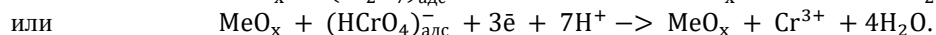
3. *Минимальная плотность тока*, при которой начинается электроосаждение металлического хрома, *в сотни и тысячи раз больше*, чем в процессах электроосаждения других металлов (Zn, Cd, Fe, Ni, Sr, Pb, Cu, Ag, Au).

4. Электроосаждение хрома *более чувствительно к режиму* – температуре и плотности тока, – чем какой-либо другой гальванический процесс. Так, *по мере повышения температуры выход хрома по току при постоянном составе электролита резко снижается*. Вместе с тем, при соблюдении постоянного режима электролиза можно получать на блестящей подложке светлые осадки хрома в слоях значительной толщины без введения в электролит специальных блескообразователей.

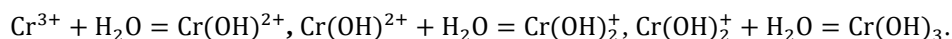
5. *Низкая кроющая способность* хромового электролита заключается в исключительно *неравномерном распределении металла по поверхности* покрываемых изделий, что требует специальной конструкции анодов.

Механизм процесса катодного восстановления хрома (VI) чрезвычайно сложен и противоречив. Уже доказано, что в процессе электролиза на катоде происходит *несколько электрохимических реакций*. Постараемся ответить на вопрос, почему.

При погружении в раствор хромирования инертного катода или детали для нанесения гальванического покрытия *еще до подачи напряжения* на их поверхности моментально образуется *первичная пассивирующая пленка*, вследствие высокой окислительной способности хромового ангидрида в кислотной среде. Пленка состоит из монослоя окислов металла катода и адсорбированных анионов хромовой кислоты: $\text{MeO}_x - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или $\text{MeO}_x - \text{HCrO}_4^-$ (адсорбционный слой), где MeO_x – условное обозначение пассивированной поверхности металла самого катода. Ввиду того, что эта пленка обладает электронной проводимостью, *после включения тока* электроны, подходя к адсорбированным анионам кислоты, их восстанавливают по возможным схемам реакций:

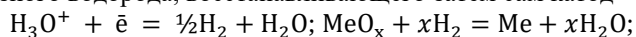


Эти процессы *приводят к уменьшению числа протонов H^+ и увеличению числа катионов Cr^{3+} в прикатодном слое*. Однако вследствие снижения кислотности у катода реализуется процесс многостадийного гидролиза катионов хрома (III):

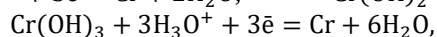
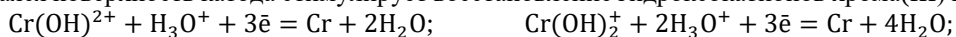


При гидролизе в слабокислотной среде зарождаются мелкодисперсные положительно заряженные частицы гидрохсохрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, дигидрохсохрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ и нейтральные молекулы гидроксида хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, адсорбирующиеся на поверхности катода еще одним слоем, уплотняя первый слой. В результате прикадодная пленка увеличивается по толщине, затрудняя процесс дальнейшего разряда гидроксокатионов хрома (III), и *сближая потенциалы совместного их восстановления с гидратированными катионами водорода H_3O^+* . Следствием этому является *установление стационарного потенциала разряда катода* (от $-0,80$ до $-0,85$ В), почти одинакового для всех d-металлов, восстанавливающихся электролизом. При этих потенциалах теоретически могут происходить различные электрохимические реакции на поверхности катода:

а) выделение газообразного водорода, восстанавливающего затем сам катод

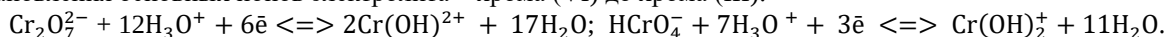


б) обновляющаяся поверхность катода стимулирует восстановление гидроксокатионов хрома(III) и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ до металла:



обеспечивая их сцепление с основой;

в) убыль гидроксокатионов хрома (III) способствует их накоплению в поверхностном слое в результате восстановления основных ионов электролита – хрома (VI) до хрома (III):



Как видим, на втором этапе катодного процесса наряду с непосредственным разрядом ионов водорода происходит электрохимическое восстановление хрома из компонентов пленки, соприкасающейся с металлом катода. При этом, трехвалентные катионы хрома в общем катодном процессе играют основную роль, обеспечивая постоянство состава катодной пленки во время электролиза. Параллельно внутренним гетерогенным процессам у поверхности катода, где расходуются катионы хрома (III), – внешняя сторона пленки непрерывно уплотняется, образуя коллоид. Таким образом, *при электролизе из универсального электролита устанавливается динамическое равновесие между двумя процессами – образования (внешняя сторона) и растворения (внутренняя сторона) катодной пленки*. Подтверждением именно такому механизму восстановления хрома из водных растворов являются экспериментально доказанные близкие по значению потенциалы разряда ионов как из сильно кислотных электролитов хрома (VI), так и из сильнокислотных сульфатных электролитов хрома (III).

Катодные пленки, формирующиеся при осаждении блестящих хромовых покрытий, имеют компактную структуру и покрывают всю поверхность катода сплошным слоем. При этом потенциал разряда H_3O^+ на хромовом электроде при средних и высоких плотностях катодного тока i_k составляет не менее $-0,75$ В. Быстрое накопление газообразного водорода на микровыступах способствует микро-выравниванию поверхности и возникновению блеска покрытия.

Образование пленки соединений хрома на поверхности катода подтверждается многими исследователями. Однако большинство из них считают, что введение в раствор серной кислоты H_2SO_4 способствует *разрыхлению пленки*, в результате чего облегчается проникновение ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ к катоду и их прямое восстановление до металла. Вместе с тем, осциллографические исследования Д. Н. Усачева и А. Т. Ваграмяна (рис. 6.22.1) показывают, что подобное предположение сомнительно, так как в присутствии H_2SO_4 скорость протекания электрохимического процесса, наоборот, резко уменьшается (рис. 6.22.1, а), что может произойти, лишь вследствие уплотнения, а не разрушения пленки. В отсутствие серной кислоты начальная плотность тока выше и такого резкого уменьшения ее во времени не наблюдается (рис. 6.22.1, б).

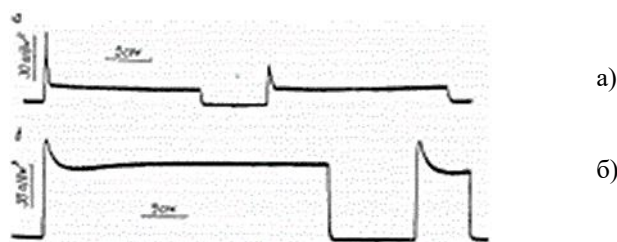


Рис. 6.22.1. Изменение тока во времени для хромового катода (при постоянном катодном потенциале, равном $-1,08$ В:

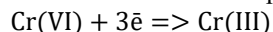
а) 250 г/л CrO_3 ; 2,5 г/л H_2SO_4 ; б) 250 г/л CrO_3

С нашей точки зрения, резкое падение плотности тока во времени в электролите, содержащем серную кислоту, как и в её` отсутствие, вызвано тем, что в этом случае на поверхности электрода из продуктов реакции образуется пленка, затрудняющая протекание электрохимического процесса. Из рисунка 6.22.1 видно также, что при выключении тока образующаяся в процессе электролиза пленка растворяется в хромовой кислоте, о чем свидетельствует тот факт, что при повторном включении тока максимальное значение плотности тока достигает первоначальной величины. Именно *образование пленки на катоде приводит к смещению катодного потенциала в более отрицательную сторону* и делает возможным, наряду с разрядом ионов водорода, *восстановление хромовой*

кислоты до металла и трехвалентного хрома. Можно также полагать, что при образовании пленки перенапряжение выделения водорода больше, чем на чистой поверхности хрома.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. При отсутствии тока или при поляризации катода до значений, не превышающих предельного тока, происходит одна реакция – неполное восстановление анионов хромовой кислоты по схеме:



2. При повышенной концентрации серной кислоты скорость реакции восстановления хромовой кислоты на катодах из разных металлов различна, что объясняется физико-химическими свойствами оксидной пленки, возникающей на катоде. На поверхности титана, например, она менее пористая, чем на стали, что вызывает сдвиг потенциала реакции неполного восстановления хромовой кислоты в положительную сторону (на титане водород выделяется при $\varphi = -0,626$ В, а на стали при $\varphi = -0,78$ В).

3. При снижении поляризации кинетика этой реакции изменяется (обратный ход). Значение предельного тока оказывается меньшим, чем при прямом снятии катодной поляризации, так как хром покрывается оксидной пленкой в результате взаимодействия с хромовой кислотой. Следовательно, оксидная пленка на свежесаживаемом хроме регулирует кинетику катодных реакций. При $i_k < i_{\text{пр}}$ эта пленка разрушается или не появляется вовсе.

Саморегулирующийся электролит отличается от универсального тем, что в него дополнительно вводят ограниченно растворимые соли: сульфат стронция SrSO_4 и кремнефторид калия K_2SiF_6 в количествах, несколько превышающих их растворимость в хромовом электролите. Благодаря получению насыщенного раствора этих солей концентрация анионов SO_4^{2-} и SiF_6^{2-} автоматически поддерживается практически постоянной. Такой электролит весьма стабилен во времени, интервал температур и плотностей тока, в которых получают блестящие покрытия несколько шире, а **выход по току** в нем больше, чем в универсальном (19–20 %).

Наиболее широкое распространение получил электролит состава (г/л): хромовый ангидрид CrO_3 – 200...300; сульфат стронция SrSO_4 – 5,5...5,6; кремнефторид калия K_2SiF_6 – 18...20. Плотность тока $i_k = 40...80$ А/дм², температура 55...65 °С.

Положительные свойства электролита: возможность применения более высоких плотностей тока; скорость осаждения выше, чем в сернокислотных электролитах; хорошая рассеивающая способность; меньшая чувствительность к изменению температуры и к загрязнению электролита железом, медью и другими металлами. Однако недостатками этого электролита являются:

- его канцерогенность,
- экономическая неэффективность из-за дороговизны солей стронция и высокой энергоемкости,
- повышенная химическая активность, которая вынуждает применять специальные меры защиты деталей подвесных приспособлений, анодов и деталей ванн от коррозии. Для футеровки ванн используют винипласт, аноды отливают из сплава свинца с оловом (5 %), а участки изделий, не покрываемые хромом, должны быть изолированы от электролита.

В целях удешевления электролита в некоторых исследованиях предлагалось сульфат стронция заменить на сульфат кобальта, что не привело, однако, к желаемому эффекту. Исследования в области усовершенствования саморегулирующегося электролита проведены и на Бендерском политехническом филиале нашего университета (проф. Корнейчуком Н. И., доцентом Котомчиным А. Н.). Предложен более простой и устойчивый состав саморегулирующегося электролита, в котором вместо сульфата кобальта предложена смесь сульфата никеля NiSO_4 и плавиковой кислоты HF . Защищен патентами не только состав электролита, но и механизм влияния его компонентов на процесс электролиза. При исследовании влияния концентрации добавки HF к базовому электролиту с ионами сульфата никеля было установлено (рис. 6.22.2), что с увеличением концентрации плавиковой кислоты до 0,8 г/л происходит увеличение микротвёрдости покрытий до 11500 МПа (кривая 1), и выхода хрома по току до 38–40 % (кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации HF приводит к уменьшению выхода хрома по току и микротвёрдости (H_μ) покрытий.

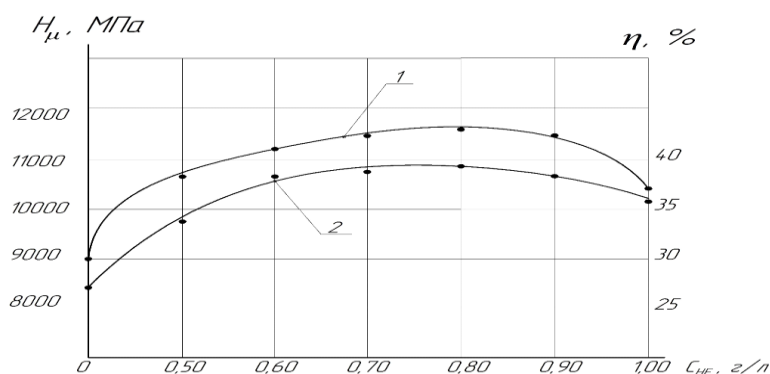


Рис. 6.22.2. Влияние концентрации плавиковой кислоты (HF) на микротвёрдость (1) и выход по току (2) хрома при рабочей температуре электролита 30 ÷ 35 °С

Результаты исследований показали, что добавка плавиковой кислоты в холодный саморегулирующейся электролит с сернокислым никелем (II) позволяет расширить диапазон рабочих температур до 30...35 °С, при этом осаждаются качественные покрытия толщиной более 700 мкм с микротвёрдостью осадков до 12000 МПа и выходом по току хрома до 38–40 %.

Для обеспечения условий саморегулирования, поддержания постоянной величины концентрации посторонних анионов в электролите, важным является образование донной фазы ограниченно растворимых солей. Для этих целей в базовом электролите использовали *карбонат кальция*.

Были проведены исследования влияния концентрации карбоната кальция на содержание анионов SO_4^{2-} в электролите и выход хрома по току (рис. 6.22.3). Установлено, что при концентрации CaCO_3 свыше 30 г/л на дно электролизёра выпадает осадок, содержащий не только сульфат кальция CaSO_4 , но и фторид кальция CaF_2 . Этот факт подтвердил предположения наших ученых о том, что совместное присутствие фторидов и сульфатов повышает саморегуляцию электролита по отношению к его анионному составу, и автоматически поддерживает постоянным соотношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{CrO}_3$.

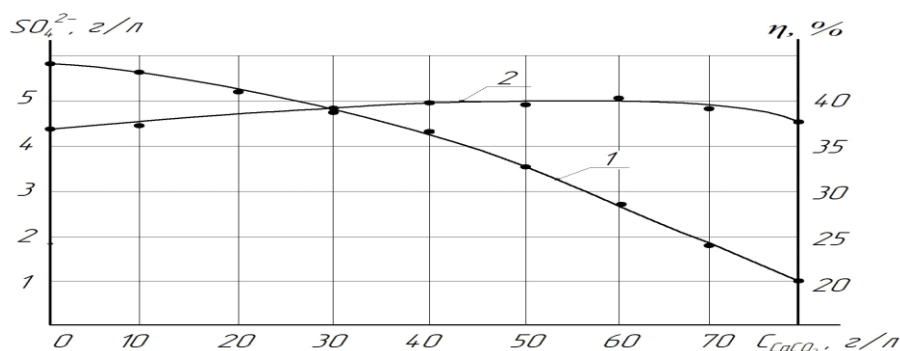
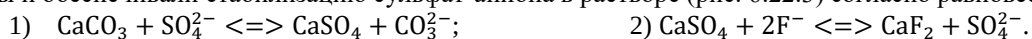
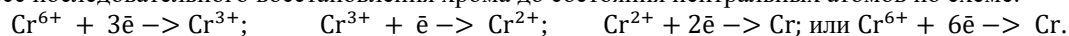


Рис. 6.22.3. Влияние концентрации карбоната кальция на содержание в растворе сульфат-ионов (1) и выход хрома по току (2) при $i_k = 100 \text{ А/дм}^2$, в электролите состава (г/л): $\text{CrO}_3 - 420$; $\text{CaCO}_3 - 50$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{HF} - 0,7$

Наблюдаемые явления были обоснованы с точки зрения гетерогенного равновесия в этой системе сравнением констант растворимости трех ограниченно растворимых соединений, присутствующих в электролите одновременно: карбоната кальция CaCO_3 (его константа растворимости $K_s(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$); сульфата кальция CaSO_4 ($K_s(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$) и фторида кальция CaF_2 ($K_s(\text{CaF}_2) = 4,1 \cdot 10^{-11}$). Поскольку растворимость сульфата кальция намного выше, чем растворимость карбоната и фторида, то именно эти компоненты и обеспечивали стабилизацию сульфат-аниона в растворе (рис. 6.22.3) согласно равновесиям:



При увеличении концентрации CaCO_3 первое равновесие смещается в сторону формирования осадка сульфата кальция и выведения из раствора анионов SO_4^{2-} , а увеличение концентрации плавиковой кислоты приводит к формированию осадка фторида кальция (равновесие 2) и высвобождению поглощенных анионов SO_4^{2-} . По мнению многих авторов, занимающихся исследованием механизмов процесса электровосстановления хрома (VI) из кислотных растворов, присутствие сульфат-аниона в них обеспечивает формирование более плотной катодной пленки на поверхности электрода, из которой, собственно, и происходит сложный многоступенчатый процесс последовательного восстановления хрома до состояния нейтральных атомов по схеме:



Причем, сам **сульфат-анион в процессе не участвует**, а лишь связывает катионы водорода в гидросульфат HSO_4^- , препятствуя тем самым совместному с хромом образованию газообразного водорода по реакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. С точки зрения ученых ПГУ, *барьером на пути восстановления водорода* является в исследованном электролите *плавиковая кислота в большей степени, чем анион SO_4^{2-}* . Дело в том, что плавиковая кислота – электролит слабый, её константа диссоциации $6,6 \cdot 10^{-4}$ против константы диссоциации серной кислоты по второй ступени $1,2 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, *связывание свободных катионов водорода в плавиковую кислоту значительно повышает поляризацию водорода на катод, препятствуя его восстановлению*. Поляризационные исследования зависимости потенциала катода от концентрации плавиковой кислоты в электролите подтвердили наши предположения (рис. 6.22.4).

Как следует из рисунка 6.22.4, при малых концентрациях HF в электролите (кривая 1) основной вклад в процесс восстановления водорода на малых плотностях тока вносит высокая кислотность раствора за счет серной кислоты. Однако по мере увеличения концентрации HF её влияние на процесс восстановления протонов меняется параллельно с влиянием на процесс гетерогенного равновесия (см. выше): сначала выход водорода снижается, а затем и полностью прекращается, открывая путь к процессу восстановления хрома. При этом, как следует из рисунка 6.22.4, процесс электровосстановления хрома также стабилизируется и реализуется при более положительном потенциале, чем равновесный потенциал хрома в среде, близкой к нейтральной (–0,7 В).

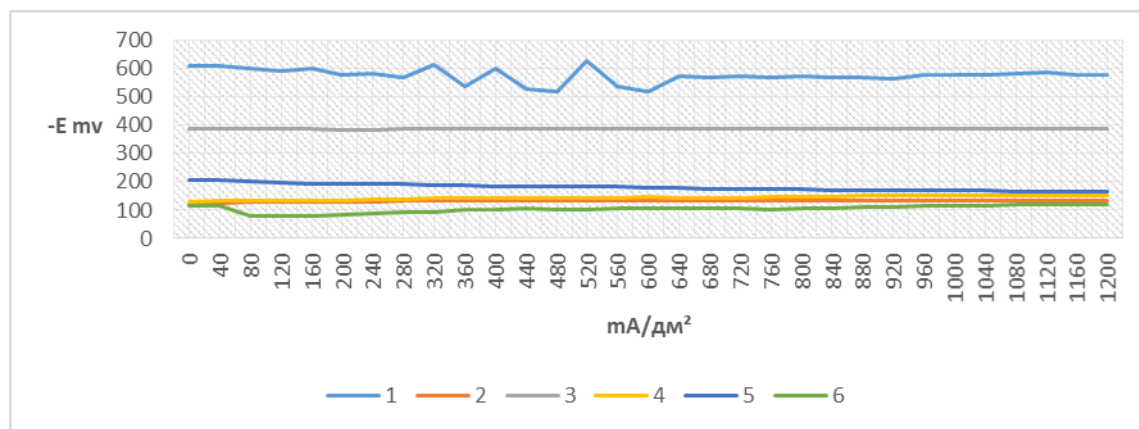


Рис. 6.22.4. Поляризационные кривые зависимости потенциала электрода от плотности тока в электролите хромирования (состав, г/л: хромовый ангидрид – 420, карбонат кальция – 50, сульфат никеля – 10, сульфат кобальта – 10, плавиковая кислота) при изменении концентрации плавиковой кислоты (г/л): кривая 1 – 0,45; кривая 2 – 0,55; кривая 3 – 0,65; кривая 4 – 0,70; кривая 5 – 0,80; кривая 6 – 1,05

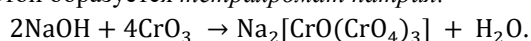
Вполне вероятно, что *в катодной пленке формируются комплексные кислоты* неполного восстановления хрома типа $\text{CrO}_3 + 6\text{HF} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3[\text{CrF}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$, облегчающие дальнейшее восстановление хрома (III) в хром (0) и возвращающие плавиковую кислоту в оборот электролита при его саморегулировании: $\text{H}_3[\text{CrF}_6] + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 6\text{HF}$.

Облегчение разряда вызвано, в том числе, и увеличением концентрации хрома (VI) в при катодной пленке (исключается отталкивание одноименных зарядов, как при адсорбции пленкой анионов хромовой кислоты по уравнению $2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+$).

Как отмечалось выше, при всех достоинствах базового электролита его существенным недостатком является *узкий интервал рабочих температур*. Поэтому в ПГУ были проведены исследования по определению влияния температуры разрабатываемого электролита на выход по току, микротвёрдость и морфологию хромовых покрытий. При этом температуру электролита поддерживали постоянной в пределах от 10 до $40 \pm 0,5$ °C. В результате исследований было установлено, что при изменении температуры разрабатываемого электролита в диапазоне $t_{\text{эл}} = 20 \dots 40$ °C выход по току и микротвёрдость покрытий изменяются незначительно, а закономерности носят практически линейный характер. Так, при катодной плотности тока 100 A/дм^2 выход по току составляет $37 \dots 37,5$ %, микротвёрдость покрытий – 11500 МПа .

Данные исследования позволяют констатировать, что в разрабатываемом электролите хромирования при совместном присутствии анионов SO_4^{2-} и F^- создаются благоприятные условия, обеспечивающие получение качественных хромовых покрытий в температурном диапазоне электролиза $18 \dots 35$ °C.

Весьма перспективным электролитом хромирования оказался и **тетрахроматный электролит**, для приготовления которого используют *хромовый ангидрид, едкий натр и серную кислоту*. При взаимодействии едкого натра с хромовой кислотой образуется *тетрахромат натрия*:



Для нормального течения процесса необходимо также присутствие в электролите *трехвалентного хрома*. С этой целью в раствор вводят восстановители (*сахарозу, глюкозу*). Оптимальная температура процесса $18 \dots 20$ °C. При высокой температуре тетраchromат натрия разлагается. Удовлетворительные осадки получаются в широком диапазоне *плотностей тока* ($10 \div 80 \text{ A/дм}^2$).

Преимуществом тетраchromатного электролита является более *высокий выход по току* ($30 \dots 35$ %) в сочетании с *лучшей* по сравнению с универсальным электролитом *рассеивающей способностью*. Однако из тетраchromатного электролита осаждаются покрытия серого цвета, требующие полировки; микротвердость этих покрытий всего $350 \dots 400 \text{ кПа/мм}^2$, поэтому в тех случаях, где требуется повышенная твердость хромовых покрытий тетраchromатные электролиты непригодны.

Многие исследователи изучали процесс электроосаждения хрома из электролитов **на основе соединений трехвалентного хрома**. Такой повышенный интерес объясняется тем, что электрохимический эквивалент хрома в растворах его трехвалентных солей в 2 раза больше, чем в растворе хромового ангидрида и, следовательно, при прочих равных условиях скорость процесса восстановления возрастает вдвое; кроме того растворы солей хрома (III) менее ядовиты. Основные трудности, с которыми сталкиваются исследователи – повышенная хрупкость осадков хрома при низком выходе металла по току ($3 \dots 6$ %). Однако в последние годы были получены более обнадеживающие результаты. Исследования в этой области продолжаются и в лабораториях ПГУ.

Гальванические технологии осаждения покрытия из железа и его сплавов. Процесс электроосаждения железа и его сплавов до сих пор остаётся до конца не изученной технологией, несмотря на его явную экономическую эффективность по сравнению с никелевыми и кобальтовыми покрытиями. Как показывает практика, в ремонтном производстве для восстановления изношенных поверхностей деталей машин наибольшей популярностью пользуются именно процессы железнения (рис. 6.22.5).

Способ железнения нашел широкое применение при восстановлении деталей с износом от нескольких микрон до 1,5 мм на сторону. Производительность процесса железнения примерно в 10 раз *выше*, чем при хромировании или цинковании. Средняя скорость осаждения металла составляет 0,72–1 мкм/с, а выход металла по току не ниже 80–95 %.

Электро-осажденное железо вследствие высокой степени чистоты относительно лучше сопротивляется коррозии. Оно хорошо противостоит действию расплавов щелочей и их водных растворов. Осадок железа очень хорошо поддается дальнейшей обработке. В зависимости от назначения, осаждают твердое и хрупкое покрытие, которое в результате последующей термообработки становится мягким и ковким; или мягкое и пластичное железо, которое в результате цементации, цианирования и азотирования приобретает поверхностную твердость.

Перспективы использования процессов гальванического железнения только расширяются.

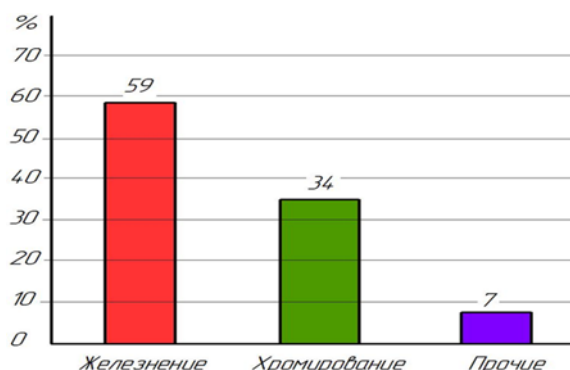


Рис. 6.22.5. Виды электролитических покрытий, применяемых для восстановления изношенных деталей

Электролитическое хромирование, например, хотя и обеспечивает более высокую твердость покрытия по сравнению с железным, но применяется значительно реже, преимущественно для восстановления самых ответственных деталей, что обусловлено достаточно низкой производительностью процесса (*выход хрома по току уступает выходу железа в 6–7 раз*). При выходе по току электролитического железа более 86 % толщина качественных железных покрытий может достигать нескольких миллиметров, что позволяет восстанавливать широкую номенклатуру самых разнообразных деталей.

С электрохимической точки зрения железо является аналогом Ni и Co – большая катодная поляризация при разряде ионов железа наряду с незначительным перенапряжением водорода на нем. Отсюда *большая чувствительность процесса к концентрации катионов H^+ в электролите и к температуре*: чем более кислотный раствор (чем ниже pH) и ниже температура, тем меньше допустимая плотность тока при электролизе. В сильнокислотных растворах и при высокой температуре можно применять большие плотности тока при достаточно высоком выходе по току. В отличие от никелевых и кобальтовых электролитов в железных электролитах, особенно при длительном простое гальванической ванны без действия тока, наблюдается легкое окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , что отрицательно влияет на качество покрытий.

Для получения железных покрытий используют в основном *сульфатные, хлоридные и борфторидные электролиты*. Они подразделяются на горячие (работают при температуре 60–100 °C) и холодные (20–50 °C). Составы электролитов и режимы процессов электролиза представлены в таблице 6.22.1.

Из горячего сульфатного электролита получают хрупкие осадки с большими внутренними напряжениями, в то же время из *хлоридного* при такой же температуре – пластичные. Учитывая это обстоятельство, железнение в сульфатных растворах ведут при температурах близких к комнатной (электролит №1, таблица 6.22.1), что способствует снижению окисляемости двухвалентных ионов железа до трехвалентных и стабилизирует работу электролита. Наиболее широкое применение для железнения получили **хлоридные электролиты**, благодаря хорошему качеству формируемых покрытий и сравнительно большой скорости их наращивания. С увеличением концентрации железа и понижением pH в хлоридном электролите внутренние напряжения в осадках уменьшаются.

Таблица 6.22.1

Составы электролитов и режимы процессов железнения

Состав электролита и параметры электролиза: содержание компонента, г (на 1 л раствора):	Номера электролитов				
	1	2	3	4	5
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	400–450			200	
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	–	200–250	600–650	200	
$Fe(BF_4)_2$	–	–	–	–	350–370
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	100–120	–	100–120	–	–

NaCl	–	–	–	90–100	35–40
KCl	–	100–120	–	–	0,4–1,0
K ₂ SO ₄	–	–	20–30	–	
MnCl ₂	–	–	20–30	–	
H ₃ BO ₃	–	–	–	–	10–15
HCl или H ₂ SO ₄	1–1,5	2–3	–	2–3	
Аскорбиновая кислота	–	–	0,3–0,5	–	
pH	1,7–1,6	–	2,3	1,0–1,5	2,2–2,5
Температура, °С	18–40	60–70	20–40	20–60	60–65
Катодная плотность тока, А/дм ²	5–20	10–40	10–30	15–40	2–5

Установлено, что чем выше плотность тока и температура электролита, тем ниже должно быть значение pH. Недостаток кислоты приводит к появлению в растворе гидроксида железа, который, включаясь в осадок, придает ему хрупкость. Между тем, не следует допускать избытка кислоты, т. к. это вызывает снижение выхода металла по току вследствие обильного выделения газообразного водорода. При железнении необходимо поддерживать pH в установленном диапазоне.

В горячих электролитах, работающих при температуре 80–100 °С и выше, значение водородного показателя должно быть в интервале 1–2. Для поддержания такой кислотности в электролит добавляют соответствующую кислоту. В хлоридных электролитах, работающих при pH > 2 и температуре 18–20 °С для поддержания требуемой кислотности иногда применяют добавки сульфата аммония, алюминия, марганца, придающие буферные свойства раствору. Введение аскорбиновой кислоты затрудняет окисление ионов железа (II) в сульфатных растворах даже при pH около 4.

Величина выхода по току железа связана с температурой электролита и концентрацией в нем солей железа. В этом отношении преимущества имеют растворы на основе хлорида железа – растворимость этой соли выше, чем сульфата, и еще больше увеличивается при нагревании, т. к. электролиз ведут при повышенных температурах. Нагрев до 80 – 90 °С позволяет реализовать процесс при более высоких плотностях тока. Выход по току составляет 80 – 90 %. Для всех электролитов железнения он почти не зависит от плотности тока, но увеличивается с повышением температуры.

Хлоридные и сульфатные электролиты имеют свои **преимущества и недостатки**. Хлоридные электролиты производительнее сульфатных, однако в большей степени склонны к окислению кислородом воздуха, обладают недостаточной буферной ёмкостью. Сернокислотные растворы наиболее устойчивы к окислению, могут работать при низких температурах, но допустимые плотности тока небольшие, что приводит к меньшей производительности процесса, из них трудно получить плотные осадки железа с надёжной прочностью сцепления при плотности более 15 А/дм².

В последние 30 лет на практике применяют **смешанные электролиты** (например, № 4, таблица 6.22.1), с содержанием (г/л): FeSO₄ · 7H₂O – 200; FeCl₂ · 4H₂O – 200. Эти электролиты хорошо работают при: pH = 1,0 ÷ 1,5, t = 20 ÷ 60 °С, i_k = 15 – 40 А/дм². Они более стойкие к окислению, чем хлоридные и производительнее сульфатных.

Борфторидные электролиты по сравнению с сульфатными и хлоридными меньше поддаются окислению и поэтому более стабильны. Обладают хорошими буферными свойствами. Благодаря довольно большой растворимости борфторида железа, концентрация его в растворе может варьироваться в широких пределах, что позволяет вести процесс при низких и высоких плотностях тока, обеспечивая преимущества борфторидных растворов в сравнении с сульфатными, хлоридными и даже смешанными электролитами в одинаковом температурном диапазоне. Борфторидный электролит содержит (г/л): 85 – 90 Fe(BF₄)₂ (в пересчете на металл), 35 – 40 NaCl, 10 – 15 H₃BO₃, 0,4 – 1 добавки KCl, pH = 2,2 – 2,5. Режим железнения: t = 60 ÷ 65 °С, i_k = 2 ÷ 5 А/дм².

Рассмотрим действующие **теории механизма процессов восстановления катионов при железнении**.

Механизм электролитического восстановления железа (II) из его электролитов сходен с механизмом восстановления хрома (III). Железо относится к металлам, имеющим большую *склонность к пассивированию* из-за высокой реакционной способности. Пассивирующими агентами могут быть оксиды, присутствующие в составе солей в качестве примесей, растворенный в электролите кислород, добавки органических веществ. И это необходимо учитывать в технологических процессах.

Потенциал железного электрода в растворе собственных ионов даже при отсутствии внешней поляризации не является равновесным, причем, его величина изменяется с концентрацией ионов в растворе в меньшей степени, чем в зависимости от величины pH.

Причиной высокой поляризации железа под действием тока может быть одновременное присоединение двух электронов при разряде ионов железа (II): Fe²⁺ + 2ē → Fe⁰. Поскольку вероятность этого процесса мала, то его скорость является незначительной в сравнении с *трехступенчатым процессом* восстановления **по схеме Бокриса**:

а) хемосорбция с параллельным гидролизом по реакции Fe²⁺ + H₂O → FeOH⁺ + H⁺;

б) электрохимическое неполное восстановление однозарядного катиона с образованием промежуточных частиц $\text{FeOH}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{FeOH}^*$ или $2\text{FeOH}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Fe} \cdot \text{FeOH}^+$;

в) электрохимическое восстановление промежуточных гидроксидов $\text{FeOH}^* + \bar{e} \rightarrow \text{Fe} + \text{OH}^-$ и $\text{Fe} \cdot \text{FeOH}^+ + \bar{e} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{OH}^-$.

Наличие вследствие этого гидроксо-катионного слоя на поверхности электрода создаёт дополнительный барьер, приводящий к высокому перенапряжению выделения водорода на катоде. При дальнейшем подщелачивании при катодного слоя вместе с ионами FeOH^+ возможно образование мелкодисперсного золя гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Положительно заряженные частицы этого золя ($[\text{m}(\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{nFe}(\text{OH})^+ \cdot \text{pH}_2\text{O})^{\text{n}+}]$) адсорбируются на поверхности катода и приводят к повышению перенапряжения выделения металла. Вот почему электроосаждение железа протекает на пассивированной поверхности в зоне более отрицательных значений потенциала восстановления по отношению к стандартному его значению.

Что же касается анодного процесса при железнении, то на растворимых анодах при низких значениях плотности тока протекает только реакция растворения металла по схеме $\text{Fe}^0 - \text{n}\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{\text{n}+}$, причем, расчет равновесных концентраций ферро- (Fe^{3+}) и ферри- (Fe^{2+}) ионов показал, что в раствор в виде трехвалентных ионов переходит в 10^{20} раз меньше частиц, чем в виде двухвалентных.

При увеличении плотности тока выше 30 А/дм^2 достигается потенциал окисления воды с выделением газообразного кислорода $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, что может привести к окислению ионов железа (II), накоплению ионов железа (III) и ухудшению качества электролитического осадка. Поэтому на практике в основном применяют растворимые аноды из железа-Армко или малоуглеродистой стали.

Гальваническое производство сплавов на основе железа и хрома. Как было отмечено выше, железное покрытие обладает меньшей износостойкостью по сравнению с хромовым, но при более высокой скорости электролиза обеспечивается максимальная толщина осаждаемого слоя металла.

В целом ряде случаев использование чистых электролитических покрытий железа и хрома является **нецелесообразным** по следующим основаниям:

- 1) повышенная агрессивность электролита хромирования, вследствие чего необходимо уделять значительное внимание вопросу охраны здоровья обслуживающего персонала и утилизации сточных вод, что в свою очередь, требует дополнительных капиталовложений;
- 2) при электроосаждении покрытий из электролитов шестивалентного хрома выход по току не превышает 40 %, что приводит к большим затратам электроэнергии;
- 3) износостойкость и коррозионная стойкость покрытий железом не в полной мере удовлетворяет современным требованиям ремонтного производства.

Вместе с тем, **применение смешанных электролитов** и получение сплавов на основе **железа и хрома** во многих случаях обеспечивает нанесение износостойких покрытий с высокими физико-механическими характеристиками, более эффективных, чем чистые (однокомпонентные) системы

И в целом качество гальванических покрытий можно значительно улучшить, осаждавая сплавы металлов из двух и более компонентов.

Осаждение сплавов открывает возможность повысить при восстановлении и упрочнении деталей машин такие важные физико-механические свойства, как *твердость, износостойкость, антифрикционные свойства и коррозионную устойчивость*. Хорошие результаты достигнуты при осаждении сплавов железо – цинк, железо – никель, железо – хром – никель, железо – фосфор. Более того, *электролитический способ позволяет осаждать сплавы, которые невозможно получить металлургическим методом, так как их компоненты нерастворимы один в другом*. Многие электролитические сплавы благодаря высоким физическим, химическим и механическим свойствам получили широкое промышленное применение.

В настоящее время в ремонтном производстве применяются *электролитические сплавы* железа с цинком, никелем, марганцем, рядом других металлов, а также с углеродом. В последнем случае в хлоридный электролит добавляют 60 г/л глицерина и 30–40 г/л сахара. Получаемые осадки содержат до 0,6 % углерода и могут подвергаться термообработке – отжигу, закалке.

Сплавы Fe – Zn в зависимости от их состава, используются для получения **покрытий большой толщины**, что необходимо в гальванопластике или в качестве антикоррозийного покрытия. Соответствующие составы электролитов представлены в таблице 6.22.2.

Таблица 6.22.2

Состав электролита для получения сплава Fe-Zn

Содержание компонентов электролитов (г/л):	Электролит №1	Электролит №2
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ в пересчете на металл	85,0–100,0	47–49
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ в пересчете на металл	4,6	8–11
NH_4Cl	3,0–4,5	5,0–6,0
H_3BO_3	10,0	10,0–15,0
хромоксан (рН = 1,0)		

Видно, что в обоих случаях рН = 1,0, температура 50°C , катодная плотность тока 5 и 2 А/дм² соответственно. В электролите № 1 формируются покрытия, содержащие около 75 % железа. Защитные свойства

сплава, включающего 10–17 % железа, полученного в электролите № 2 не уступают и даже несколько превосходят свойства цинковых покрытий.

По физическим свойствам железные осадки в значительной степени напоминают никелевые, а сплавы Fe-W, Fe-Mo похожи на аналогичные сплавы кобальта. Для обеспечения электро-осаждения сплавов железа с электроположительными металлами применяются комплексные соединения (цитратные и тартратные), но процесс ведется в кислотной, в отличие от кобальта, среде. В результате выход W и Mo в железных сплавах снижается.

Особый интерес для широкого применения представляет собой гальванический сплав **железо – хром**, он обладает повышенной жаропрочностью и коррозионной устойчивостью, а его износостойкость в 1,5÷2 раза превышает износостойкость электролитического хрома, при более высокой скорости процесса электроосаждения.

Несмотря на столь существенные преимущества, процессы электроосаждения сплавов еще не получили широкого применения, так как **теория совместного восстановления ионов металлов на катоде довольно сложна**. Совместный разряд ионов разной химической природы требует выполнения главного условия – обеспечения равенства их потенциалов восстановления. Согласно уравнению Нернста, электродный потенциал металла зависит от ряда факторов:

$$\varphi_{Me|Me^{n+}} = \varphi_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Me^{n+}) - \eta(Me^{n+}). \quad (22.1)$$

В этом уравнении: $\varphi_{Me|Me^{n+}}$ – равновесный потенциал восстановления иона до металла на электроде, находящемся под током при заданных условиях; $\varphi_{Me/Me^{n+}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла; $\frac{RT}{nF}$ – условия проведения электролиза, включая температуру электролита (Т), количество электронов, необходимых для восстановления одного моля ионов металла (n), и физические константы – постоянную Фарадея или количество электричества, требуемого для проведения электролиза в расчете на 1 моль вещества (F), универсальную газовую постоянную или коэффициент пропорциональности (R); $a(Me^{n+})$ – активность ионов восстанавливаемого металла в электролите; $\eta(Me^{n+})$ – перенапряжение процесса электролиза, связанное с потерями электроэнергии на доставку электролита к поверхности катода (концентрационная поляризация) и сложностями собственно процесса восстановления ионов, зарождения и роста центров кристаллизации и внедрения образующегося металла в поверхность электрода (электрохимическая и кристаллизационная поляризация).

Из уравнения (22.1) следует, что для обеспечения совместного восстановления ионов железа и хрома на катоде в твердый сплав необходимо выполнение следующего условия

$$\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Fe^{2+}) - \eta(Fe^{2+}) = \varphi_{Cr/Cr^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Cr^{n+}) - \eta(Cr^{n+}) \quad (22.2)$$

Вместе с тем, стандартные электродные потенциалы железа (II) и хрома (III и VI) существенно различаются между собой: $\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^0 = -0,44$ В; $\varphi_{Cr/Cr^{3+}}^0 = -0,74$ В; $\varphi_{Cr/CrO_4^{2-}}^0 = -1,1$ В. Более того, в силу пассивации поверхности стального катода, высокой электрохимической поляризации и низкого перенапряжения выделения водорода потенциалы разряда ионов железа и хрома смещены в более отрицательную сторону относительно их стандартных значений. Чтобы обеспечить совместный разряд металлических ионов за счет второго слагаемого в уравнениях (22.1) и (22.2), необходимо использовать такие концентрации компонентов в электролите, при которых соотношение активностей ионов хрома и железа ($\frac{aCr(n)}{aFe(2)}$) должно быть превышено в пользу хрома по меньшей мере в 10^{16} раз. На практике предложена серия электролитов хромирования, в которых катионы железа (II и III) выполняют лишь роль добавок, однако они не обеспечивают получение сплавов с высокими физико-механическими характеристиками.

Второй путь сближения потенциалов восстановления ионов Fe^{2+} , Cr^{3+} или $Cr_2O_7^{2-}$ (CrO_4^{2-}) – это увеличение электрохимического перенапряжения восстановления на катоде катионов железа $\eta(Fe^{2+})$ относительно величины электрохимического перенапряжения восстановления катионов или анионов хрома $\eta(Cr^{n+})$. Для этого необходимо подать на электроды максимально возможное **высокое напряжение, соответствующее предельной плотности тока восстановления (i_{np}) более положительных по отношению к хрому ионов Fe^{2+}** . Подобный способ получения сплава Fe-Cr возможен, и даже некоторыми авторами предлагаются соответствующие режимы электролиза, однако они не могут получить практического применения из-за малых скоростей процесса восстановления, низкого выхода металлов по току и незначительного содержания легирующих добавок в основном металле.

Наиболее эффективным способом сближения потенциалов восстановления ионов является комплексобразование. При образовании комплексов равновесный потенциал металла смещается в отрицательную сторону за счет уменьшения концентрации свободных ионов в растворе. Уже установлено, что при осаждении одного и того же сплава из различных электролитов наиболее качественные осадки получаются в случае использования органических соединений металлов, имеющих малые значения констант нестойкости комплексных ионов, т. е. значительно повышающих перенапряжение разрядов ионов.

Для осаждения сплавов также могут быть использованы добавки поверхностно активных веществ, адсорбирующихся на поверхности катода и при определенных условиях электролиза увеличивающих потенциал разряда более положительных ионов, сближая тем самым потенциалы осаждения металлов. **Скорчелетти В. В.** обосновывает возможность некоторого облагораживания потенциалов разрядов ионов при условии, что сплав окажется более выгодным для электроотрицательного компонента.

Таким образом, исходя из *теоретических положений совместного разряда ионов с образованием сплавов*, сближения потенциалов их разряда можно добиться следующими способами:

- 1) изменением концентраций соосаждаемых металлов в растворах их простых солей;
- 2) использованием рабочих плотностей тока на уровне выше предельного тока для более электроположительного металла;
- 3) применением электролитов, содержащих комплексные ионы;
- 4) использованием добавок поверхностно активных веществ;
- 5) облегчением разряда ионов с последующим образованием твердых растворов или химических соединений и с наибольшим облагораживанием потенциала электроотрицательного компонента.

Сплав железо—хром получен, например, из электролита, состав которого (г/л) и режимы осаждения приведены в таблице 6.22.3.

Таблица 6.22.3

Состав электролита и режимы осаждения сплава Fe-Cr

Наименования	Кол-во, г/л	Наименования	Величина
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	160	Плотность тока, А/дм ²	7–12
Гликоль (аминоуксусная кислота)	150	Температура электролита – °С	20
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–50	Выход по току, %	20–26
H_2CrO_4	0,5	Аноды	Сталь 12Х17

Для приготовления электролита соль хрома растворяют в дистиллированной воде, добавляя гликоль и кипятят 30 мин, после охлаждения добавляют сульфат железа (II). Для предупреждения гидролиза в электролит добавляют щавелевую кислоту.

Буферные свойства электролита в процессе работы не ухудшаются, так как гликоль обеспечивает сохранение нужной кислотности. С увеличением концентрации $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ содержание хрома в сплаве увеличивается от 4 до 22 %, а выход по току η_k падает от 65 до 35%. С увеличением концентрации соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при тех же условиях электролиза содержание железа в сплаве увеличивается от 60 до 90%, и выход по току η_k возрастает до 44 %, но качество покрытий ухудшается. При содержании железа в сплаве 85–90 % покрытие темнеет на воздухе и при толщинах 15–20 мкм отслаивается от подложки. Наилучший состав сплава Fe – Cr обеспечивается при 25–35 % хрома.

Испытания покрытий железо – хром в тумане 3 %-го раствора NaCl при 30 °С указывают на то, что эти покрытия имеют более высокую стойкость к коррозии, чем электролитическое железо. При совместном осаждении обоих металлов скорость восстановления ионов хрома несколько повышается, а железа – резко уменьшается. Это объясняется тем, что при наличии соли хрома в электролите выход сплава по току снижается за счет облегчения выделения водорода. Потенциал выделения водорода на сплаве ниже, чем на чистом железе.

Трехкомпонентные сплавы типа **железо – хром – никель** осаждают из смешанных электролитов, составы которых приведены в таблице 6.22.4. Микротвердость покрытий возрастает с увеличением количества хрома и достигает 650 кПа/мм² для сплава, содержащего 30 % Cr и 8 % Ni. Все покрытия имеют микроструктуру с размером зерен 10⁻⁵ – 10⁻⁶ см. После отжига при 1100°С покрытия **Fe – Ni – Cr** рекристаллизуются и становятся немагнитными. Эти сплавы используют для восстановления деталей, работающих в тяжелых коррозионных условиях.

Таблица 6.22.4

Составы электролитов и режимы осаждения 3-х компонентных сплавов на основе железа и хрома

Наименования компонентов и параметров электролиза	Номер электролита					
	1	2	3	4	5	6
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	50–60	0,3	29–46	30–50	FeCl_2 150–200	30–40
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	250–280	0,3	140–160	CrO_3 200–250	CrCl_3 170–220	350–500
$\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100–110	0,3	55–85	150–200	NiCl_2 50–70	70–90
Мочевина	150–180	3,0				
H_3BO_3	25					
Сульфаминовая кислота, г/л			220–250			75–150
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		2,2				100–250
Плотность тока – А/дм ²	6–16	8–16	15–20		10–40	1–20
Температура электролита – °С	50	60	35–40		20	20
рН электролита	2,1	2,4–2,8	1,6–1,8	2,5	1,1–1,5	2,5
Аноды	Платина	Pt	Сталь –Cr	Графит	Pb, Pt	Сталь

Состав сплава: Cr: Fe: Ni, %	8–17; 79–63; 13–20	18 79 3	19–25 75–68 6–7	20; 70; 5–30	76–72; 6–10 0,5–1,0	15–34, 80–56 5–10
Выход по току, %	26	32	35–45	30–40	27	38–40

6.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ VI

Тест № 8

к темам 20–22: «Электрохимические основы нанесения металлических покрытий. Технологии гальванических производств», «Свойства и структура гальванических покрытий. Критерии и контроль качества металлических покрытий», «Технологии электролитического осаждения железа, хрома и сплава железо-хром».

Трудоемкость теста 5 баллов

Выберите правильный ответ.

- Потенциал железного электрода, погруженного в раствор собственных ионов с молярной концентрацией Fe^{2+} 0,5 моль/л равен ...
 - 0,443 В;
 - 0,446 В;
 - 0,440 В;
 - 0,449 В.
- Хромированные гальванические покрытия качественнее железных потому что ...
 - обеспечивают возможность получения покрытия большей толщины;
 - они дешевле;
 - скорость хромирования выше скорости железнения;
 - микротвердость гальванического хрома выше чем гальванического железа.
- Установлен следующий порядок технологического процесса подготовки восстанавливаемой детали и нанесения гальванического покрытия (обозначения в вариантах ответов: М – механическая обработка; Д – декапирование; О – обезжиривание; Ж – железнение; Оч – очистка, мойка):
 - Оч М О Д Ж Оч;
 - М Оч Д О Ж Оч;
 - Оч Д О Ж Оч О;
 - О М Д Оч Ж М.
- Для нанесения гальванических покрытий из водных растворов применяют электролизеры ...
 - чугунные;
 - стальные;
 - бетонные;
 - стальные, покрытые винипластом.
- Положение, наиболее полно характеризующее отличие электрохимических реакций от химических реакций:
 - протекают исключительно как окислительно-восстановительные реакции на пространственно-разделенных электродах;
 - протекают на пространственно-разделенных электродах и сопровождаются взаимопревращением химической и электрической энергии;
 - протекают в двойном электрическом слое и сопровождаются превращением химической и электрохимической энергии;
 - протекают как окислительно-восстановительные реакции в двойном электрическом слое на пространственно разделенных электродах и сопровождаются взаимопревращением химической и электрической энергии.
- Причиной возникновения электродного потенциала между металлом и раствором его соли является:
 - различная концентрация ионов в твердой и жидкой фазе и стремление выравнять их в обеих фазах;
 - стремление выравнять скорости движения ионов в твердой и жидкой фазах;
 - пространственное разделение зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образование двойного электрического слоя;
 - стремление ионов выравнять энергию гидратации в обеих фазах.
- К электродам второго рода относится электрод, который схематически можно записать следующим образом: ...
 - $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$;
 - $\text{Hg, Cd} \mid \text{Cd}^{2+}$;
 - $\text{Ag} \mid \text{AgCl, KCl}_{\text{насыщ.}}$;
 - $\text{Pt, } \frac{1}{2}\text{H}_2 \mid \text{H}^+$.
- По отношению к потенциометрии верным является следующее утверждение: ...
 - метод основан на измерении электропроводности раствора;
 - метод основан на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов;
 - метод основан на измерении времени электролиза испытуемого раствора;
 - метод основан на измерении зависимости силы тока от напряжения.
- Кулонометрия основана на измерении: ...
 - ЭДС обратимых гальванических элементов;
 - электропроводности раствора;

- в) количества электричества, израсходованного на электродную реакцию;
г) зависимости силы тока от напряжения.
10. Полярографические (вольт-амперные) кривые показывают: ...
а) ход изменения времени электролиза от концентрации исследуемого иона;
б) ход изменения силы тока, проходящего через раствор, с изменением напряжения;
в) ход изменения ЭДС от концентрации раствора;
г) ход изменения электропроводности от концентрации раствора.
11. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В) позволяет проводить качественное определение ионов в методе:
а) потенциометрии;
б) кондуктометрии;
в) кулонометрии;
г) полярографии.
12. При электролизе водного раствора олова (II) хлорида на оловянном аноде протекает процесс:
а) $\text{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$;
б) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$;
в) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$;
г) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$.
13. При электролизе раствора CuCl_2 масса катода увеличилась на 3,2 г. При этом на медном аноде:
а) выделилось 0,112 л Cl_2 ;
б) выделилось 0,59 л O_2 ;
в) перешло в раствор 0,1 моля Cu^{2+} ;
г) перешло в раствор 0,05 моля Cu^{2+} .
14. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Молярная масса атома металла равна (г/моль):
а) 115;
б) 58;
в) 38;
г) 75.
15. При электролизе водного раствора марганца (II) нитрата на инертных электродах продуктом на аноде является:
а) оксид азота (IV);
б) кислород;
в) водород;
г) марганец.
16. При электролизе водного раствора хрома (III) хлорида на активных электродах продуктом на катоде является:
а) хром;
б) водород;
в) хлор;
г) хром и водород.
17. Связь между электрохимическим эквивалентом вещества и удельным расходом энергии на получение единицы массы вещества выражается формулой:
а) $\psi(v - va) = \frac{V_0(v - va)}{\epsilon(v - va)}$;
б) $q = 1/\epsilon(v - va)$;
в) $\epsilon(v - va) = \frac{I \cdot \tau}{q}$;
г) $\tau = \frac{\delta \cdot \rho(v - va)}{D_k \cdot \epsilon(v - va) \cdot B_T(v - va)}$.
18. При приготовлении электролита для нанесения на подложку покрытия из сплава Fe-Cr в слабокислотный раствор сульфатов железа (II) и хрома (III) вводят добавку щавелевой кислоты. Её роль в электролите ...
а) для предупреждения гидролиза катиона железа по реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$, т. к. щавелевая кислота подкисляет раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ и равновесие гидролиза железа смещается влево;
б) для обеспечения необратимой диссоциации хрома (III) сульфата по реакциям $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{HSO}_4^-$;
в) для сближения потенциалов хрома (III) и железа (II) за счет образования комплекса железа с оксалат-ионами по реакции $\text{Fe}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$;
г) для обеспечения совместного восстановления железа и хрома и образования интерметаллического сплава.
19. К электролитам хромирования на основе хрома (VI) относятся электролиты:
а) универсальный, разбавленный, концентрированный;
б) сульфатные, саморегулирующиеся, тетрахроматные;
в) холодные, горячие, расплавленные;
г) сульфатные, хлоридные, борфторидные.

20. Причиной самопроизвольного отслаивания электролитического покрытия, либо шелушения или растрескивания при его механической полировке, является ...

- а) завышенная плотность тока;
- б) высокая поляризация катода;
- в) некачественная подготовка поверхности;
- г) высокая концентрация электролита.

6.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ГЛАВЕ VI

А) Методические указания к решению химических задач.

В данном разделе рассматриваются задачи, направленные на решение проблем конкретных производственных процессов. Все они основаны на использовании изученных ранее закономерностей электрохимических процессов, но с учетом специфики производств. Напомним их в сокращенном виде.

Электрохимический эквивалент рассчитывается:

– для металлов – по формуле $\varepsilon(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{N_e \cdot F}$ (г/А·ч) или (кг/кА·ч), где N_e – количество электронов, участвующих в изменении степени окисления металла; (1)

– для оксидов металлов – по формуле $\varepsilon(\text{Me}_2\text{O}_n) = \frac{1}{2} \frac{M(\text{Me}_2\text{O}_n)}{N_e(\text{Me}) \cdot F}$ (г/А·ч) или (кг/кА·ч), (2)

– для сплава из двух металлов $\varepsilon(\text{Me}_1 - \text{Me}_2) = \frac{\varepsilon(\text{Me}_1) \cdot \varepsilon(\text{Me}_2)}{\varepsilon(\text{Me}_1) \cdot \omega(\text{Me}_2) + \varepsilon(\text{Me}_2) \cdot \omega(\text{Me}_1)}$; (3)

– для сплавов из трех металлов $\varepsilon(\text{Me}_1 - \text{Me}_2 - \text{Me}_3) = \frac{\varepsilon(\text{Me}_1) \cdot \varepsilon(\text{Me}_2) \cdot \varepsilon(\text{Me}_3)}{\varepsilon(\text{Me}_2) \cdot \varepsilon(\text{Me}_3) \cdot \omega(\text{Me}_1) + \varepsilon(\text{Me}_1) \cdot \varepsilon(\text{Me}_3) \cdot \omega(\text{Me}_2) + \varepsilon(\text{Me}_1) \cdot \varepsilon(\text{Me}_2) \cdot \omega(\text{Me}_3)}$; (4)

– для газов – $\varepsilon(\text{A}_2) = \frac{V_m(\text{A}_2)}{N_e(\text{A}_2) \cdot F}$ (л/А·ч) или (м³/кА·ч) (5)

Количество электричества, прошедшего через электролит:

– при 100 %-м выходе по току $Q = I \cdot \tau = \frac{m(\text{Me})}{\varepsilon(\text{Me})}$, либо $Q = \frac{V_0(\text{A}_2)}{\varepsilon(\text{A}_2)}$, (6)

– при выходе по току меньше 100 % $Q = \frac{m(\text{Me})}{\varepsilon(\text{Me}) \cdot B_T(\text{Me})}$ или $Q = \frac{V_0(\text{A}_2)}{\varepsilon(\text{A}_2) \cdot B_T(\text{A}_2)}$. (7)

Средняя плотность тока $i_{\text{ср}} = D = I/S = \frac{Q}{\tau \cdot S}$ (А/дм²) или (кА/м²). (8)

Толщина металлического покрытия или *глубина съема* покрытия $\delta = \frac{m(\text{Me})}{S \cdot \rho(\text{Me})}$, (мкм) или

$\delta = \frac{i \cdot \tau \cdot m(\text{Me}) \cdot B_T(\text{Me})}{\rho(\text{Me})}$, где $\rho(\text{Me}) \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ или $\frac{\text{кг}}{\text{дм}^3}$ – плотность твердого металла, i А/дм² – плотность тока. (9)

Выход по току вещества: $B_T(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})_{\text{факт.}}}{m(\text{в-ва})_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%$; $B_T(\text{газа}) = \frac{V_0(\text{газа})_{\text{факт.}}}{V_0(\text{газа})_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%$, или

$B_T(\text{в-ва}) = \frac{Q(\text{в-ва})}{Q(\text{общ})} \cdot 100 \%$. (10)

Выход вещества по энергии $B_3(\text{в-ва}) = \frac{W_{\text{теор.}}}{W_{\text{факт.}}} \cdot 100 \% = \frac{U_p \cdot B_T}{U}$. (11)

Выход по веществу – отношение массы продукта к массе реагента при полном превращении реагента:

$B_{\text{в-ву}} = \frac{m_{\text{прод.}} \cdot \varepsilon_{\text{реаг.}}}{m_{\text{реаг.}} \cdot \varepsilon_{\text{прод.}}} \cdot 100 \%$. (12)

Для процесса электролиза:

коэффициент использования электролита $K_{\text{исп}}(\text{эл-та}) = \frac{m_{\text{теор.}}}{m_{\text{факт.}}} = \frac{1}{B_T(\text{в-ва})}$; (13)

коэффициент использования электричества $K_{\text{исп}}(Q) = \frac{Q_{\text{общ}}}{Q(\text{в-ва})}$ (14)

Степень (коэффициент) использования вещества: доля вещества, разложившегося за время процесса

$K_p = \frac{m_{\text{нач.}} - m_{\text{кон.}}}{m_{\text{нач.}}} \cdot 100 \%$. (15)

Время электролиза: $\tau = \frac{m(\text{в-ва})}{I \cdot \varepsilon(\text{в-ва}) \cdot B_T(\text{в-ва})}$ или $\tau = \frac{\delta \cdot \rho(\text{в-ва})}{D_k \cdot \varepsilon(\text{в-ва}) \cdot B_T(\text{в-ва})}$. (16)

Напряжение разложения (в В) на электролизере с учетом омических потерь и поляризации электродов:

$U_p = (\varphi_a - \varphi_k) + (\eta_a + \eta_k) + I \cdot R$. (17)

Теоретический расход энергии на единицу массы продукта $W_{\text{теор.}} = U_p / \varepsilon \left(\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right)$ или $\left(\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{кг}} \right)$. (18)

Фактический расход энергии при электролизе: $W_{\text{факт.}} = \frac{U}{\varepsilon \cdot B_T} \left(\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right)$, где $U = U_p + (\eta_a + \eta_k) + \Delta E_{\text{конц}} + I \cdot R$. (19)

Удельный расход электроэнергии на единицу массы произведенного продукта

$q = 1/\varepsilon = U_p \cdot F$ (Вт/г) или $\left(\frac{\text{кВт}}{\text{кг}} \right)$ (20)

для сплава $q = q(\text{Me}_1) + q(\text{Me}_2) + \dots$, или $q = \left(\frac{\omega(\text{Me}_1)}{\varepsilon(\text{Me}_1)} + \frac{\omega(\text{Me}_2)}{\varepsilon(\text{Me}_2)} + \dots \right)^{-1}$, или $q = \frac{I \cdot \tau}{m(\text{Me}_1 - \text{Me}_2)_{\text{факт.}}}$ (21)

Удельный расход электроэнергии на единицу поверхности $W_S = D_k \cdot U \cdot \tau \left(\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч}}{\text{см}^2} \right)$ или $\left(\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{дм}^2} \right)$ (22)

Доля катодного тока на выделение одного из компонентов сплава – это выход по току компонента сплава

$B_T(\text{Me}_1) = \frac{B_T(\text{Me}_1 - \text{Me}_2)}{q(\text{Me}_1 - \text{Me}_2)} \cdot \frac{\omega(\text{Me}_1)}{\varepsilon(\text{Me}_1)}$. (23)

Плотность сплава $\rho(\text{спл}) = \frac{1}{\left(\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} + \dots \right)} \cdot (\text{г/см}^3)$. (24)

Масса выделившегося металла при электролизе $m(\text{Me}) = I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{Me}) = \frac{I \cdot \tau}{q(\text{Me})}$; или $m(\text{Me}) = \frac{Q}{q(\text{Me})} \cdot \omega(\text{Me})$; (25)

– *объем электролитического газа* $V_0(\text{A}_2) = \frac{Q}{q(\text{A}_2)} \cdot \psi(\text{A}_2)$, где $\psi(\text{A}_2)$ – объемная доля газа в атмосфере, (26)

$$- \text{масса сплава при электролизе} \quad m(\text{спл}) = I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{спл}) = \frac{I \cdot \tau}{q(\text{спл})} = \frac{Q}{q(\text{спл})}. \quad (27)$$

$$\text{Степень использования электрической энергии } K_W = n \cdot \frac{q}{Q} = n \cdot \frac{E}{U_p}, \text{ где } n - \text{степень использования тока.} \quad (28)$$

$$\text{Количество тепла, выделившегося при прохождении электрического тока («джоулево тепло»)} \\ Q_t = IU\tau \text{ (Дж}\cdot\text{с)} \quad \text{или} \quad Q_t = 0,239 \cdot IU\tau \text{ (Кал}\cdot\text{с)} \quad \text{или} \quad Q_t = (0,239 \cdot 3600) \cdot IU\tau \text{ (Кал}\cdot\text{ч)}. \quad (29)$$

$$Q_t = \frac{I \cdot \Delta H}{N_e \cdot F}, \text{ где} \quad \Delta H = \sum \Delta H_{(\text{прод})} - \sum \Delta H_{(\text{pear})} \quad (30)$$

Рассеивающая способность электролита:

$$1) \text{ по распределению осадка на разных катодах} \quad (PC)_1 = \frac{K \cdot \frac{I_6}{I_d} \cdot \frac{B_T(6)}{B_T(d)}}{K}, \quad (31)$$

$$2) \text{ по потенциальным характеристикам ближнего и дальнего катодов} \\ (PC)_2 = 100 \cdot [1 - (\frac{B_T(6)}{B_T(d)}) \cdot (1 - \frac{(\varphi_d - \varphi_6)}{\Delta U_d})]. \quad (32)$$

Б) Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1. Последовательно с лабораторной гальванической ванной цинкования, заполненной цианидным электролитом, включен медный кулонометр. За 20 мин процесса цинкуемая деталь с рабочей поверхностью 1,4 дм² увеличилась в массе на 1,82 г. За это же время на катоде медного кулонометра высадилось 2,10 г меди. Рассчитайте: а) выход по току для цинка; б) среднюю толщину цинкового покрытия; в) среднюю катодную плотность тока в электролите цинкования.

Решение. Запишем уравнения катодных процессов в электролизере цинкования и в кулонометре:



Рассчитаем электрохимические эквиваленты меди и цинка согласно формуле $\varepsilon(\text{Me}) = M(\text{Me})/N_e \cdot F$:

$$\varepsilon(\text{Cu}) = \frac{63,55}{2 \cdot 26,8} = 1,186 \left(\frac{\text{г}}{\text{А}\cdot\text{ч}} \right), \quad \varepsilon(\text{Zn}) = \frac{65,37}{2 \cdot 26,8} = 1,220 \left(\frac{\text{г}}{\text{А}\cdot\text{ч}} \right).$$

По данным медного кулонометра рассчитаем количество электричества, прошедшего через электролиты цинкования и меднения: $Q = \frac{m(\text{Cu})}{\varepsilon(\text{Cu})}$, и тогда $Q = \frac{2,10}{1,186} = 1,771 \text{ (А}\cdot\text{ч)}$.

Если бы вся энергия расходовалась на электролиз, то теоретическая масса выделившегося на катоде цинка при данном количестве электричества была бы равна: $m(\text{Zn})_{\text{теор.}} = Q \cdot \varepsilon(\text{Zn})$ или $m(\text{Zn})_{\text{теор.}} = 1,771 \cdot 1,220 = 2,161 \text{ (г)}$, но электрод увеличился в массе лишь на 1,82 г. Тогда выход по току для процесса цинкования будет равен: $B_T(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})_{\text{факт.}}}{m(\text{Zn})_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%$, или $B_T(\text{Zn}) = \frac{1,82}{2,161} \cdot 100 \% = 84,2 \%$.

Средняя толщина цинкового покрытия определяется по формуле $\delta = \frac{m(\text{Zn})_{\text{факт.}}}{S_k \cdot \rho(\text{Zn})}$, где S_k – площадь покрываемой поверхности катода, $\rho(\text{Zn})$ – плотность металлического твердого цинка, справочная величина (см. Приложение), равная 7,14 г/см³. Тогда $\delta = \frac{1,82}{(1,4 \cdot 100) \cdot 7,14} = 0,00182 \text{ (см)} \cdot 10^4 = 18,2 \text{ (мкм)}$.

Средняя катодная плотность тока за время проведения процесса цинкования определится по формуле

$$D_k = \frac{Q}{\tau \cdot S_k}, \quad \text{и} \quad D_k = \frac{1,771 \text{ (А}\cdot\text{ч)}}{(20:60) \text{ (ч)} \cdot 1,4 \text{ (дм}^2\text{)}} = 3,79 \text{ А/дм}^2.$$

Ответ: выход по току цинка 84,2 %; средняя толщина Zn покрытия 18,2 мкм; средняя катодная плотность тока 3,79 А/дм².

2. За 20 мин процесса цинкования при плотности тока 3,2 А/дм² на детали с площадью поверхности 0,80 дм² выделилось 62,7 мл водорода (насыщенного парами воды), собранного при температуре 23 °С и давлении 752 мм рт. ст. Рассчитайте выход по току цинка и среднюю толщину цинкового покрытия.

Решение. Снижение выхода по току для цинка практически полностью обусловлено параллельным протеканием на катоде процесса восстановления водорода из воды по реакции: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Поэтому, зная количество электричества, затраченного на эту побочную реакцию, легко рассчитать и выход по току основного металла.

Поскольку газообразный водород насыщен парами воды, необходимо давление газа уменьшить на величину давления паров воды. Согласно справочным данным (см. Приложение), при температуре 23 °С давление паров воды $h(\text{H}_2\text{O}) = 21 \text{ мм рт. ст.}$ Приведем измеренный объем водорода к нормальным условиям и получим:

$$V_0(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2) \cdot T_0 \cdot [P - h(\text{H}_2\text{O})]}{P_0 \cdot T}, \quad V_0(\text{H}_2) = \frac{62,7 \cdot 273 \cdot (752 - 21)}{760 \cdot (273 + 23)} = 55,6 \text{ (мл)}.$$

$$\text{Электрохимический эквивалент водорода в пересчете на объем в мл будет равен } \varepsilon(\text{H}_2) = \frac{22700 \text{ (мл)}}{2 \cdot 26,8 \text{ (А}\cdot\text{ч)}} = 423,5 \frac{\text{мл}}{\text{А}\cdot\text{ч}}.$$

$$\text{Количество электричества, затраченное на выделение водорода } Q(\text{H}_2) = \frac{V_0(\text{H}_2)}{\varepsilon(\text{H}_2)}; \quad Q(\text{H}_2) = \frac{55,6}{423,5} = 0,131 \text{ (А}\cdot\text{ч)}.$$

Общее количество электричества, прошедшее через электролизер, определится по формуле: $Q = D_k \cdot S_k \cdot \tau$; и $Q = 3,2 \cdot 0,8 \cdot \frac{20}{60} = 0,853 \text{ (А}\cdot\text{ч)}$. И тогда выход по току для цинка будет равен $B_T(\text{Zn}) = \frac{Q - Q(\text{H}_2)}{Q} \cdot 100 \%$; следовательно $B_T(\text{Zn}) = \frac{0,853 - 0,131}{0,853} \cdot 100 \% = 84,6 \%$.

Масса осажденного металлического цинка будет равна $m(\text{Zn}) = Q(\text{Zn}) \cdot \varepsilon(\text{Zn})$; и, с учетом данных предыдущей задачи, $m(\text{Zn}) = (0,853 - 0,131) \cdot 1,220 = 0,881 \text{ (г)}$.

$$\text{Толщина цинкового покрытия } \delta = \frac{0,881}{(0,8-100) \cdot 7,14} \cdot 10^4 = 15,4 \text{ (мкм)}.$$

Ответ: выход по току цинка составил 84,6 %, толщина цинкового покрытия 15,4 мкм за 20 мин работы ванны цинкования.

3. В колокольную ванну цинкования с токовой нагрузкой 80 А одновременно загружено 15,0 кг мелких деталей с удельной общей поверхностью 19,2 дм²/кг. Определите максимальное время процесса цинкования для получения покрытия толщиной 15 мкм, если выход по току в таком электролите в стационарных условиях равен 90 %, а необходимое увеличение времени электролиза в колокольных ваннах (для компенсации механического истирания и неравномерности пересыпания деталей) составляет 15 % ($K = 1,15$).

Решение. Общая поверхность всех деталей одной загрузки составляет $S = S_{\text{уд}} \cdot m(\text{дет})$:

$$S = 19,5(\text{дм}^2/\text{кг}) \cdot 15 (\text{кг}) = 288 \text{ дм}^2. \text{ Масса катодного осадка на всех деталях одной загрузки } m(\text{Zn}) = S \cdot \delta \cdot \rho(\text{Zn});$$

$$m(\text{Zn}) = (288 \cdot 100)(\text{см}^2) \cdot (15 \cdot 10^{-4})(\text{см}) \cdot 7,14 (\text{г/см}^3) = 308 \text{ г}.$$

Для такого количества цинка продолжительность процесса электролиза составит $\tau = \frac{m(\text{Zn})}{I \cdot \varepsilon(\text{Zn}) \cdot B_T(\text{Zn})} \cdot K$; тогда

$$\tau = \frac{308}{80 \cdot 1,22 \cdot 0,90} \cdot 1,15 = 4,04 (\text{ч}) = 4 \text{ ч } 2 \text{ мин } 24 \text{ с}.$$

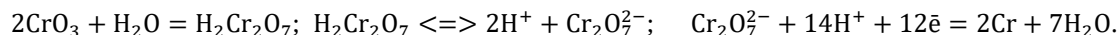
Ответ: максимальное время процесса цинкования в колокольной ванне составит 4 ч 2 мин 24 с.

4. Ванна хромирования с токовой нагрузкой 4000 А, наполненная электролитом, содержащим 250 г/л оксида хрома (VI) и 2,5 г/л серной кислоты, работает при катодной плотности тока 50 А/дм² и среднем напряжении 12,0 В. Выход хрома по току составляет 15 %. Необходимая толщина слоя хрома на деталях 2,0 мкм. Принимая время на загрузку и выгрузку подвесок с деталями $\tau_3 = 1,7$ мин, рассчитайте следующие характеристики процесса: а) количество рабочих циклов ванны за 1 ч; б) часовую производительность ванны в виде общей площади поверхности хромированных деталей; в) объем водорода (н. у.) выделившегося в электролизере за 1 ч, если 5 % тока расходуется на процесс катодно-анодного перехода согласно уравнению:

$\text{CrO}_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$; г) массу оксида хрома (VI), израсходованного в расчете на 1 ч процесса электролиза и на 1 м² хромового покрытия (механические потери электролита C_n принять равными 0,1 л/м²);

д) удельный расход электроэнергии на образование 1 м² хромового покрытия. В расчетах использовать следующие справочные величины: плотность металлического хрома $\rho(\text{Cr}) = 7,0 \text{ г/см}^3$; электрохимический эквивалент хрома (VI) $\varepsilon[\text{Cr(VI)}] = 0,323 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}$; электрохимический эквивалент водорода $\varepsilon(\text{H}_2) = 0,423 \frac{\text{л}}{\text{А} \cdot \text{ч}}$.

Решение. Вначале разберемся с катодными процессами, протекающими в кислотном хромовом электролите. Согласно концепции автора задачи, оксид хрома (VI) восстанавливается на катоде в одну ступень, но не непосредственно, а через превращение в анион хромовой кислоты по реакциям:



Вместе с тем, часть хромового ангидрида восстанавливается лишь частично до Cr^{3+} , и эта реакция считается побочной, непроизводительной.

Теперь начнем отвечать на вопросы задачи.

1) Время хромирования деталей за один цикл работы ванны можно определить по формуле:

$$\tau_x = \frac{\delta \cdot \rho(\text{Cr})}{D_k \cdot \varepsilon(\text{Cr}) \cdot B_T(\text{Cr})}, \text{ тогда } \tau_x = \frac{(2 \cdot 10^{-4})(\text{см}) \cdot 7,0(\text{г/см}^3)}{(50 \cdot 10^{-2})(\text{А/см}^2) \cdot (0,323/60)(\text{г/А} \cdot \text{мин}) \cdot 0,15} = 3,47 \text{ мин}.$$

2) Продолжительность одного цикла работы ванны увеличивается на время загрузки и разгрузки:

$$\tau_{\text{ц}} = \tau_x + \tau_3; \tau_{\text{ц}} = 3,47 + 1,7 = 5,17 (\text{мин}).$$

3) Теперь определим количество рабочих циклов (N) за один час: $N = 60/5,17 = 11,6$.

4) Поверхность деталей одновременной загрузки, подвергающихся хромированию определяется по силе и плотности тока электролиза: $S = I/D_k$; $S = 4000/50 = 80 (\text{дм}^2)$.

5) Часовая производительность электролизера определится произведением общей поверхности хромирования на число циклов за 1 ч: $S_N = S \cdot N$; $S_N = 80 \cdot 11,6 = 928 (\text{дм}^2) = 9,28 (\text{м}^2)$.

6) Количество электричества, прошедшее через ванну за 1 ч: $Q = I \cdot \tau_x \cdot N$ и

$$Q = 4000 \cdot (3,47/60) \cdot 11,6 = 2683,5 (\text{А} \cdot \text{ч}).$$

7) Выход по току водорода, согласно условию задачи равен $B_T(\text{H}_2) = 1,0 - 0,15 - 0,05 = 0,8$ или 80 % от затрат электричества. Тогда объем водорода, выделившийся за 1 ч хромирования, будет равен:

$$V_0(\text{H}_2) = \varepsilon(\text{H}_2) \cdot Q \cdot B_T(\text{H}_2); \quad V_0(\text{H}_2) = 0,423 \cdot 2683,5 \cdot 0,8 = 908,1 (\text{л}).$$

8) Расход хромового ангидрида CrO_3 на электролиз в течение 1 ч составит:

$$m_1(\text{CrO}_3) = Q \cdot \varepsilon(\text{CrO}_3) \cdot B_T(\text{Cr}), \text{ причем, } \varepsilon(\text{CrO}_3) = \frac{M(\text{CrO}_3)}{N_e \cdot F} \text{ и } \varepsilon(\text{CrO}_3) = \frac{100,0}{6 \cdot 26,8} = 0,622 (\text{г/А} \cdot \text{ч}) \text{ и тогда}$$

$$m_1(\text{CrO}_3) = 2683,5 \cdot 0,622 \cdot 0,15 = 250,4 (\text{г}).$$

9) Расход хромового ангидрида в течение 1 ч электролиза на потери электролита вычислим как долю от часовой производительности ванны: $m_2(\text{CrO}_3) = C_n \cdot S_N \cdot m_1(\text{CrO}_3)$; и

$$m_2(\text{CrO}_3) = 0,1 \cdot 9,28 \cdot 250,4 = 232,4 (\text{г}).$$

10) Общий расход оксида хрома (VI) за 1 ч работы гальванической ванны будет равен:

$$m(\text{CrO}_3) = m_1(\text{CrO}_3) + m_2(\text{CrO}_3); \quad m(\text{CrO}_3) = 250,4 + 232,4 = 482,8 (\text{г}).$$

11) Удельный расход оксида хрома (VI) на 1 м² покрытия поверхности деталей:

$$m^1(\text{CrO}_3) = \frac{m(\text{CrO}_3)}{S_N}; \quad \text{и} \quad m^1(\text{CrO}_3) = \frac{482,8}{9,28} = 52,0 \text{ (г/м}^2\text{)}.$$

12) Удельный расход электроэнергии на 1 м² хромового покрытия $W_S = D_k \cdot U \cdot \tau_x$; следовательно,
 $W_S = 5(\text{кА/м}^2) \cdot 12(\text{В}) \cdot (3,47/60)(\text{ч}) = 3,47 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^2$.

Ответ: $N = 11,6$; $S_N = 9,28 \text{ м}^2$; $V_0(\text{H}_2) = 908,1 \text{ л}$; $m_1(\text{CrO}_3) = 250,4 \text{ г/ч}$; $m^1(\text{CrO}_3) = 52,0 \text{ г/м}^2$;
 $W_S = 3,47 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^2$.

5. Композиционное электролитическое покрытие (КЭП) Ni – Al₂O₃ получают при никелировании из сульфатного кислотного электролита NiSO₄ с диспергированными частицами корунда ($\rho(\text{Ni}) = 8,9 \text{ г/см}^3$; $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,65 \text{ г/см}^3$). КЭП содержит 5 % по массе включений Al₂O₃. Осаждение производилось при средней плотности катодного тока 4,0 А/дм². Рассчитайте время, необходимое для нанесения КЭП толщиной 3,0 мкм, если катодный выход никеля составляет 96 %. Электрохимический эквивалент никеля $\epsilon(\text{Ni})$ равен 1,095 г/(А·ч).

Решение. Для расчета плотности полученного композиционного покрытия примем, согласно условию задачи, что оно представляет собой механическую смесь металлического никеля и частиц корунда в плотной, беспористой упаковке. Тогда $\rho(\text{КЭП}) = \frac{100}{(\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) + \omega(\text{Ni})/\rho(\text{Ni}))}$ при $\omega(\text{Ni}) = 100 - \omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Тогда

$$\rho(\text{КЭП}) = \frac{100}{(5/3,65 + (100-5)/8,9)} = 8,32 \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

При расчете необходимого времени на покрытие катода КЭП-ом заметим, что частицы корунда внедряются в покрытие механически, а значит, можно пренебречь незначительными затратами электричества на их доставку к поверхности катода. Тогда время электролиза будет определяться только процессом никелирования, т. е.

$$\tau(\text{КЭП}) = \frac{\delta \cdot \rho(\text{КЭП}) \cdot (1 - \frac{\omega(\text{Ni})}{100})}{D_k \cdot \epsilon(\text{Ni}) \cdot B_T(\text{Ni})}; \quad \text{и} \quad \tau(\text{КЭП}) = \frac{(3 \cdot 10^{-4})(\text{см}) \cdot 8,32(\text{г/см}^3) \cdot 0,95}{(4 \cdot 10^{-2})(\text{А/см}^2) \cdot 1,095(\text{г/А} \cdot \text{ч}) \cdot 0,96} = 0,0588 \text{ ч} = 3,53 \text{ мин}.$$

Ответ: композиционное покрытие толщиной 3 мкм наносится электролитическим способом в течение 3,53 минут или 3 мин 32 с.

6. Процесс бронзирования деталей осуществляется в цианид-станнатном электролите, содержащем растворы солей Na[Cu(CN)₂] и Na₂SnO₃. Бронзовое покрытие толщиной 15 мкм содержит 15 % олова и 85 % меди. Режим электролиза следующий: катодная плотность тока 3,0 А/дм²; выход по току катодного сплава – бронзы 68 %, плотность осадка бронзы 8,89 г/см³. Определите время получения сплава бронзы.

Решение. 1). Чтобы вычислить электрохимические эквиваленты компонентов сплава необходимо написать уравнения катодных процессов:



Теперь рассчитаем электрохимические эквиваленты меди и олова по известной формуле $\epsilon(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{N_e \cdot F}$:

$$\epsilon(\text{Cu}) = \frac{63,55}{1 \cdot 26,8} = 2,371 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right); \quad \epsilon(\text{Sn}) = \frac{118,69}{4 \cdot 26,8} = 1,107 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right).$$

2) Для определения удельного расхода электричества на получение 1 г сплава используем формулу для расчета удельного расхода электричества на получение 1 г каждого металла и их массовые доли в сплаве, т. е.

$$q(\text{Me}) = \frac{1}{\epsilon(\text{Me})}, \text{ а } q(\text{Cu} - \text{Sn}) = q(\text{Cu}) \cdot \omega(\text{Cu}) + q(\text{Sn}) \cdot \omega(\text{Sn}). \text{ Тогда } q(\text{Cu}) = 1/2,371 = 0,428 \text{ (А} \cdot \text{ч)};$$

$$q(\text{Sn}) = 1/1,107 = 0,903 \text{ (А} \cdot \text{ч)}; \quad q(\text{Cu} - \text{Sn}) = 0,428 \cdot 0,85 + 0,903 \cdot 0,15 = 0,499 \text{ (А} \cdot \text{ч)}.$$

3) Соответственно, электрохимический эквивалент полученного сплава определится как

$$\epsilon(\text{Cu} - \text{Sn}) = 1/q(\text{Cu} - \text{Sn}) \text{ и } \epsilon(\text{Cu} - \text{Sn}) = 1/0,499 = 2,004 \text{ (г/А} \cdot \text{ч)}.$$

4) По аналогии с предыдущими задачами, время электролиза с учетом его режима рассчитаем по формуле

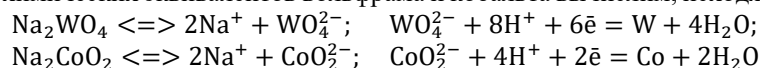
$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho(\text{Cu} - \text{Sn})}{D_k \cdot \epsilon(\text{Cu} - \text{Sn}) \cdot B_T(\text{Cu} - \text{Sn})}, \text{ и } \tau = \frac{(15 \cdot 10^{-4})(\text{см}) \cdot 8,89(\text{г/см}^3)}{(3 \cdot 10^{-2})(\text{А/см}^2) \cdot 2,004(\text{г/А} \cdot \text{ч}) \cdot 0,68} = 0,326 \text{ (ч)} = 19,57 \text{ мин} = 19 \text{ мин } 34 \text{ с}.$$

Ответ: за 19 мин 34 с на катоде осаждается покрытие из сплава бронзы требуемой толщины.

7. В лабораторном электролизере с токовой нагрузкой 1,9 А из аммиачно-щелочного электролита, содержащего Na₂WO₄, Na₂CoO₂ и некоторые добавки, за 1 ч 11 мин получено на детали покрытие вольфрамово-кобальтового сплава массой 2,13 г. Полученное покрытие состоит из 34 % вольфрама и 66 % кобальта. Рассчитайте выход по току сплава и его компонентов.

Решение. 1) Из предыдущей задачи мы узнали, как рассчитать удельный расход электроэнергии на получение единицы массы сплава: $q(\text{Co} - \text{W}) = q(\text{W}) \cdot \omega(\text{W}) + q(\text{Co}) \cdot \omega(\text{Co}) = \omega(\text{W})/\epsilon(\text{W}) + \omega(\text{Co})/\epsilon(\text{Co})$.

Значения электрохимических эквивалентов вольфрама и кобальта вычислим, исходя из уравнений катодных процессов:



$$\text{Тогда} \quad \epsilon(\text{W}) = \frac{183,85}{6 \cdot 26,8} = 1,143 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right); \quad \epsilon(\text{Co}) = \frac{58,93}{2 \cdot 26,8} = 1,099 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right).$$

Теперь рассчитаем удельный расход электроэнергии на получение 1 г катодного сплава:

$$q(\text{Co} - \text{W}) = \frac{0,34}{1,143} + \frac{0,66}{1,099} = 0,808 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{г}}\right).$$

2) Из полученных данных найдем электрохимический эквивалент сплава $\epsilon(\text{Co} - \text{W}) = 1/q(\text{Co} - \text{W})$;
 $\epsilon(\text{Co} - \text{W}) = 1/0,808 = 1,113 \text{ (г/А} \cdot \text{ч)}.$

3) Теоретическую массу сплава, которую можно было бы получить за время электролиза, находим по формуле
 $m(\text{Co} - \text{W})_{\text{теор.}} = I \cdot \tau \cdot \epsilon(\text{Co} - \text{W}); \quad m(\text{Co} - \text{W})_{\text{теор.}} = 1,90 \cdot \frac{71}{60} \cdot 1,113 = 2,505 \text{ (г)}.$

Тогда выход по току для сплава будет равен $B_T(\text{Co} - \text{W}) = \frac{m(\text{Co-W})_{\text{факт.}}}{m(\text{Co-W})_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$;

$$B_T(\text{Co} - \text{W}) = \frac{2,13}{2,505} \cdot 100\% = 85,0\%.$$

Выход по току для вольфрама $B_T(\text{W}) = \frac{\varepsilon(\text{Co-W}) \cdot \omega(\text{W}) \cdot B_T(\text{Co-W})}{\varepsilon(\text{W})}$, тогда $B_T(\text{W}) = \frac{1,113 \cdot 0,34 \cdot 85,0}{1,143} = 28,2\%$.

Выход по току для кобальта $B_T(\text{Co}) = B_T(\text{Co} - \text{W}) - B_T(\text{W})$; $B_T(\text{Co}) = 85,0 - 28,2 = 56,8\%$.

Ответ: электролиз обеспечивает выход по току сплава 85 % и выход по току компонентов сплава вольфрама и кобальта, соответственно, 28,2 % и 56,8 %.

8. При анодном окислении медной детали в щелочном растворе током силой 1,24 А за 20 мин процесса выделилось 5,2 мл кислорода (объем приведен к нормальным условиям). В ходе окисливания масса детали увеличилась на 31,2 мг. Рассчитайте доли анодного тока, затраченные на: а) образование оксидной пленки CuO ; б) на анодное растворение меди в электролите; в) на выделение кислорода. Анодные реакции при окислении следующие: а) $\text{Cu} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Cu} + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- = [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$; в) $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Общее количество электричества, затраченное на окисление детали определится по закону Ома $Q = I \cdot \tau$, $Q = 1,24 \cdot \left(\frac{20}{60}\right) = 0,413 \text{ (А} \cdot \text{ч)}$. При этом, количество энергии, затраченное на окисление гидроксила до кислорода при $\varepsilon(\text{O}_2) = \frac{22,7}{4 \cdot 26,8} = 0,212 \left(\frac{\text{л}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right)$ равно $Q(\text{O}_2) = \frac{V_0(\text{O}_2)}{\varepsilon(\text{O}_2)}$; и тогда $Q(\text{O}_2) = \frac{(5,2 \cdot 10^{-3})(\text{л})}{0,212 \left(\frac{\text{л}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right)} = 0,0245 \text{ А} \cdot \text{ч}$.

Изменение массы окисляемой детали обусловлено параллельным протеканием двух процессов:

а) образованием оксидной пленки по реакции $\text{Cu} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CuO}$, при котором на каждый затраченный 1 А·ч электричества масса анода увеличивается пропорционально электрохимическому эквиваленту кислорода O^{2-} :

$$\varepsilon(\text{O}^{2-}) = \frac{M(\text{CuO}) - M(\text{Cu})}{N_e \cdot F}; \quad \varepsilon(\text{O}^{2-}) = \frac{79,55 - 63,55}{2 \cdot 26,8} = 0,299 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right);$$

б) анодным растворением меди, которому сопутствует убыль массы детали, равная электрохимическому эквиваленту меди $\varepsilon(\text{Cu}) = \frac{63,55}{2 \cdot 26,8} = 1,186 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right)$.

Для нахождения количества электричества Q_1 , пошедшего на образование оксидной пленки и количества электричества Q_2 , затраченного на растворение меди, составим систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} Q_1 \cdot \varepsilon(\text{O}^{2-}) - Q_2 \cdot \varepsilon(\text{Cu}) = \Delta m & \text{тогда} \\ Q_1 + Q_2 = Q - Q(\text{O}_2) \end{cases} \begin{cases} Q_1 \cdot 0,299 - Q_2 \cdot 1,186 = 31,2 \cdot 10^{-3} \\ Q_1 + Q_2 = 0,413 - 0,0245 = 0,3885 \end{cases}$$

Решив эту систему уравнений, найдем $Q_1 = 0,331 \text{ (А} \cdot \text{ч)}$; $Q_2 = 0,0571 \text{ (А} \cdot \text{ч)}$.

Теперь нетрудно рассчитать распределение анодного тока:

а) на выделение кислорода $B_T(\text{O}_2) = \frac{Q(\text{O}_2)}{Q} \cdot 100\%$; $B_T(\text{O}_2) = \frac{0,0245}{0,413} \cdot 100\% = 5,95\%$;

б) на образование оксидной пленки $B_T(\text{CuO}) = \frac{Q_1}{Q} \cdot 100\%$; $B_T(\text{CuO}) = \frac{0,331}{0,413} \cdot 100\% = 80,1\%$;

в) на растворение меди $B_T(\text{Cu}) = \frac{Q_2}{Q} \cdot 100\%$; $B_T(\text{Cu}) = \frac{0,0571}{0,413} \cdot 100\% = 13,8\%$.

Ответ: на выделение кислорода затрачено 5,95 % анодного тока, на образование оксидной пленки – 80,1 %, на растворение меди – 13,8 %.

9. В электролитической ячейке с соотношением расстояний от анода до дальнего и ближнего катодов $K = l_d/l_b = 5$, использованной для определения рассеивающей способности медно-цианистого электролита (без перемешивания) по методу Херинга и Блюма, перераспределение токов на ближний и дальний катоды I_b/I_d составило 4,18 (при плотности тока на ближнем катоде $D_b = 0,403 \text{ А/дм}^2$). При этом выход по току на ближнем катоде $B_T(б) = 61,4\%$, на дальнем – $B_T(д) = 80,2\%$. Электродный потенциал на ближнем катоде $\phi_b = -1,547 \text{ В}$ (по н.в.э.), потенциал дальнего катода $\phi_d = -1,397 \text{ В}$, падение напряжения в электролите до дальнего катода $\Delta U_d = 0,860 \text{ В}$. Рассчитайте рассеивающую способность (РС) электролита по двум вариантам, пользуясь: а) перераспределением металла на разно удаленные катоды; б) «потенциальными» характеристиками электродов.

Решение. Для расчета по варианту а) пользуемся заданными соотношениями: $(\text{РС})_1 = \frac{K - \frac{I_b \cdot B_T(б)}{I_d \cdot B_T(д)}}{K}$, тогда

$$(\text{РС})_1 = \frac{5 - 4,18 \cdot \left(\frac{61,4}{80,2}\right)}{5} \cdot 100\% = 36\%.$$

Для расчета по варианту б) применяем расчетную формулу $\text{РС}_2 = 100 \left[1 - \frac{B_T(б)}{B_T(д)} \cdot \left(1 - \frac{(\phi_d - \phi_b)}{\Delta U_d} \right) \right]$,

$$(\text{РС})_2 = 100 \left[1 - \frac{61,4}{80,2} \cdot \left(1 - \frac{(-1,397 + 1,547)}{0,860} \right) \right] = 36,7\%.$$

Ответ: РС электролита по методу распределения металла составила 36 %, а по методу «потенциальных» характеристик электродов – 36,7 %.

10. При электрополировании стальной детали в смешанном растворе ортофосфорной и серной кислот и хромового ангидрида CrO_3 выделилось 14,1 мл кислорода (объем приведен к нормальным условиям). Сила тока в процессе 1,30 А, анодная плотность тока $D_a = 40 \text{ А/дм}^2$, продолжительность процесса 6 мин. Определите, какая доля анодного тока израсходована на процесс электрохимического растворения стали, если на анодно полируемой детали протекают только два процесса – растворение металла и выделение кислорода. Рассчитайте также глубину съема металла за время процесса, пренебрегая углеродистой составляющей стали, если железо в этих условиях

окидается и переходит в раствор в виде ионов Fe^{3+} . Плотность металлического железа $\rho(\text{Fe}) = 7,8 \text{ г/см}^3$; электрохимический эквивалент железа $\epsilon(\text{Fe}) = 0,695 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$; электрохимический эквивалент кислорода $\epsilon(\text{O}_2) = 0,212 \text{ л/А} \cdot \text{ч}$.

Решение. 1) Общее количество электричества, использованного при электролитическом полировании, составило

$$Q = I \cdot \tau; \quad Q = 1,30 \cdot 6/60 = 0,13 \text{ (А} \cdot \text{ч)}.$$

2) Количество электричества, затраченное на выделение кислорода, составило $Q(\text{O}_2) = \frac{V_0(\text{O}_2)}{\epsilon(\text{O}_2)}$;

$$Q(\text{O}_2) = \frac{14,1 \cdot 10^{-3}}{0,212} = 0,0665 \text{ (А} \cdot \text{ч)}.$$

3) Долю анодного тока, затраченную на растворение железа, можно вычислить через затраты электроэнергии:

$$B_{\text{т}}(\text{Fe}) = \frac{Q - Q(\text{O}_2)}{Q} \cdot 100 \%; \quad B_{\text{т}}(\text{Fe}) = \frac{0,13 - 0,0665}{0,13} \cdot 100 \% = 48,8 \%.$$

3) Глубина съема металла при электрополировке определяется плотностью анодного тока и временем электролиза:

$$\delta = \frac{D_a \cdot \tau \cdot \epsilon(\text{Fe}) \cdot B_{\text{т}}(\text{Fe})}{\rho(\text{Fe})}; \quad \delta = \frac{(40 \cdot 10^{-2}) (\text{А/см}^2) \cdot (6/60) (\text{ч}) \cdot 0,695 (\text{г/А} \cdot \text{ч}) \cdot (48,8/100)}{7,8 (\text{г/см}^3)} \cdot 10^{-4} = 17,4 \text{ мкм}.$$

Ответ: на растворение железного покрытия затрачено 48,8 % электроэнергии; металл снят с поверхности на глубину 17,4 мкм.

6.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ПО ГЛАВЕ VI

1. Определите силу тока, пропущенного через расплавленный едкий натр в течение 3 ч 30 мин, чтобы при выходе по току 40 % было получено 22 г металлического натрия. (Ответ: $I = 18,29 \text{ А}$)
2. Вычислите катодную плотность тока и время, необходимое для электролитического покрытия стальной пластинки размером $10 \text{ см} \times 20 \text{ см}$ с одной стороны слоем хрома толщиной $0,025 \text{ мм}$ при силе тока $0,18 \text{ А}$. Плотность хрома $6,92 \text{ г/см}^3$. (Ответ: $i_k = 0,09 \text{ А/дм}^2$; $\tau = 29 \text{ ч } 43 \text{ мин } 20 \text{ с}$)
3. Для полного выделения цинка из $1,125 \text{ г}$ цинковой руды после соответствующей обработки потребовалось $9,5 \text{ мин}$ при силе тока $1,1 \text{ А}$. Определите массовую долю оксида цинка в руде. (Ответ: $\omega(\text{ZnO}) = 23,53 \%$)
4. Определите плотность тока и время, необходимое для покрытия слоем никеля толщиной $0,2 \text{ мм}$ металлической пластинки общей поверхностью 100 см^2 при силе тока 3 А . Плотность никеля $8,9 \text{ г/см}^3$; 10% тока теряется в аппаратуре. (Ответ: $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$; $\tau = 6 \text{ ч } 1 \text{ мин } 10 \text{ с}$)
5. Определите толщину отложившегося при электролизе на железной проволоке слоя олова (плотность олова $7,3 \text{ г/см}^3$), если длина проволоки 2 м , а диаметр её $0,004 \text{ см}$. Ток силой $2,5 \text{ А}$ в течение 30 мин пропускали через раствор SnCl_2 . Выход по току олова – 93% . (Ответ: $\delta(\text{Sn}) = 0,14 \text{ см}$ или 140 мкм)
6. Электролитическое цинкование деталей осуществлялось в течение 22 мин в цианистом электролите при плотности катодного тока $D_k = 3,0 \text{ А/дм}^2$ со средним выходом по току для цинка, равным 85% . Рассчитайте массу цинка, осажденного на детали с поверхностью $2,7 \text{ дм}^2$ за время процесса, и толщину цинкового покрытия. (Ответ: $m(\text{Zn}) = 0,255 \text{ г}$; $\delta(\text{Zn}) = 1,32 \text{ см}$)
7. При электролитическом кадмировании детали с поверхностью $1,4 \text{ дм}^2$ за 32 мин процесса получено кадмиевое покрытие толщиной 18 мкм . При этом на катоде выделилось $37,8 \text{ мл}$ водорода, объем которого приведен к нормальным условиям. Рассчитайте выход по току кадмия и силу тока в электролизере. (Ответ: $B_r(\text{Cd}) = 92,1 \%$; $I = 0,212 \text{ А}$)
8. Осаждение медного покрытия на стали проводили из двух электролитов: а) из медно-цианидного при плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$ и выходе по току меди 75% ; б) из сернокислотного при плотности тока $5,0 \text{ А/дм}^2$ и выходе по току меди 99% . Рассчитайте продолжительность процессов электролитического осаждения слоя меди толщиной 25 мкм из обоих электролитов и оцените, какой процесс эффективнее. (Ответ: $\tau_1 = 50 \text{ мин } 9 \text{ с}$; $\tau_2 = 22 \text{ мин } 48 \text{ с}$. Сернокислотный электролит эффективнее)
9. Процесс пористого хромирования проводили из сернокислотного раствора хромового ангидрида на хромовых электродах при следующем реверсном режиме: плотность тока катодного периода $D_k = 70 \text{ А/дм}^2$; его продолжительность 200 мин ; средний выход по току хрома 16% ; плотность тока анодного периода 40 А/дм^2 ; продолжительность – 5 мин с выходом по току в анодном периоде 100% в расчете на изменение степени окисления хрома до шести. Рассчитайте массу и толщину (без учета пор) хромового пористого покрытия на 1 м^2 поверхности катода. (Ответ: $m(\text{Cr}) = 1099,4 \text{ г}$; $\delta(\text{Cr}) = 152,9 \text{ мкм}$)
10. После $1 \text{ ч } 10 \text{ мин}$ катодного осаждения свинца из борфтористоводородного электролита, содержащего $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, при плотности тока $3,0 \text{ А/дм}^2$ на детали с поверхностью $1,2 \text{ дм}^2$ осадилось $14,7 \text{ г}$ свинца. Рассчитайте: а) выход металла по току; б) объем выделившегося водорода при н. у.; в) среднюю толщину свинцового покрытия. (Ответ: $B_r(\text{Pb}) = 90,5 \%$; $\delta(\text{Pb}) = 108 \text{ см}$; $V_0(\text{H}_2) = 0,17 \text{ л}$)
11. Нанесение на детали слоя золота толщиной 3 мкм производится в цианистом электролите на основе $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ при катодной плотности тока $0,3 \text{ А/дм}^2$ с выходом по току золота 70% . Рассчитайте продолжительность процесса золочения и удельный расход золота на 1 дм^2 покрытия (без учета потерь). (Ответ: $\tau = 15 \text{ мин } 48 \text{ с}$; $\Delta m(\text{Au}) = 0,58 \text{ г/дм}^2$)
12. Отделение гальванического цинкования, в котором 5 стационарных ванн с сернокислотным электролитом работают 18 ч в сутки при 5-дневной рабочей неделе. В каждую ванну одновременно заводится 6 катодных подвесок, на каждой подвеске помещаются детали с общей цинкуемой поверхностью 20 дм^2 . Необходимая толщина цинкового покрытия 15 мкм , катодная плотность тока $2,0 \text{ А/дм}^2$, выход по току цинка 98% . Обратимый брак составляет 1% от общей продукции. Время на загрузку и выгрузку из ванны подвесок с деталями $1,6 \text{ мин}$, время на подготовительно-заключительные операции 40 мин в сутки. Общие годовые потери времени на простой ванн 3% . Рассчитайте годовую производительность гальванического отделения цинкования. (Ответ: $C_n = 5\,024\,520 \text{ дет/год}$)
13. Производительность отделения никелирования по мелким деталям составляет 42 т/год . Для никелирования используются колокольные ванны с токовой нагрузкой 80 А , рассчитанные на одновременную загрузку 10 кг деталей. Средняя удельная поверхность деталей $16,3 \text{ дм}^2/\text{кг}$. Отделение работает 5 дней в неделю по 18 ч в сутки. Простой оборудования в ремонте составляет $4,5 \%$ от номинального годового времени его работы. Время на загрузку и выгрузку деталей в колоколах 5 мин , подготовительно-заключительное время – $0,5 \text{ ч}$ в сутки. Необходимая толщина никелевого покрытия 15 мкм . Выход по току для стационарных ванн в данном электролите 96% . Покрываемая поверхность катодных контактов составляет около 3% от поверхности деталей. Определите, сколько колокольных ванн необходимо установить в отделении и какой должна быть степень загрузки каждой ванны в сутки. (Ответ: $N = 7$ ванн; $C_n = 28,54 \text{ кг/сут на } 1 \text{ ванну}$)

14) При электролизе из станнатно-цианидного электролита, содержащего Na_2SnO_3 , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, NaCN и NaOH , на детали осадилось 0,570 г оловянно-цинкового сплава (71 % Sn и 29 % Zn). Определите выход по току сплава при силе тока 1,3 А и времени электролиза 31 мин. (Ответ: $B_T(\text{Sn} - \text{Zn}) = 74,6 \%$)

15) При анодном оксидировании алюминиевой детали плотностью тока $1,2 \text{ А/дм}^2$ за 30 мин процесса получена оксидная пленка Al_2O_3 толщиной 6 мкм с пористостью около 14 %. Плотность Al_2O_3 (беспористого) $3,8 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте выход по току при оксидировании. (Ответ: $B_T(\text{Al}_2\text{O}_3) = 58 \%$)

16) За 18 мин анодного оксидирования медного изделия в щелочном электролите при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ сформирована оксидная пленка CuO средней толщины 5,5 мкм. Рассчитайте выход по току полученной пленки, если её плотность составляет $6,4 \text{ г/см}^3$. (Ответ: $B_T(\text{CuO}) = 79,07 \%$)

17) В ходе электрохимического оксидирования алюминиевой детали током силой 1,80 А за 28 мин выделилось 12,3 мл кислорода (при н. у.). При этом масса детали увеличилась на 61,3 мг. Рассчитайте доли анодного тока, затраченные на: а) образование оксидной пленки; б) растворение алюминия; в) выделение кислорода. (Ответ: $B_T(\text{Al}_2\text{O}_3) = 53,7 \%$; $B_T(\text{Al}) = 45,6 \%$; $B_T(\text{O}_2) = 0,7 \%$)

18) Никелированные детали с покрытием толщиной 20 мкм подвергаются электролитическому полированию в смешанном электролите из ортофосфорной и серной кислот с добавкой лимонной кислоты. Плотность анодного тока 40 А/дм^2 , продолжительность процесса 30 с. Рассчитайте среднюю толщину снятого никелевого покрытия, если анодный выход по току для растворенного никеля равен 38 %.

(Ответ: $\delta(\text{Ni}) = 1,557 \text{ мкм}$)

19) Анодное электрохимическое обезжиривание стальных деталей проводится при плотности тока 5 А/дм^2 , продолжительности процесса 10 мин и среднем напряжении на ванне 8,0 В. Рассчитайте: а) удельный расход электроэнергии на 1 м^2 обезжириваемой поверхности; б) объем гремучей смеси (при н.у.), образующейся за 1 мин в ванне с токовой нагрузкой 600 А и выходом по току 100 %.

(Ответ: $W_{\text{уд}} = 0,68 \frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{м}^2}$; $V_0(2\text{H}_2 + \text{O}_2) = 6,35 \text{ л}$)

20) При определении рассеивающей способности (РС) сернокислотного хромового электролита по методу Херинга и Блюма была использована электролитическая ячейка с соотношением расстояний от анода до дальнего и ближнего катодов $K = l_d/l_b = 5$. Во время опыта на дальнем катоде выделилось 0,179 г хрома, на ближнем – 1,027 г хрома. Определите рассеивающую способность электролита хромирования.

(Ответ: $\text{РС}_m(\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 77 \%$)

6.5. ЗАДАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА ПО ГЛАВЕ VI

6.5.1. Лабораторная работа № 7.

Тема: Исследование механизма катодного процесса в электролитах хромирования, железнения и получения сплавов железо-хром методом снятия поляризационных кривых.

1. Цель работы:

1) исследовать катодный процесс в электролитах железнения, хромирования и сплавообразования железо-хром путем построения поляризационных кривых зависимости потенциала катода от плотности тока;

2) на основании анализа полученных поляризационных кривых высказать предположения о лимитирующей стадии электрохимического процесса.

2. Теоретическое обоснование. Прохождение электрического тока через электрохимическую систему (ЭХС) связано не только с соответствующими химическими превращениями, но и с изменением её электрических характеристик (ЭДС и электродных потенциалов) по сравнению с равновесными. При этом, если ЭХС является электролизёром, то напряжение, подаваемое на неё, должно быть больше обратимой ЭДС:

$$U_{ЭВ} > \mathcal{E}_{равн}.$$

Причин изменения напряжения на ЭХС две:

а) омические потери напряжения при прохождении тока через электролит и по проводникам $U_{ом} = (r_1 + r_2)I$, где r_1 – сопротивление проводников 1-го рода, r_2 – сопротивление проводника 2-го рода (электролита);

б) поляризация электродов, вызванная особенностями разряда ионов и атомов под действием тока разной силы и плотности $U_{пол}$.

В результате значение подаваемого напряжения в ЭХС выразится уравнением: $U_{ЭВ} = \mathcal{E}_{равн} + U_{ом} + U_{пол}$. Рациональная организация электрохимического процесса, при которой электролизёр потребляет минимальное количество энергии, возможна в том случае, если хорошо изучена природа возникновения поляризации электродов и сопротивления электролита.

Разность между потенциалом электрода под током φ_I и его равновесным потенциалом $\varphi_{равн}$ называется **электродной поляризацией $\Delta\varphi$** , независимо от причины, вызывающей это смещение: $\Delta\varphi = |\varphi_I - \varphi_{равн}|$. Так как при наложении катодного тока потенциал смещается в отрицательную сторону, а при наложении анодного – в положительную, то **катодная электродная поляризация всегда отрицательная $\Delta\varphi_k = \varphi_I - \varphi_{равн} < 0$ а анодная – всегда положительная $\Delta\varphi_a = \varphi_I - \varphi_{равн} > 0$** .

Общий расход напряжения на поляризацию электродов составляет $U_{пол} = \Delta\varphi_a + |\Delta\varphi_k|$.

Потенциал электрода φ_I и электродная поляризация $\Delta\varphi$ являются, прежде всего, функциями силы тока и при его отсутствии равны, соответственно, равновесному потенциалу и нулю: если $I = 0$, то $\varphi_I = \varphi_{равн}$, а $\Delta\varphi_a = \Delta\varphi_k = 0$.

В основе зависимостей $\varphi_I - I$ и $\Delta\varphi - i$ лежат кинетические закономерности, характерные для конкретной электродной реакции. Изучение особенностей кривых «потенциал – ток» или «изменение потенциала – плотность тока» (их называют **поляризационными кривыми**) необходимо для понимания природы электродных реакций. Если возникновение электродной поляризации связано непосредственно с той стадией ЭХП, которая определяет скорость всего процесса, т. е. с **лимитирующей стадией**, то такой вид поляризации называют **перенапряжением**, η (этта). Установление природы лимитирующей стадии является одной из главных задач электрохимической кинетики.

В зависимости от природы замедленной стадии можно говорить о различных видах перенапряжения:

1). Поляризацию, обусловленную торможением на стадиях транспортировки участников процесса и (или) химического превращения вещества (реакции, предшествующей (гидролиз, например) или следующей (например, рекомбинация $H + H = H_2$) за актом разряда), называют **концентрационной поляризацией (концентрационным перенапряжением)**. Концентрационное перенапряжение пропорционально разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое a_s и в объеме раствора a_V :

$$\Delta\varphi_{конц} = \eta_{конц} = \frac{RT}{N_e F} \ln \frac{a_s}{a_V} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_V}. \quad (1)$$

С увеличением плотности тока растёт и величина концентрационного перенапряжения, на что указывает соотношение: $\eta_{конц} = \frac{RT}{N_e F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{пр}} \right)$, где $i_{пр}$ – максимально возможная (предельная) плотность тока для данного электрода при заданных условиях. Предельная плотность тока зависит от скорости диффузии (D), определяемой по закону Фика, и толщины диффузионного слоя электролита (δ) в при электродном пространстве:

$$i_{пр} = N_e F D \frac{c_V}{\delta}. \quad (2)$$

Внутреннее сопротивление электролизёра можно снизить применением электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами.

Концентрационную химическую поляризацию снижают увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагентов, перемешиванием электролита, уменьшением тока, применением вращающихся электродов и электродов-катализаторов.

2). Электродную поляризацию, обусловленную замедленному протеканию стадии перехода электронов через границу раздела электрод/электролит называют **электрохимическим перенапряжением** (теория замедленного

разряда А. Фрумкина) – $\eta_{\text{эx}}$. Замедленность электрохимической стадии объясняется существенной перестройкой структуры поверхности в ходе реакции. Связь между электрохимическим перенапряжением $\eta_{\text{эx}}$ и плотностью тока выражается **уравнением Тафеля**, полученным эмпирически:

$$\Delta\varphi_{\text{эx}} = \eta_{\text{эx}} = a + b \lg i, \quad (3)$$

где a – константа, зависящая от материала электрода, состава раствора и температуры; b – константа, зависящая от природы и механизма токообразующей реакции на электроде и температуры.

Электрохимическая поляризация уменьшается с увеличением температуры и концентрации и не зависит от перемешивания раствора. Перенапряжение может быть уменьшено снижением плотности тока (увеличением поверхности электрода) или применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из Pt, Pd и металлов группы железа.

3). Поляризацию, связанную с замедленностью стадии построения или разрушения кристаллической решетки, а также замедленностью перехода от одной (менее устойчивой) модификации твердого вещества к другой (более устойчивой) называют **фазовым перенапряжением**. Для газовых систем фазовое перенапряжение связано с адсорбцией атомов поверхностью электрода и последующей десорбцией рекомбинированных молекул газа. Например: $\text{O}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}} \rightleftharpoons \text{O}_2$.

Электрохимическое и фазовое перенапряжение иногда объединяют под общим названием «**активационная поляризация**».

В иных случаях, в результате изменения характера электродного процесса возможно появление побочных параллельных реакций, протекающих с большей скоростью, чем основная электрохимическая реакция. Тогда, согласно законам кинетики, скорость всего процесса станет *определяться скоростью промотирующей* (идущей с большей скоростью) *реакции*. В этом случае потенциал электрода будет снижаться по отношению к равновесному значению. Такое явление называют **электродной деполяризацией**.

При конкуренции разряда ионов на электродах в растворах электролитов деполяризация электродов может быть естественным побочным процессом или искусственно спровоцированным.

3. **Материалы, оборудование, реактивы:**

- а) стеклянные кристаллизационные сосуды объемом 100 мл для обезжиривания и промывки катода;
- б) фильтровальная бумага;
- в) лабораторный электролизер в виде электролитической ячейки ЭЯ-2 с тремя электродами – рабочим (изготовлен из стали-3 либо железа-армко, площадью 1 см²), вспомогательным платиновым электродом и электродом сравнения – хлорид-серебряным (рис. 6.5.1);
- г) потенциостат П-5848 и цифровой вольтметр с высоким удельным сопротивлением (рис. 6.5.2);
- д) электрическая плитка для подогрева электролитов обезжиривания и травления;
- е) термометр ртутный лабораторный;
- ж) держатель для электрода (пинцет медицинский);
- з) штанген-циркуль или линейка;
- и) реактивы:
 - готовые растворы электролитов железнения (№ 1), хромирования (№ 2) и сплавообразования (№ 3);
 - готовые растворы электролитов для обезжиривания и травления железного катода;
 - вода дистиллированная (в промывалке) и вода проточная (из-под крана).

Составы электролитов и режимы выполнения работ приведены в таблицах № 6.5.1 и № 6.5.2.

4. **Методика выполнения работы.** Исследование проводится поочередно с электролитами № 1, 2, 3.

Задание 1. *Подготовить оборудование, электролиты и электроды к работе.* Проверить наличие всех необходимых компонентов, приборов и оборудования, их работоспособность. Из электролитической ячейки извлечь рабочий электрод, измерить его параметры и рассчитать площадь поверхности. Электрод обезжирить в горячей ванне для обезжиривания, погрузив его в раствор с помощью пинцета. Извлечь из ванны через 5 мин и промыть под краном струей проточной воды, затем ополоснуть водой дистиллированной, просушить на фильтровальной бумаге и погрузить в ЭЯ-2, наполненную электролитом № 1 объемом 50 мл.

Задание 2. *Провести поляризационные исследования.* Выдержать электрод в растворе без подачи тока в течение 5 мин для установления электродного равновесия. Включить установку и измерить вольтметром значение потенциала при условиях опыта ($\varphi_{\text{стац.}}$). С помощью потенциостата плавно подать на ячейку ток силой 0,02 А и измерить новую величину потенциала электрода (φ_1). Далее измерение потенциалов проводить в потенциостатическом режиме ($\varphi_2, \varphi_3, \dots$) со скоростью развертки силы тока от 0,02 А до 1,0 А/мин. Отключить напряжение. По значениям силы тока рассчитать его плотность и построить график зависимости потенциала рабочего электрода от плотности катодного тока (поляризационную кривую). Кривую поляризации строить в интервале значений потенциала от стационарного до величины, полученной при плотности тока не более 50 А/дм².

Задание 3. *Подготовить электрод и ячейку к новому опыту, провести его.* Вынуть рабочий электрод из ячейки, тщательно промыть его проточной водой, и погрузить в ванну травления (для растворения образовавшегося покрытия) на 10 мин, снова промыть проточной водой и обезжирить в ванне обезжиривания как указано в задании 1). Электролит № 1 слить из ячейки, тщательно её ополоснуть проточной и дистиллированной водой и заполнить электролитом № 2. Погрузить чистый и высушенный электрод в ячейку. Процесс наложения тока и снятия поляризационной кривой провести по описанной схеме в задании 2. Затем отключить напряжение.

Задание 4. *Подготовка и проведение исследования электролита № 3.* Вынуть рабочий электрод и повторить операцию по методике задания 3, подготовив электрод и электролит № 3 к третьему опыту. Провести измерение зависимости потенциала электрода от силы тока в смешанном электролите № 3 по схеме задания 2. После

завершения работы промыть ячейку, рабочий электрод, электролиты слить в склянки, навести порядок на рабочем месте.

Задание 5. По полученным данным в опытах № 1, 2 и 3 построить поляризационные кривые зависимости потенциала катода от состава электролита и плотности катодного тока. Сравнить их между собой и на основании опытов и литературных исследований сделать выводы о предполагаемом характере электродных процессов и их лимитирующих стадиях при хромировании, железнении и сплавообразовании.

Таблица 6.5.1.

Составы электролитов для исследования катодной поляризации

Состав электролита и параметры исследования	Содержание компонентов, г/л		
	Электролит № 1	Электролит № 2	Электролит № 3
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,40	—	0,40
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	0,30	0,30
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,0	10,0	10,0
H_3BO_3	1,0	1,0	1,0
Температура	25 – 30 °C	25 – 30 °C	25 – 30 °C
Исследуемый интервал плотностей тока Дк, А/дм^2	5–100	5–100	5–100

Таблица 6.5.2.

Составы электролитов для обезжиривания и травления электрода, режимы процессов

Операция	Состав электролита, концентрация (г/л)	Температура раствора, °C	Продолжительность операции, мин
Обезжиривание химическое	Na_2CO_3 — 20–30 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 50–55 NaOH — 30–50 Na_2SiO_3 — 10–15	60–80	5–10
Промывка водой	—	50–60	1–2
Травление химическое	H_2SO_4 — 150–200 HCl — 100–150 NaCl — 5–10	18–40	5–10
Промывка водой	—	18–25	3–5



Рис. 6.5.1. Электролитическая 3-х электродная ячейка для поляризационных измерений



Рис. 6.5.2. Схема установки для снятия поляризационных кривых

Задание 6. Для закрепления полученных навыков ответить на следующие вопросы при защите отчета о проделанной работе:

1. Объясните, чем отличается поляризуемость от поляризации, и на какие свойства электролитических покрытий оказывает влияние каждая из этих величин.
2. Раскройте сущность процессов поляризации анода и катода при электролизе из водного электролита и электролита-расплава.
3. Приведите примеры положительного влияния поляризации на выход по току основного продукта электролиза.
4. Объясните, какие факторы и как влияют на поляризуемость электролитов, используемых для получения металлов и сплавов.
5. Расскажите, как по форме поляризационной кривой можно предположить, какая из стадий электрохимического процесса является лимитирующей.

6.5.2. Лабораторная работа № 8.

Тема: Определение рассеивающей и кроющей способности электролита и выхода металла по току.

1. **Цель работы:** определить рассеивающую и кроющую способность электролита, а также выход металла по току из этого электролита, используя приборы и методики Харринга и Блюма, и Хуллса..
2. **Теоретическое обоснование.** Качество и свойства электрохимических покрытий определяются не только структурой, но и равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. Согласно закону Фарадея, толщина δ электрохимических покрытий зависит от плотности тока i , продолжительности τ электролиза и, с учетом выхода по току B_T металла и его электрохимического эквивалента ϵ , может быть вычислена по формуле:
$$\delta = \frac{i\epsilon B_T}{\rho}, \text{ где } \rho - \text{плотность осаждаемого металла.} \quad (1)$$

Вместе с тем, расчет по формуле (1) дает лишь среднюю толщину покрытия. На практике ток распределяется по поверхности электрода неравномерно, поэтому фактическая плотность тока и толщина покрытия на различных участках катода различны: на одних – больше среднего значения, на других – меньше. Это свойство может отрицательно сказаться на защитных способностях покрытия, поскольку на отдельных участках его толщина может быть меньше минимально допустимой.

На самом деле кроме упомянутых выше факторов, распределение тока и металла по поверхности катода зависят также:

- а) от геометрических факторов – размера и формы электродов и ванны; расположения электродов относительно друг друга и стенок ванны;
- б) от электрохимических факторов – электропроводности электролита и характера изменения катодной поляризации и выхода по току металла с изменением плотности тока.

Вот почему в гальванотехнике различают первичное и вторичное распределение тока.

Первичное распределение тока зависит только от соотношения геометрических параметров электролитической ванны и является наименее равномерным. Оно наблюдается при отсутствии зависимости катодной поляризации от плотности тока и одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба.

Вторичное, или действительное, распределение тока отклоняется от первичного, как правило, в сторону большей равномерности. Оно зависит от поляризуемости катода $d\phi/di$, удельной электропроводности раствора κ и геометрических размеров системы.

Способность электролита изменять первичное распределение тока называют **рассеивающей способностью РС электролита**. Обычно этот термин употребляют и для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложного профиля. Поэтому принято различать соответственно **рассеивающую способность по току (РС_т)** и **рассеивающую способность по металлу (РС_м)**.

Современные представления о механизме перераспределения тока в электролитах основываются на **теории полей поляризации**. Рассмотрим коротко её основные положения. При прохождении тока через электролитическую ячейку в ней возникает электрическое поле. Как и любое другое электрическое поле, поле в электролитической ячейке может быть охарактеризовано функцией распределения в нем потенциала, т. е. математическим уравнением, связывающим значение потенциала ϕ электрического поля в данной точке с координатами x и y этой точки: $\phi = f(x, y)$.

В каждой электролитической ванне это уравнение имеет свой конкретный вид. Обычно функцию распределения потенциала в электрическом поле называют просто *потенциалом* данного поля. При отсутствии зависимости поляризации от плотности тока в электролитической ванне реализуется первичное поле, потенциал которого ϕ_1 определяется только соотношением геометрических параметров самой ванны. Появление на электродах поляризации, зависящей от плотности тока, рассматривается как появление *поля поляризации* с потенциалом ϕ_0 . На значение ϕ_0 влияют как геометрические параметры ванны, так и электрохимические характеристики электролита: электропроводность и поляризуемость. Это поле, суммируясь с первичным полем, дает реально существующее на практике *вторичное поле*, потенциал которого ϕ_2 определяется как $\phi_2 = \phi_1 + \phi_0$.

Если поляризуемость стремится к бесконечности, то *поле поляризации* становится *предельным*. Потенциал его равен ϕ_0^∞ . Вторичное поле тогда тоже становится предельным с потенциалом ϕ^∞ .

Рассеивающая способность электролита количественно определяется как отношение потенциала поля поляризации к потенциалу предельного поля поляризации: $РС = (\phi_0/\phi_0^\infty) \cdot 100\%$. (2)

На практике уравнение (2) рассчитывают по первичному и вторичному распределению тока:

$$РС_t = \left(1 - \frac{|b_n - 1|}{|a_n - 1|}\right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $b_n = (i_n/i_{cp})_2$ – вторичное распределение тока; $a_n = (i_n/i_{cp})_1$ – первичное распределение тока.

Заменив $(i_n/i_{cp})_2$ на распределение металла $\Delta m_n/\Delta m_{cp}$ (где Δm_n – увеличение массы покрытия на секции, Δm_{cp} – увеличение массы всего катода), можно определить рассеивающую способность по металлу РС_м.

Равномерность силовых линий в электролите увеличивается, если выход металла по току уменьшается с ростом плотности тока. **Выход металла по току** рассчитывают по формуле $B_T = \frac{100 \cdot \Delta m}{I \tau \epsilon_m}$, (4)

где Δm – привес металла на катоде, г; I – сила тока, А; τ – время осаждения покрытия, с; ϵ_m – электрохимический эквивалент осаждаемого металла.

В данной лабораторной работе *рассеивающая способность электролита* будет определяться двумя методами:

1) по распределению осадка на разных участках катода в ячейке Хулла $(РС)_1 = \frac{K \cdot \frac{I_6 \cdot (B_T(6))}{I_d \cdot (B_T(d))}}{K}$; где $K = l_d/l_6$, (5)
т. е. расстояния от анода до дальнего и ближнего участков катода;

2) по потенциальным характеристикам ближнего и дальнего катодов в установке Херинга и Блюма

$$(РС)_2 = 100 \cdot \left[1 - \left(\frac{B_T(6)}{B_T(d)}\right) \cdot \left(1 - \frac{(\phi_d - \phi_6)}{\Delta U_d}\right)\right]. \quad (6)$$

С рассеивающей способностью связана **кроющая способность электролита**, под которой понимают способность электролита покрывать углубленные участки на поверхности детали. Для каждого электролита существует интервал допустимых значений плотности тока, в котором осаждаются качественные покрытия. Увеличение плотности тока выше максимально допустимой приводит к осаждению некачественных покрытий. Если из-за неравномерного распределения в углублениях детали плотность тока будет меньше минимального значения этого интервала, то покрытие в них осаждаться не будет.

Теоретически кроющую способность электролита K_C (в %) определяют как отношение максимального значения допустимой плотности тока к ее минимальному значению.

Практически кроющую способность электролита находят, осаждая покрытие в рабочей ванне на угловой катод, конструкция которого показана на рис. 6. Плотность тока выбирают такой, чтобы осаждалось качественное покрытие. Время осаждения должно соответствовать образованию покрытия толщиной 2–3 мкм. Затем катод распрямляют и определяют суммарные площади покрытых и непокрытых участков. Отношение суммарной площади покрытых участков (S_n) к общей площади катода (S_k) (в %) характеризует кроющую способность тестируемого электролита:

$$K_C = \frac{S_n}{S_k} \cdot 100\% \quad (7)$$

3. Материалы, оборудование и реактивы:

- стеклянный кристаллизационный сосуд объемом 250 мл для обезжиривания катода;
- фильтровальная бумага;
- лабораторный электролизер в виде термостойкого стакана емкостью 1,0 л, погруженный в водяную баню для его термостатирования;

- г) электроды, изготовленные из стали-3, площадь электродов обусловлена размерами электролизеров и оговорена в соответствующих этапах эксперимента. Для первого этапа стальные электроды должны иметь кроющую поверхность $\sim 1 \text{ см}^2$;
- д) установка для проведения эксперимента по методу Херинга и Блюма (рис. 6.5.3);
- е) электролитическая ячейка Хуллы и установка для её подключения в сеть (рис. 6.5.4–6.5.7);
- ж) угловой катод для определения кроющей способности электролита (рис. 6.5.8);
- з) электрическая плитка для подогрева электролита обезжиривания;
- и) сушильный шкаф;
- к) аналитические весы с разновесами;
- л) термометр ртутный лабораторный;
- м) держатель для электрода (пинцет медицинский);
- н) штанген-циркуль или линейка;
- о) шлифовальная бумага № 0, 1, 2;
- п) реактивы:
 - растворы электролитов цинкования (№ 1) и меднения (№ 2);
 - раствор электролита для обезжиривания катодов;
 - вода дистиллированная (в промывалке) и вода проточная (из-под крана).

Составы электролитов и режимы выполнения работ приведены в таблицах № 6.5.3 и № 6.5.4.

4. *Методика выполнения работы.*

Задание 1. Определить рассеивающую способность электролита по методу Херринга и Блюма.

Работа проводится с использованием электролита № 1, состав которого приведен в Таблице № 6.5.3. Установка для проведения опыта по методу Херинга и Блюма собирается по схеме, представленной на рисунке 6.5.3.

Подготовку стальных электродов-катодов перед цинкованием провести следующим образом: определить ширину и длину электродов K_1 и K_2 , рассчитать их площадь с одной стороны. Затем зачистить электроды наждачной бумагой, обезжирить в электролите для обезжиривания (состав приведен в таблице № 6.5.4), промыть в проточной воде, сполоснуть дистиллированной водой, просушить в сушильном шкафу 1–2 мин, и взвесить на аналитических весах.

Примечание: подготовка электрода считается хорошей, если после обезжиривания вода равномерно, не задерживаясь, стекает с поверхности электрода. Подготовка электродов имеет большое значение для получения качественного осадка.

Ванночку-электролизер промыть водой под краном, ополоснуть дистиллированной водой. Чистые и сухие катоды поместить в пазы, имеющиеся в продольных стенках сосуда-электролизера S. В этом случае расстояние от анода до одного из катодов будет в два раза больше, чем до другого катода. Катоды присоединить проводниками через амперметр к отрицательному полюсу источника тока, а анод – к положительному полюсу. После проверки преподавателем схемы и расчета силы тока включить выпрямитель, подать небольшое напряжение и после этого залить электролит № 1 (недопустимо нахождение электродов в электролитах без тока). Подать на ячейку в электролите необходимый ток (предварительно рассчитать его таким образом, чтобы плотность тока на катодах не превышала $2,0 \text{ А/дм}^2$) и поддерживать его постоянным с помощью реостата R или потенциостата ПМ-5848 в течение одного часа.

По окончании опыта выключить ток, катоды, вынув из ванны, тщательно промыть водой под краном, влагу удалить фильтровальной бумагой, катоды высушить в сушильном шкафу и после охлаждения взвесить на аналитических весах.

По массе выделившегося цинка на ближнем катоде (m_6) и дальнем катоде (m_d) рассчитать рассеивающую способность по металлу (PC_{Zn}) электролита цинкования по формуле: $PC_{Zn} = \frac{K - \frac{m_6}{m_d}}{K + \frac{m_6}{m_d} - 2} \cdot 100 \%$, где K – отношение расстояний дальнего катода (ℓ_d) к ближнему катоду (ℓ_6): $K = \frac{\ell_d}{\ell_6}$, ℓ_6 – расстояние от анода до ближнего катода; ℓ_d – расстояние от анода до дальнего катода.

Задание 2. Определить рассеивающую способность электролита с использованием ячейки Хуллы.

Специальная электролитическая ванна, известная как **ячейка Хуллы** – стандартная угловая ячейка емкостью 250–267 мл, в которой катод расположен к аноду под углом 51° . Ячейка Хуллы является наиболее распространенной среди тестовых ячеек, используемых для анализа рассеивающей и кроющей способности электролитов. Ячейка изготавливается из химически стойкого полимерного материала (рис. 6.5.3–6.5.6).

Катодом служит плоская пластина размером $100 \times 70 \text{ мм}$, толщиной $0,5\text{--}2,0 \text{ мм}$ из меди, латуни или стали, полированная с рабочей стороны и изолированная с обратной (для изоляции можно использовать лак следующего состава: перхлорвиниловая смола 10 г, толуол 30 мл, ацетон 30 мл, этилацетат 30 мл).

Анодом служит пластина размером $60 \times 70 \text{ мм}$, толщиной $1\text{--}8 \text{ мм}$ и соответствующего процессу анодного материала, в нашем случае – из меди. Для увеличения поверхности анода тонкую пластину можно гофрировать, а толстой пластине придать пилообразный профиль (рис. 6.5.4).

Наличие острого угла наклона плоскости катода к аноду обеспечивает линейную зависимость между силой тока в любой точке катода и логарифмом расстояния этой точки от края катода. В ячейке Хулла плотность тока распределяется пропорционально по убывающей от ближнего края катода к дальнему. При этом в зависимости от величины пропускаемого через ячейку тока каждой точке по длине катода соответствует определенное значение плотности тока. Например, при средней плотности тока 2 А/дм^2 (сила тока 1 А) на катодной пластине реализуются плотности тока от $0,1 \text{ А/дм}^2$ (дальний от анода участок) до $8\text{--}9 \text{ А/дм}^2$ (ближний к аноду участок). Характер первичного распределения плотностей тока по длине катода при этих условиях показан на рисунке 6.5.6. На рисунке 6.5.5 приведена электрическая схема подключения ячейки к источнику постоянного тока.

Подготовку электрода-катода перед нанесением металла провести следующим образом: определить ширину и длину электрода, рассчитать площадь катода с одной стороны. Затем зачистить электрод наждачной бумагой, обезжирить в электролите состава, приведенного в таблице 6.5.4, промыть в проточной воде, сполоснуть дистиллированной, просушить в сушильном шкафу и определить толщину пластины по всем её сегментам.

При электроосаждении в такой ячейке при средней плотности тока 2 А/дм^2 (сила тока 1 А) на катодной пластине реализуются плотности тока от $0,1 \text{ А/дм}^2$ (дальний от анода участок) до $8\text{--}9 \text{ А/дм}^2$ (ближний к аноду участок).

Электроосаждение провести в течение 15–20 мин на заранее подготовленную пластину. Силу тока подобрать таким образом, чтобы покрытие осадилось не менее, чем на 30 % длины пластины. После осаждения покрытия пластину тщательно промыть проточной водой, высушить и подвергнуть визуальному осмотру. Расчеты рассеивающей способности электролита произвести по уравнению, приведенному в первом задании работы.

Рассеивающую способность электролита по току (PC_I) рассчитать по уравнению

$$PC_I = \left(1 - \frac{|b_n - 1|}{|a_n - 1|}\right) \cdot 100\%,$$

где $b_n - (i_n/i_{cp})_2$ – вторичное распределение тока; $a_n - (i_n/i_{cp})_1$ – первичное распределение тока, $(i_n/i_{cp})_1$ плотности тока на ближнем к аноду покрытом участке катода по отношению к средней плотности тока на катоде в целом; $(i_n/i_{cp})_2$ – отношение плотности тока на дальнем от анода покрытом участке катода по отношению к средней плотности тока на всем катоде.

Задание 3. Определить кроющую способность электролита. Для проведения электролиза применить электролит меднения (табл. 6.5.5). Осаждение провести на угловом катоде (рис. 6.5.7), изготовленном из медной фольги. Схема подключения углового катода в цепь представлена на рисунке 6.5.8. Перед началом работы необходимо измерить размеры катода и определить площадь обеих половинок (вертикальной и горизонтальной) S_k . Рассчитать необходимую силу тока на катод, принимая во внимание то, что его плотность должна быть не более 5 А/дм^2 . Затем катод тщательно промыть, обезжирить как было отмечено в предыдущих заданиях 1 и 2, промыть проточной водой, затем сполоснуть в дистиллированной, просушить фильтровальной бумагой и в сушильном шкафу. Погрузить катод в ванну, присоединить к цепи и только после этого залить электролит № 2 (электролит меднения). Время осаждения от 20 до 30 мин. Выключить ток, вынуть катод, прополоскать его проточной водой и высушить на фильтровальной бумаге. Затем катод распрямить и определить с помощью линейки размеры всех участков, покрытых слоем меди, рассчитать их суммарную площадь (S_n). Затем рассчитать кроющую способность электролита меднения по формуле $K_c = \frac{S_n}{S_k} \cdot 100\%$.

Таблица 6.5.3

Составы электролитов для нанесения покрытий и режимы электролиза		
Состав электролита и режим электролиза	Содержание компонентов, г/л	
	Электролит № 1	Электролит № 2
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200	–
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–	250
H_3BO_3	2–5	–
CH_3COOH	15–20	–
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	25–30	–
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	25–30	–
H_2SO_4	до pH = 3,0–4,5	50–70
Температура	Комнатная	Комнатная
$D_k, \text{А/дм}^2$	1,5–2,0	1,5–2,0

Таблица 6.5.4

Составы электролитов для обезжиривания и травления электродов			
Операция	Состав электролита, концентрация (г/л)	Температура раствора, °С	Продолжительность операции, мин
Обезжиривание химическое	Na_2CO_3 – 20–30	60–80	5–10
	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 50–55		
	NaOH – 30–50		
	Na_2SiO_3 – 10–15		
Промывка водой	–	50–60	1–2

Травление химическое	H_2SO_4 – 150–200 HCl – 100–150 $NaCl$ – 5–10	18–40	5–10
Промывка водой	–	18–25	3–5

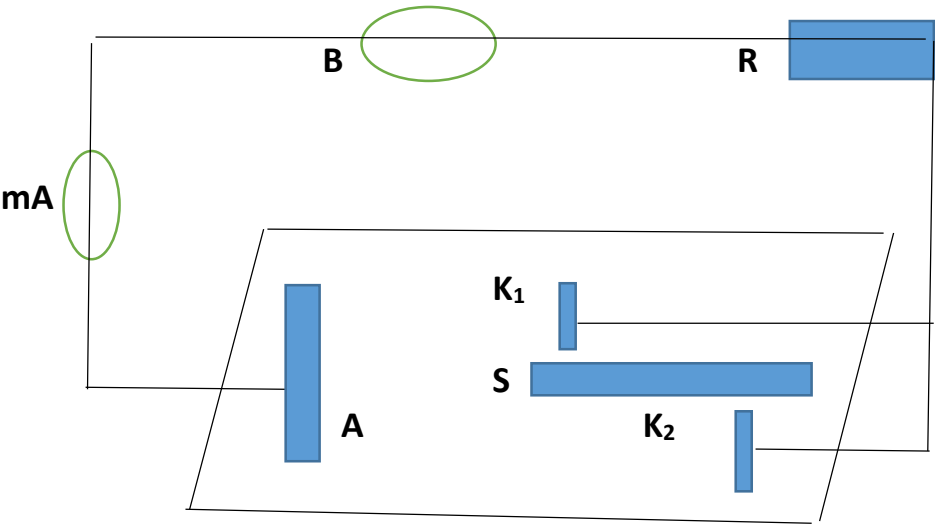


Рис. 6.5.3. Схема установки для определения рассеивающей способности электролита по методу Херинга и Блюма

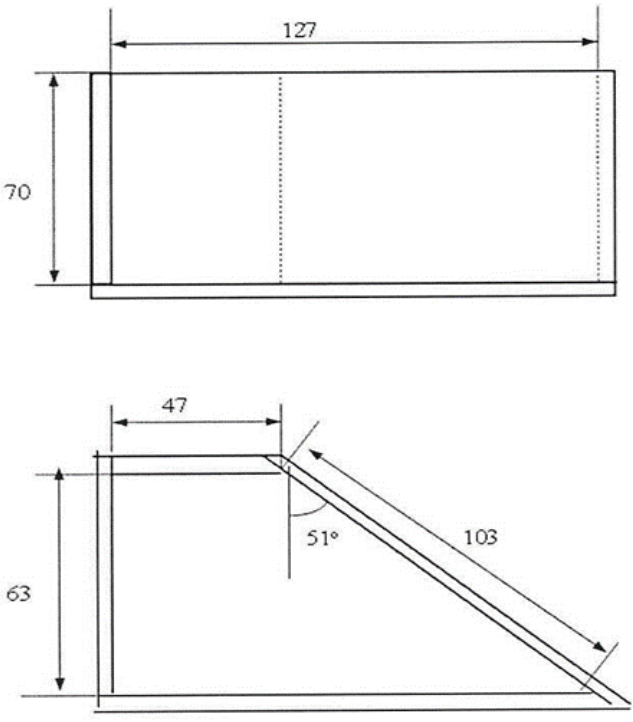


Рис. 6.5.4. Строение и размеры ячейки Хулла

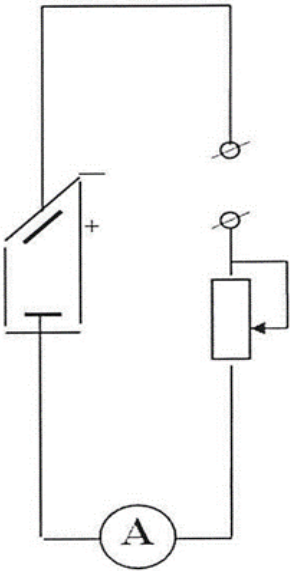


Рис. 6.5.5. Схема подключения ячейки Хулла

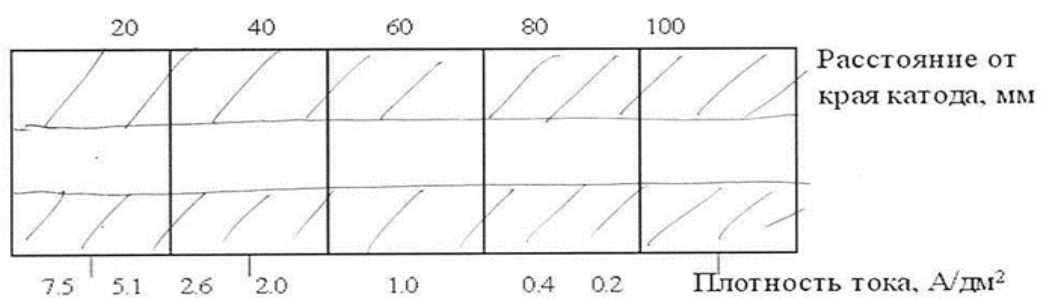


Рис. 6.5.6. Распределение плотности тока по катоду в зависимости от расстояния до анода в ячейке Хулла

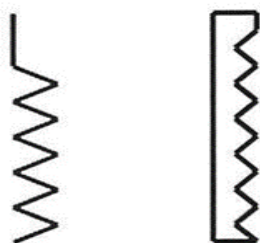


Рис. 6.5.7. Форма профиля анодной пластины для увеличения её площади поверхности



Рис. 6.5.8. Внешний вид ячейки Хулла для определения рассеивающей способности электролитов

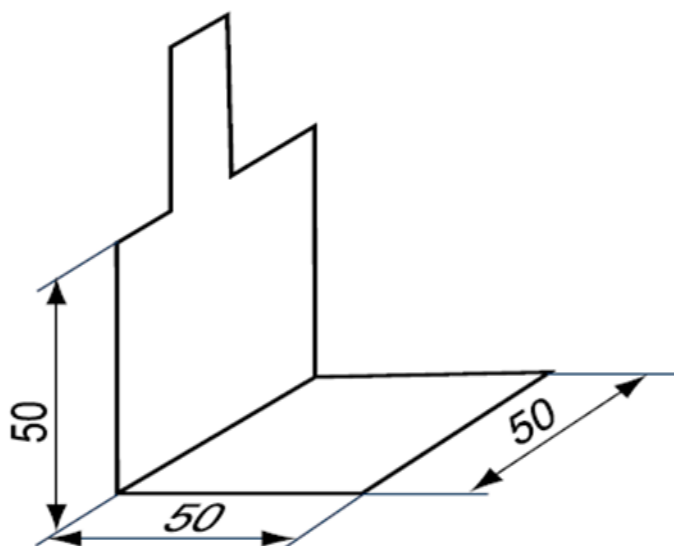


Рис. 6.5.9. Конструкция углового катода для определения кроющей способности электролита

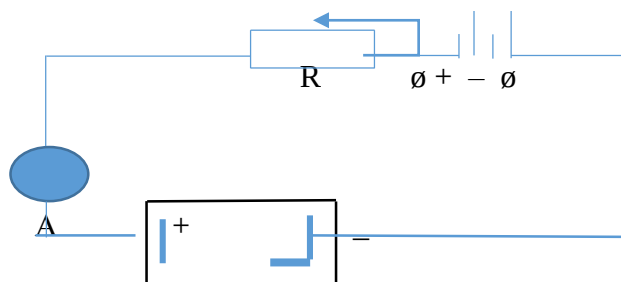


Рис. 6.5.10. Схема подключения углового катода

Задание 4. Построить таблицы опытных данных и рассчитать рассеивающую способность электролита цинкования по металлу и по току, а также кроющую способность электролита меднения. На основании расчетных показателей и литературных источников сделать выводы об эффективности применения электролитов цинкования и меднения для получения равномерных и качественных металлических покрытий.

Задание 5. Для закрепления полученных навыков ответить на следующие вопросы:

1. Объясните, какие факторы влияют на рассеивающую способность электролита и зависит ли она от типа электролита.
2. Определите, как влияет на рассеивающую способность электролита характер зависимости между катодной плотностью тока и выходом металла по току.
3. Объясните, в чем состоит принципиальное отличие рассеивающей способности электролита и его кроющей способности.
4. Объясните, в чем заключается механизм положительного выравнивания и антивыворачивания при микрораспределении металла на катоде.
5. Расскажите, как при помощи ячейки Хулла определить выход по току металла.

6.5.3. Лабораторная работа № 9.

Тема: Электрохимическое кобальтирование и электроосаждение сплава кобальт-вольфрам.

1. Цели работы:

- 1) освоить процесс электрохимического кобальтирования и электролитического осаждения сплава кобальт-вольфрам при различных режимах электролиза;
- 2) исследовать свойства электролитов во время электролиза (от pH, температуры);
- 3) оценить качество покрытий (по внешнему виду) и некоторые его физико-химические свойства (блеск, наличие микротрещин, измерить микротвердость).

2. Теоретическое обоснование. Электролитические методы (катодное восстановление катионов металла или сплавов из электролита и их осаждение на поверхности основного металла; или анодное окисление поверхности основного металла с образованием защитных оксидных пленок) – имеют несомненные преимущества при нанесении покрытий со сравнительно высокой температурой плавления, например, кобальтирование, а также при нанесении покрытий из сплавов (Co-W; Ni-Mo, Fe-Ni-W, Fe-Co-W и др.).

Требования, предъявляемые к защитным покрытиям зависят от их назначения. *Однако основное и общее требование, которому должно удовлетворять любое покрытие, – это прочное сцепление с основой.* Это означает, что покрытие не должно отслаиваться от основы при любой степени деформации.

Другие требования: мелкая структура; блестящий вид без полировки (при придании декоративных свойств); максимально равномерная толщина на всех участках (от этого зависит срок защитного действия); минимальная пористость.

Рассмотрим некоторые актуальные теории о механизмах и кинетике электроосаждения металлов на катоде из водных растворов.

1) **Теория образования твердой кристаллической фазы на поверхности катода** (М. Фольмера, И. Странского, Р. Каищева) исходит из положения, что возникновение зародыша будущего кристалла тем вероятнее, чем меньше его размеры. Уменьшение размеров происходит при возрастании химического потенциала растворенного вещества, т. е. при увеличении степени пересыщенности раствора. Существенное различие между жидкой и твердой фазой вытекает из того, что дальнейшее присоединение капли жидкости к ранее образовавшейся происходит беспрепятственно, в то время, как образование каждого нового слоя на грани растущего кристалла представляет трудности из-за энергетической неравноценности различных положений нового атома на гранях растущего кристалла. Если заполнение новой плоскости поверхности происходит последовательно ряд за рядом, то кристаллическая решетка выстраивается по спирали, непрерывно, и такое заполнение энергетически более выгодно.

2) **Теория перенапряжения при катодном разряде** (А. Дамаскина). Превращение гидратированного иона в металлический атом на поверхности катода происходит в несколько стадий: – транспортировка к катоду; – частичная дегидратация; – адсорбция на поверхности кристалла; – полная дегидратация; – разряд и вхождение в металлическую решетку. Причем, лимитирующей может быть любая из этих стадий, но чаще несколько стадий одновременно идут с минимальными скоростями. Отсюда вывод – *суммарная величина перенапряжения при разряде электроположительных ионов группы железа остаётся весьма высокой.*

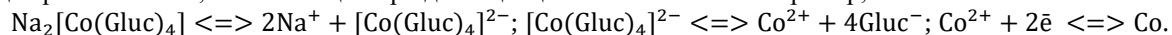
3) **Теории влияния органических добавок** на разряд ионов металлов. Электрохимические процессы часто зависят от наличия в электролите соединений, не принимающих непосредственного участия в разряде, однако сильно влияющих на механизм в целом. К их числу относят органические вещества, способные образовывать с ионами металлов комплексные соединения: глюконаты, например, глюконат натрия $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COONa}$; цитраты, например, цитрат натрия $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COONa}$; тетраборфтораты, например, тетраборфторат натрия $\text{Na}_2[\text{BF}_4]$. При этом возможны два механизма участия органических веществ в процессе электролиза:

первый – адсорбционный – блокирование поверхности катода или анода присутствующими в электролите прочно адсорбированными органическими соединениями. На этих местах прекращается выделение или растворение металла до тех пор, пока поверхность не освободится от адсорбированных соединений;

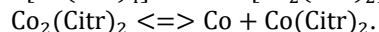
второй – замедленного разряда – вначале формируется металлоорганический комплекс в растворе, затем этот комплекс разряжается на катоде с привлечением дополнительной энергии на разрыв связей центрального иона с лигандами, что приводит к лимитированию этой стадии процесса разряда и смещению потенциала разряда в более положительную область.

Второй механизм является предпочтительным при получении сплавов металлов группы железа с W, V или Mo. Электролиз из комплексных солей обеспечивает более тонкую структуру покрытий, равномерное их распределение по толщине, создает возможность соосаждать металлы, стандартные потенциалы которых сильно различаются.

Существует несколько теорий о механизме процесса восстановления металла из комплексного иона. Согласно **теории Леблана и Шика**, выделение Me из растворов комплексных солей происходит в результате разряда простых ионов, возникающих при диссоциации комплексных. Например,



Согласно **теории Глазунова и Глестона**, на катоде происходит непосредственный разряд комплексного катиона, формирующегося при частичной диссоциации комплексного аниона, например,



Согласно **теории Фрумкина, Геришера, Стромберга, Феттера, Ваграмяна** непосредственный разряд на катоде возможен и адсорбированных электроотрицательных ионов (теория замедленного разряда). Процесс протекает в две стадии: $[\text{Co}(\text{Citr})_4]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{Citr})_2] + 2\text{Citr}^-$ и $[\text{Co}(\text{Citr})_2] + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{Citr}^-$.

Итог: выделение металлов из комплексных анионов происходит непосредственно в акте разряда.

4). **Влияние других факторов на разряд ионов металлов:**

– *потенциал разряда иона* (чем он положительнее, тем выше адсорбция комплекса, но тем менее вероятно совместное с металлом выделение водорода на катоде);

– *плотность тока* (чем она меньше, тем ниже скорость процесса разряда и выше величина адсорбции комплексов на поверхности, препятствующая их разряду);

– *концентрация электролита*, содержащего основные ионы металла (с ростом концентрации увеличивается скорость диффузии ионов, но увеличивается также сопротивление электролита). Потенциал разряда зависит также от природы основного аниона: при частичной замене сульфатного электролита на галогенидный, обладающий большей поверхностной активностью, происходит разрушение органических комплексов и смещение потенциала разряда в отрицательную область потенциалов;

– *температура* (с её повышением скорость разряда иона увеличивается и адсорбция иона на катоде уменьшается);

– *pH электролита* (должно выдерживаться в строго определенных пределах, обеспечивающих стабильность электролита при электролизе). С этой целью применяются буферные добавки, например, борная кислота H_3BO_3 .

5) **Катодная поляризация и структура осаждаемых металлов.** Экспериментально установлено, что разряд ионов при более электроотрицательном потенциале приводит к образованию более тонкой структуры кристаллических осадков. Большая скорость образования новых зародышей по сравнению с ростом ранее образовавшихся обуславливает получение мелкокристаллических осадков.

В целях интенсификации процесса электролиза в гальванотехнике стремятся получать не нитевидные кристаллы, а покрытия с плотной мелкокристаллической структурой при возможно более высокой плотности тока. Для этой цели часто применяют концентрированные электролиты, при повышенной температуре и перемешивании с заведомым введением органических комплексообразователей, что позволяет получать такую же структуру при высокой плотности тока, какую получают в разбавленных растворах при комнатной температуре без перемешивания и введения ОК.

6) **Особенности электрокристаллизации сплавов и структура их осадков.** Главными факторами, определяющими принципиальную возможность соосаждения двух и более металлов и их относительное содержание в сплаве, являются:

- а) величины равновесных потенциалов каждого металла в данном электролите;
- б) катодная поляризация каждого металла;
- в) относительная концентрация ионов каждого металла в прикатодном слое;
- г) перенапряжение водорода на осаждающемся сплаве;
- д) режим электролиза – температура, плотность тока, перемешивание, наличие комплексообразователей и других добавок в электролите.

Влияние каждого фактора и их совместное действие чрезвычайно сложны и не дают возможности прогноза точного состава будущего сплава.

Условием совместного разряда двух и более ионов является равенство их потенциалов разложения. Однако в растворах простых солей лишь немногие металлы имеют близкие значения равновесных потенциалов (Ni и Co в сернокислотных электролитах, Pb и Sn в борфтористоводородных электролитах), что позволяет обеспечивать их совместное выделение на катоде даже при малых плотностях тока. Для этого достаточно подобрать нужные значения активностей ионов этих металлов в электролите (1-й способ сближения потенциалов). Согласно уравнению Нернста для равновесного потенциала металла, изменение активностей одновалентных ионов в электролите в 10 раз сдвигает равновесный потенциал на 0,059 В, а двухвалентных – на 0,029 В.

В то же время, потенциалы Co и W в растворах простых солей отличаются больше чем на 1,0 В, и их совместное выделение за счет изменения концентрации электролита не может быть обеспечено. Масштаб влияния концентрационного потенциала в электролите значительно меньше разности стандартных потенциалов, обусловленных природой металлов. Значительно более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование (2-й способ). Сдвиг равновесного потенциала при комплексообразовании зависит от природы металла и лиганда. Величина сдвига потенциала определяется степенью диссоциации комплексного иона. Чем больше константа нестойкости иона, т. е. чем больше концентрация свободных катионов металла в растворе, тем меньше наблюдаемый сдвиг равновесного потенциала металла на электроде. Следовательно, сближение потенциалов возможно путем связывания разряжающихся ионов в комплексы, причем, более благородный металл должен образовывать более прочные комплексы.

Для обеспечения регулирования структурой соосаждаемых сплавов и режимами электролиза необходимо также стремиться к сближению не только равновесных потенциалов, но и потенциалов выделения металлов при электролизе, т. е. учитывать величины поляризации самих электродов при соответствующих плотностях тока электролиза.

Наряду с комплексами для осаждения сплавов применяются добавки коллоидов и поверхностно-активных веществ, которые также сближают потенциалы соосаждаемых металлов (3-й способ сближения потенциалов). Введение органических добавок в электролит может вызвать резкое торможение реакции разряда более электроположительного компонента вследствие достижения для него предельного тока разряда.

При электролитическом получении сплавов чаще всего наблюдаются случаи, когда сближение потенциалов происходит в результате одновременного действия нескольких факторов. Так, сближение потенциалов Co и W при соосаждении в цитратном электролите происходит не только благодаря комплексообразованию, но и за счет выделения W на предельном токе. При совместной электрокристаллизации Ni и V к перечисленным факторам добавляется эффект сближения потенциалов в результате взаимодействия компонентов уже в осадке с образованием твердых растворов.

7) *Структура электролитических осадков сплавов.* При электрокристаллизации сплавов, также как и при кристаллизации металла из расплава, может происходить раздельная кристаллизация компонентов, или же образование твердых растворов и промежуточных фаз. При выделении на катоде металлов, не взаимодействующих между собой и значительно отличающихся по размерам радиусов атомов, осадок, вероятнее всего, будет представлять собой *смесь кристаллов этих металлов*.

Наиболее характерными физико-химическими свойствами сплавов, по которым можно судить об их фазовой структуре, являются *электросопротивление* и *твердость*. При этом следует отметить, что в большинстве случаев названные показатели у электролитических сплавов выше, чем у металлургических. Характер зависимости удельного электрического сопротивления и микротвердости от состава сплава меняется с типом взаимодействия компонентов. У сплавов, образующих механические смеси компонентов, эта зависимость имеет линейный характер, в случае образования твердых растворов – более сложный (с появлением максимальных значений). При формировании интерметаллических включений в сплаве характер зависимости еще больше усложняется. Кроме того, твердость находится в зависимости от величины зерна осадка: чем мельче зерно, тем больше твердость осадка.

8) *Расчеты выхода по току металла, средней толщины покрытия и продолжительности электролиза* основаны на законах Фарадея. Если $m(\text{Me})$ – масса выделившегося на катоде металла, г; $\varepsilon(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{n \cdot eF}$ – электрохимический эквивалент осаждаемого металла, г/А·ч; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, ч; $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества, прошедшего через электролизер, А·ч; δ – толщина покрытия, мкм; ρ – плотность металла, г/см³; S – площадь поверхности покрытия, м²; D_k – катодная плотность тока при электроосаждении, А/м². Тогда *выход по току металла* (B_T , %) равен:

$$B_T = \frac{m(\text{Me})}{Q \cdot \varepsilon(\text{Me})} \cdot 100 \% = \frac{m(\text{Me})}{I \cdot \tau \cdot \varepsilon(\text{Me})} \cdot 100 \% \quad (1)$$

При электроосаждении **сплава** в уравнении (1) вместо $\varepsilon(\text{Me})$ подставляют $\varepsilon_{(\text{спл})}$, рассчитанный по формуле:

$$\varepsilon_{(\text{спл})} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \cdot \omega_2 + \varepsilon_2 \cdot \omega_1}, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 – электрохимические эквиваленты компонентов сплава, ω_1 и ω_2 – массовые доли металла в сплаве.

Толщина покрытия δ определяется по формуле: $\delta = \frac{m(\text{Me})}{\rho(\text{Me})S}$ или $\delta = \frac{\varepsilon(\text{Me}) \cdot D_k \cdot \tau \cdot B_T}{\rho(\text{Me}) \cdot 10^2}$. (3)

При электроосаждении **сплава** вместо $\rho(\text{Me})$ подставляют плотность сплава $\rho_{(\text{спл})}$, рассчитанную по формуле:

$$\rho_{(\text{спл})} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2}{\rho_1 \omega_2 + \rho_2 \omega_1} \quad (4)$$

3) *Материалы, оборудование, реактивы.*

- электроды: 2 стальных катода из стали марки Ст-3, 1 графитовый анод;
- 2 электролизера: один с графитовыми электродами, предназначенный для обезжиривания катодов и один с графитовыми анодами и стальным катодом, предназначенный для нанесения металлического покрытия (рис. 6.5.12);
- шлифовальная бумага;
- фильтровальная бумага;
- изоляционный непромокаемый материал для маскировки поверхности катода, не участвующей в электролизе;
- аналитические весы с разновесами;
- сушильный шкаф;
- термостат или электрическая плитка;
- штанген-циркуль для определения толщины покрытия;
- микроскоп лабораторный для оценки качества покрытия (рис. 6.5.13);
- микротвердомер ПМТ-3 для оценки микротвердости покрытия (рис. 6.5.14);
- термометр лабораторный;
- подготовленная установка для проведения электролиза, наполненная приборами, оборудованием и собранная согласно схеме, приведенной на рисунке 6.5.11;
- склянки с растворами электролитов для кобальтирования № 1 и сплавообразования № 2. Составы электролитов и режимы электролиза приведены в таблице 6.5.5;
- склянки с растворами электролитов для обезжиривания и травления катодов перед нанесением покрытия. Составы электролитов и последовательность операций представлены в таблице 6.5.6.

4) *Методика выполнения работы.*

Задание 1. Подготовка приборов, электролитов и электродов к работе. Вначале необходимо внимательно изучить схему установки для электролиза, назначение всех приборов и оборудования в ней, порядок их подключения и режим работы. Принципиальная схема установки для получения металлического покрытия кобальтом и сплавом кобальт-вольфрам представлена на рисунке 6.5.11. Источником постоянного тока служит аккумулятор или выпрямитель переменного тока из электрической сети. Напряжение на электролизере измеряется переносным цифровым вольтметром. Количество прошедшего через электролизер электричества определяется произведением силы тока на время продолжительности процесса. Проследить за изменением тока, напряжения, потенциала можно с помощью регистрирующих приборов, включенных в схему.

После проверки комплектности всего оборудования, материалов и реактивов необходимо выполнить две операции с растворами: а) залить вымытый и высушенный электролизер № 1 электролитом для обезжиривания, если преподавателем дано задание провести электрохимическое обезжиривание. В случае же выбора операции

химического обезжиривания поверхности приготовить склянку с раствором для обезжиривания, а также еще одну с раствором для травления;

б) залить вымытый и высушенный электролизер № 2 электролитом для кобальтирования, установить его на электрическую плитку или в термостат и нагреть до температуры не более 40 °С, как показано на рисунке 6.5.12.

Операции подготовки катода к работе указаны в таблице 6.5.6. После их выполнения катод высушить, измерить его толщину с помощью штанген-циркуля и взвесить на аналитических весах. Затем с помощью изоляционного непромокаемого материала экранировать ту часть поверхности катода, которая не предназначена для нанесения покрытия. Измерить площадь рабочей поверхности и после этого закрепить катод в электролизере. Рассчитать силу тока для проведения электролиза, зная площадь катода и необходимую для работы плотность тока. Все измерения фиксировать в таблице 6.5.7.

Задание 2. Нанесение гальванического кобальтового и сплавобразующего покрытия. Электролиз из электролита кобальтирования проводить в течение 60 мин при плотности тока 1 А/дм² и температуре в электролизере не более 50 °С. Необходимым условием является получение компактного осадка, плотно прилегающего к поверхности катода, обладающего хорошим качеством по всей рабочей поверхности. Это достигается применением стабилизирующего напряжения и правильным расчетом плотности тока.

По истечении времени электролиза отключить электролизер, вынуть катод, тщательно его промыть в проточной воде, снять маскирующие пленки и снова промыть в воде, высушить фильтровальной бумагой затем в сушильном шкафу в течение 10–15 мин, затем измерить его толщину с помощью штанген-циркуля и взвесить на аналитических весах. Разница в толщине катода до и после электроосаждения покажет толщину полученного покрытия, а разница в массе катода после электролиза и до дает массу полученного осадка металла. Все данные занести в таблицу 6.5.7.

Слить электролит № 1 в склянку и тщательно промыть электролизер. Высушить его и заполнить электролитом для нанесения сплава кобальт-вольфрам. Операции по подготовке электролита к работе и подготовке другого катода повторить согласно заданию 1. Данные о площади поверхности рабочей зоны, толщине и массе катода занести в таблицу 6.5.7. При этом рассчитать силу тока в электролизере для достижения нужной плотности тока.

Электролиз из электролита для нанесения сплава Co-W также проводить не менее 60 мин при температуре 70 – 75 °С и плотности тока 2,0 А/дм². По истечении времени электролиза отключить электролизер, вынуть катод, тщательно его промыть проточной водой, снять маскирующие пленки, снова промыть в воде, высушить, измерить толщину катода и взвесить на аналитических весах. Определить толщину покрытия и массу осадка Co-W по разнице массы катода после нанесения покрытия и до электролиза. Данные измерений занести в таблицу 6.5.7.

Задание 3. Оценка качества полученных покрытий кобальтом и сплавом кобальт-вольфрам. Провести сначала визуальный осмотр поверхностей катодов, затем под микроскопом проверить наличие искажений поверхности, трещин, сколов и др. повреждений. Затем измерить микротвердость покрытия, как описано в Инструкции по определению качества металлического покрытия. Все данные занести в таблицу 6.5.7.

Инструкция по определению качества металлического покрытия.

1.1. Определение внешнего вида покрытия.

Методика качественной определения *блеска покрытия* состоит в оценке резкости отражения сетки или рисунка на испытуемой поверхности, располагаемой горизонтально под прямым углом к образцу, выполненному на ватмане в виде чертежа или рисунка черной тушью:

- а) зеркальное покрытие – четкость изображения соответствует изображению в зеркале;
- б) блестящее покрытие – отражение четкое, но верхний конец размыт;
- в) полублестящее покрытие – отражение рисунка нечеткое;
- г) матовое покрытие – отражение заметно только на блестящей части образца или не заметно вовсе.

Методика *качественного контроля прочности сцепления покрытия с основой* определяется по отношению покрытия к полированию. Если при соприкосновении с полирующей пастой покрытие снимается равномерно, значит, прочность сцепления достаточно высокая. Если же покрытие выкрашивается, значит, сцепление слабое.

Методика *микроскопического контроля* основана на выявлении под микроскопом микротрещин в покрытии: наличие более 5 микротрещин в зоне обзора свидетельствует о некачественном покрытии.

1.2. Определение микротвердости покрытия.

Измерение микротвердости проводят путем вдавливания алмазной пирамиды под нагрузкой 0,05–4,9 Н в покрытие. После удаления нагрузки измеряют диагонали квадратного отпечатка, оставшегося на поверхности образца, с помощью прибора ПМТ-3. Микротвердость Н (Па) равна $H = 1,8544 \frac{P}{l^2}$, где l – среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка, м, P – сила нагрузки на пирамиду, Н. При этом минимальная толщина покрытия на образце δ должна быть в 1,5 раза больше диагонали отпечатка l , в противном случае подложка может оказать искажающее влияние на величину микротвердости.

Задание 4. По данным таблицы 6.5.7 провести расчеты выхода по току кобальта и сплава, сделать выводы о качественных и количественных характеристиках электролитов и металлических покрытий.

Таблица 6.5.5

**Составы электролитов и режимы электролиза для электроосаждения
кобальта и сплава кобальт-вольфрам**

№ п/п	Химическая формула компонентов электролита	Состав электролита для осаждения, г/л	
		Со-покрытие	Со-W – покрытие
1.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140–200	260–280
2.	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–40	–
3.	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	310–330
4.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60–80	–
5.	NaCl	–	58–60
6.	Натрия глюконат NaGluc	160–200	200–220
7.	H_3BO_3	25–40	55–65
Режим электролиза			
1.	Кислотность электролита pH	5,2	6,5
2.	Температура электролита, °C	20–55	80
3.	Плотность тока, А/дм ²	0,5–2,0	2,0

Таблица 6.5.6

**Последовательность операций при подготовке поверхностей стальных образцов перед нанесением
покрытий, составы электролитов и режимы процессов**

Операция	Состав раствора		Режим работы	
	Компонент	Концентрация, г/л	Температура, °C	Время операции или электролиза, мин
1. Обезжиривание				
а) химическое	NaOH; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Na_2CO_3 ; Синтанол ДС-10.	5–15 15–35 15–35 3–5	60–80	5–20
б) электрохимическое	Na_2CO_3 ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.	20–40 20–40	60–80	2–3 (на катоде) и 1–2 (на аноде)
в) протирка	Венская известь (смесь тонкодисперсных порошков $\text{CaO}:\text{MgO} =$ 10:1 в виде кашицы). H_2O проточная.	– –	– –	– –
2. Промывка после каждой операции: а), б), в)		–	– 60	1–2 1–2
3. Травление химическое	HCl или H_2SO_4 , Ингибитор КИ-1.	150–200 5–7	18–25 18–40	3–10
4. Промывка водой	H_2O проточная.	–	–	1–2
5. Очистка от шлама протиркой	Венская известь	–	18–25 –	–
6. Промывка водой.	H_2O проточная	–	–	1–2
7. Активирование.	H_2SO_4	5–100	18–25	0,5–1
8. Промывка водой.	H_2O проточная	–	18–25 18–25	1–2



Рис. 6.5.11. Установка для электролиза



Рис. 6.5.12. Термостатируемый электролизер для получения гальванопокрытий



Рис. 6.5.13. Прибор для проведения микроскопического анализа покрытий



Рис. 6.5.14. Прибор для измерения микротвердости гальванических покрытий

Таблица 6.5.7

Результаты измерений при проведении электроосаждения Co и сплава Co-W

Номер электролита	Площадь поверхности катода, S см ²	Температура, 0С	Сила тока, I A	Напряжение, V В	Плотность тока, i A/дм2	Время электролиза, т мин	Количество прошедшего электричества, А·ч	Масса катода до электролиза, г	Масса катода после электролиза, г	Масса осажденного металла, г	Выход металла по току, %	Толщина покрытия, δ мкм	Микротвердость	Внешний вид и структура осадка
№ 1 Co														
№ 2 Co-W														

Задание 5. Для закрепления полученных навыков ответить на следующие вопросы:

1. Объясните, какой из параметров при нанесении гальванического покрытия является более важным: выход по току металла или рассеивающая способность электролита.
2. Объясните, какие требования предъявляются к качеству сцепления электроосажденного металла с основой и какие меры необходимо предпринять для обеспечения этих требований.
3. Ответьте, какие условия способствуют совместному разряду металлов с различающимися стандартными потенциалами с образованием компктного покрытия сплавом.
4. Подумайте, каким образом при электроосаждении покрытия сплавом решается проблема анода, покажите на конкретном примере.
5. Объясните, как влияет процесс сплавообразования на величину напряжения разложения в электролизере.

Глава VII. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

7.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Изучение данного раздела начинается с общих представлений о химических источниках электрической энергии. В теме 23 «**ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**» особое внимание следует уделить не только раскрытию механизма превращения химической энергии в электрическую, но и технологическим проблемам – эксплуатационным характеристикам ХИТ и предъявляемым к ним современным требованиям.

Мы помним, что *химическим источником электрической энергии (ХИТ)* называют **электрохимическую систему, превращающую энергию химической реакции в электрическую энергию**. ХИТ составляют одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного электрохимического производства, тесно связанное с электротехникой. Проблемы развития ХИТ координируются отраслями науки и техники, для которых ХИТ – это прежде всего блок автономного энергоснабжения. Поэтому достижения в области ХИТ нередко определяют прогресс многих научно-технических направлений, определяют предпосылки для разработки современной техники от космических аппаратов до товаров народного потребления. И наоборот, возникающие трудности на пути создания современных ХИТ тормозят развитие других отраслей техники.

Производство ХИТ по всему миру неуклонно расширяется в виду целого ряда их эксплуатационных достоинств: *высокий КПД, бесшумность, экологическая безопасность, возможность автономного использования на транспорте, в космосе и под водой.*

ХИТ классифицируют на приборы одноразового непрерывного или прерывного не возобновляемого действия – **первичные ХИТ** (гальванические элементы, химические цепи, батареи), приборы многократного использования, у которых израсходованные при разряде активные вещества могут быть регенерированы путем заряда от внешнего источника постоянного тока, т. е. приборы возобновляемого действия – **вторичные ХИТ** (аккумуляторы); и **топливные элементы** или **электрохимические генераторы**, для непрерывной работы которых необходимо обеспечить постоянный подвод соответствующих веществ к электродам.

Простейшая электрохимическая система, генерирующая электрическую энергию, состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником с электронной проводимостью – проводником 1-го рода, формируя *внешнюю цепь системы* (рис. 7.23.1). Ионным проводником – проводником 2-го рода служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. Они находятся в непосредственном контакте с электродами и формируют *внутреннюю цепь электрохимической системы*.

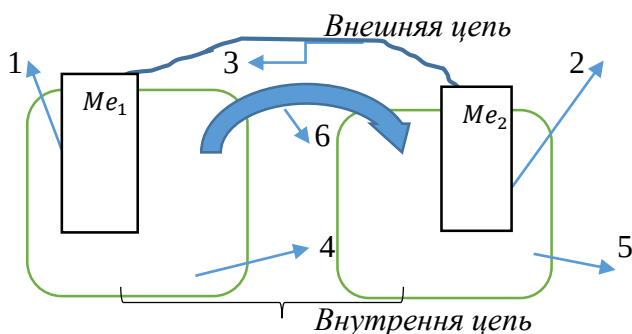


Рис. 7.23.1. Схема устройства ХИТ: 1, 2 – электроды из металлов Me_1 и Me_2 , соединенных проводником 1-го рода – 3; 4, 5 – ионные проводники 2-го рода; 6 – электролитический ключ

Возможен ли окислительно-восстановительный процесс в пространственно не разделенной системе?
Да, возможен, но он не будет сопровождаться направленным движением электронов (превращением энергии из химической в электрическую). Химическая энергия в этом случае превратится в тепловую и израсходуется на разогрев электролита. **Генерация электрической энергии в ХИТ** возможна только при соблюдении следующих условий: а) наличия двух электродов с электронной проводимостью, но различающимися потенциалами;

- б) наличия жидкого или твердого электролита (или двух электролитов) с ионным типом проводимости;
в) металлического проводника, образующего внешнюю цепь (приемник электрической энергии).

Процесс перехода химической энергии в электрическую или разряд источника тока происходит при замыкании внешней электрической цепи на омическое сопротивление и возникающими в результате одновременно протекающими двумя электродными реакциями: электроокислительной (анодной) с освобождением, или генерированием, электронов и электровосстановительной (катодной) с поглощением электронов.

Источник тока, состоящий из одной электрохимической ячейки, называют *гальваническим элементом* или просто *элементом* (рис. 7.23.2, а). Группа элементов образует *гальваническую батарею* (или просто *батарею*). Согласно определению, батарея – это *два и более элемента*, соединенных между собой *последовательно* или *параллельно* для совместного производства электрической энергии (рис. 7.23.2, б, в).

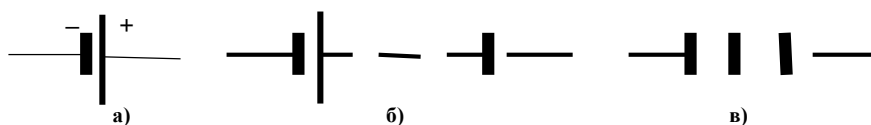


Рис. 7.23.2. Схемные изображения химических источников тока: а) элемент; б) батарея из последовательно включенных элементов; в) батарея с параллельными элементами

Количественные зависимости между веществом, испытавшим превращения на электроде, и выработанным при этом электричеством установлены еще в 1833 году М. Фарадеем и носят название законов Фарадея:

1) *Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

2) *Массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.*

В расчетах используется объединенное уравнение двух законов Фарадея $m_j = \frac{M_{j_3} \cdot Q}{F}$, (7.23.1)

где m_j – масса прореагировавшего на электроде j -того вещества; M_{j_3} – молярная масса эквивалента j -того вещества; Q – количество выработанного при этом электричества, равное произведению силы тока I на время работы элемента τ : $Q = I\tau$; F – постоянная Фарадея, равная произведению 1 моля электронов на заряд одного электрона: $F = N_A \cdot z_e$; $F = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96484 \approx 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$ (1 Кл = 1 А · с).

На законах Фарадея основаны расчеты электрохимических установок, а на их базе созданы приборы учета количества произведенного электричества (кулонометры, интеграторы тока) и др. устройства.

Кинетика электродных токообразующих реакций подчиняется общим закономерностям электрохимической кинетики. В ХИТ чаще используют пористые электроды, для которых процесс разряда (как правило нестационарный) лимитируется преимущественно ростом концентрационной поляризации, а перенапряжение электрохимической стадии невелико. Диффузионные ограничения возникают в порах электродов не сразу и по мере разряда усиливаются.

Причиной взаимодействия металла с окружающим его электролитом являются сложные гетерогенные равновесные процессы, сопровождающиеся образованием на поверхности металла *двойного электрического слоя*, состоящего:

а) из гидратированных (или сольватированных) *ионов* этого *металла*, покинувших поверхностный слой и перешедших в электролит, и самой поверхностью, на которой концентрируется не скомпенсированный отрицательный заряд (рис. 7.23.3, а);

б) либо из катионов этого же металла, адсорбированных из электролита на поверхности металлической пластины, и слоем ионов противоположного знака, формирующим приэлектродный слой (рис. 7.23.3, б):

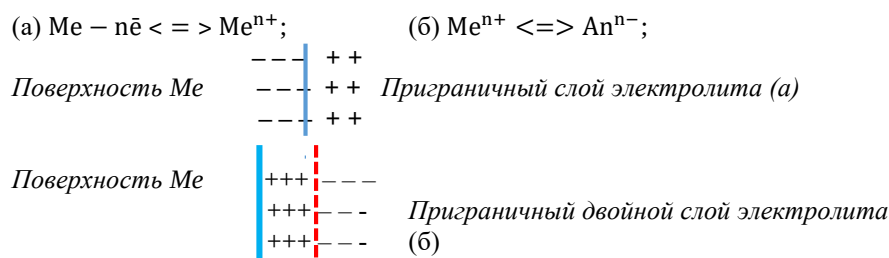


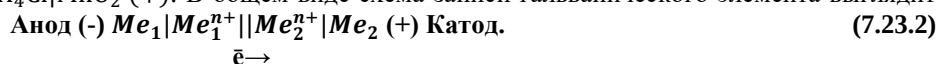
Рис. 7.23.3. Схемы строения двойного электрического слоя на и у поверхности металлического электрода, находящегося в равновесии с раствором электролита

Равновесия в ДЭС носят динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях. *Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом* (обозначается $\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$).

Абсолютные значения φ экспериментально определить невозможно. Для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, измеренными по сравнению с потенциалом нормального водородного электрода, для которого принято $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$.

Схематическая запись гальванического элемента. В основе любого химического источника тока лежит электрохимическая система вида: (-)А|раствор электролита (или твердый электролит|К(+). Электроды и электролиты у анода и катода могут различаться по составу и концентрации, например, (-)Zn|ZnSO₄||CuSO₄|Cu (+); или разные по химической природе электроды могут быть погружены в один

электролит, например, $(-) \text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2 (+)$. В общем виде схема записи гальванического элемента выглядит так:



Она указывает основные потенциалопределяющие компоненты (активные вещества) электродов и электролита (электролитов) ХИТ в исходном заряженном состоянии и не должна содержать информацию о промежуточных продуктах реакции. Для примера, при работе щелочного серебряно-цинкового гальванического элемента $(-) \text{A} : \text{Zn} | \text{KOH} | \text{Ag}_2\text{O} : \text{K} (+)$ (рис. 7.23.4) токообразующие процессы и соответствующие равновесные потенциалы для отрицательного цинкового (**А**) и положительного серебряного (**К**) электродов могут быть записаны уравнениями:

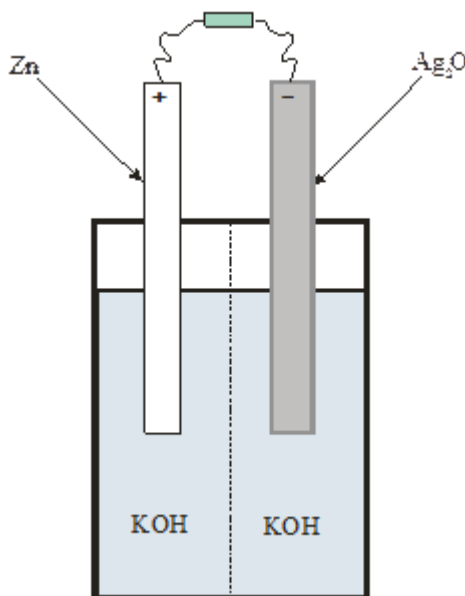
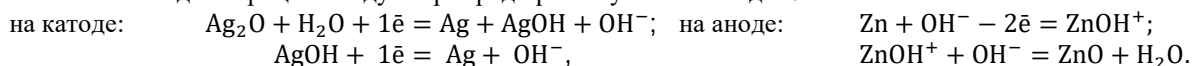


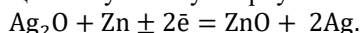
Рис. 7.23.4. Схема устройства серебряно-цинкового гальванического элемента



хотя на самом деле процессы идут через ряд промежуточных стадий:



После сложения частных электродных реакций получаем суммарную токообразующую реакцию:



Нет необходимости указывать в схеме ХИТ и различные добавки, вводимые с определенной целью в электроды или электролиты. В ХИТ используют системы как с обратимыми, так и с необратимыми электрохимическими реакциями. Если хотя бы на одном из электродов окислительно-восстановительный *процесс протекает необратимо*, то такой источник тока называют *первичным химическим источником тока*. Он способен обеспечить лишь один непрерывный или прерывистый разряд, поскольку электрохимическая необратимость не даёт возможности привести разряженные электроды (или один из них) в исходное состояние.

Вторичные химические источники тока, или аккумуляторы (аккумуляторные батареи), создают на основе систем *с обратимо работающими электродами*, они могут быть использованы многократно. Для этого разряженный аккумулятор подвергают заряду – поляризации от внешнего источника постоянного тока, при котором на положительном электроде реализуется анодная реакция окисления, а на отрицательном – катодная реакция восстановления. В результате активные вещества приходят в исходное состояние. При переходе от разряда к заряду положительный электрод (катод) становится анодом, а отрицательный электрод (анод) – катодом. Такое чередование отражает сущность электрохимических реакций и делает нецелесообразным использование терминов «анод» и «катод» применительно к аккумуляторным электродам.

Работа по переносу заряда во внешней цепи в гальваническом элементе называется его *электродвижущей силой* – ЭДС, обозначается $\mathcal{E}$. Понятно, что ЭДС определяется разностью равновесных потенциалов катода и анода: $\mathcal{E} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$ и она будет тем больше, чем больше различия в химической природе электродов.

Если на электродах испытывает превращение 1 моль вещества, то по закону Фарадея через систему протекает количество электричества, равное $n_3 F$, где n_3 – количество эквивалентов в одном моле вещества. Таким образом, *максимальная электрическая работа гальванического элемента* при превращении 1 моля вещества $W_{\text{м.э.}}$ равна

$$W_{\text{м.э.}} = n_3 F \mathcal{E} = Q \mathcal{E} \quad (7.23.3)$$

С другой стороны, в электрохимической системе происходит термодинамически обратимое превращение химических веществ. При этом, как известно из законов термодинамики, максимальная полезная работа $W_{\text{м.р.}}$, которую может совершить система при протекании в ней химической реакции в изобарно-изотермических

условиях, соответствует **изменению энергии Гиббса** реакции $W_{\text{м.р.}} = -\Delta G_{P,T}$. Так как $W_{\text{м.э.}} = W_{\text{м.р.}}$, получим уравнение, связывающее между собой химическую и электрическую энергии электрохимической системы:

$$\Delta G^0 = -n_3 F E = -Q E. \quad (7.23.4)$$

В свою очередь, изменение изобарного потенциала реакции $bB + dD \rightleftharpoons lL + qQ$ зависит от активностей a или парциальных давлений P реагентов и продуктов реакции и подчиняется **уравнению Вант-Гоффа**:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_Q^q}{a_B^b \cdot a_D^d} \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \frac{P_L^l \cdot P_Q^q}{P_B^b \cdot P_D^d}. \quad (7.23.5)$$

Из уравнений (7.23.4) и (7.23.5) получим формулу для расчета ЭДС электрохимической системы:

$$E = -\frac{\Delta G^0}{n_3 F} + \frac{RT}{n_3 F} \ln \frac{a_L^l \cdot a_Q^q}{a_B^b \cdot a_D^d} \quad (7.23.6)$$

Введя понятие **стандартной ЭДС** гальванического элемента E^0 , равной $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n_3 F}$, получим в окончательном виде **уравнение зависимости ЭДС от природы электродов, состава электролита и условий работы гальванического элемента – уравнение Нернста для ГЭ**: $E = E^0 + \frac{RT}{n_3 F} \ln \frac{a_L^l \cdot a_Q^q}{a_B^b \cdot a_D^d}$. (7.23.7)

Для приведенного выше серебряно-цинкового элемента его ЭДС $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m(\text{Zn}) \cdot m(\text{Ag}_2\text{O})}{m(\text{ZnO}) \cdot m^2(\text{Ag})}$.

Примечание: для электролитов и компонентов ОВР изменение количества вещества может выражаться через a , C_N , C_M , C_m , n или m , тогда в уравнение Нернста необходимо внести соответствующие поправки.

С другой стороны, величина ЭДС в изобарных условиях, характерных для работы ХИТ, связана и с изменением энтальпии системы, что следует **из уравнения Гиббса-Гельмгольца**:

$$E = -\frac{\Delta H}{n_3 F T} + T \cdot \left(\frac{dE}{dT} \right) \cdot P. \quad (7.23.8)$$

Соотношение $\Delta G/\Delta H$ называют **термодинамическим (идеальным) коэффициентом полезного действия ТД КПД ХИТ η_T** . Он характеризует эффективность превращения химической энергии системы в электрическую энергию **при протекании тока бесконечно малой величины**.

Для большинства электрохимических систем реализованных в ХИТ, $\frac{dE}{dT} < 0$. В этом случае $\Delta G < \Delta H$ и ТД КПД ХИТ $\eta_T < 1$, следовательно, в адиабатических условиях, т. е. в условиях тепловой изоляции генерирование электрической энергии сопровождается повышением температуры системы. А в изотермических условиях часть теплоты, соответствующей тепловому эффекту реакции, будет рассеиваться в окружающую среду.

Если $\frac{dE}{dT} > 0$, то $\Delta G > \Delta H$ и $\eta_T > 1$. Это означает, что в изотермических условиях в электрическую энергию переходит не только теплота реакции, но и некоторое количество теплоты, поглощенной из окружающей среды; а в адиабатических условиях система будет охлаждаться.

В реальных условиях через ХИТ протекает ток конечного значения I . Система перестает быть термодинамически обратимой. Под влиянием кинетических явлений и факторов конструкции ХИТ напряжение при разряде $U_{\text{разр}}$ становится ниже ЭДС, а полнота превращения активных веществ, которую можно назвать **коэффициентом использования активных веществ ХИТ $K_{\text{исп}}$** – меньше единицы. Поэтому фактический КПД источника тока $\eta_{\text{факт.}}$ заметно ниже термодинамического КПД: $\eta_{\text{факт.}} = \frac{\eta_T \cdot K_{\text{исп}} \cdot U}{E}$. (7.23.9)

Общий вывод: характеристики ХИТ зависят от природы и активности участников токообразующего процесса и от температуры и не зависят от межэлектродных расстояний, размеров электродов и других конструктивных параметров ХИТ.

Теперь обратим внимание на конструкционные характеристики ХИТ. Как следует из вышесказанного, наиболее важной характеристикой химического источника электрической энергии является его **обратимая ЭДС E^0** (т. е. разность равновесных потенциалов электродов, измеренная в разомкнутой цепи при отсутствии тока во внешней цепи). Она рассчитывается по законам Фарадея и уравнению Нернста. Однако на практике для характеристики ХИТ обычно применяют близкое к ЭДС понятие – **напряжение разомкнутой цепи $U_{\text{рц}}$** , представляющее собой разность между стационарными потенциалами электродов неработающего ХИТ, которая зависит также от степени разряженности ХИТ к моменту измерения $U_{\text{рц}}$.

Другой важной характеристикой ХИТ является **напряжение разряда** или **разложения $U_{\text{раз}}$** на клеммах ХИТ при их работе, т. е. при замкнутой внешней цепи. При этом различают **начальное, конечное и среднее** напряжение при разряде (или заряде U_3 для аккумуляторов). **Напряжение при разряде $U_{\text{раз}}$ всегда меньше ЭДС E по двум причинам.**

Во-первых, потенциалы самих электродов при разряде уменьшаются по сравнению с равновесными их значениями в отсутствие тока в цепи. **Изменение потенциала электрода при прохождении через него тока называется поляризацией электрода или перенапряжением:** $\Delta \phi = \phi_i - \phi_p$, (7.23.10)

где $\Delta \phi$ – поляризация, ϕ_i – потенциал электрода при прохождении тока, ϕ_p – равновесный электродный потенциал. При этом различают **катодную $\Delta \phi_k$ и анодную $\Delta \phi_a$ поляризацию**.

Поляризация электродов обусловлена кинетикой химических процессов, протекающих на электродах под действием электрического тока либо в его отсутствие. Особенностью электрохимических реакций является влияние на их скорость плотности проходящего тока, что, в свою очередь, влияет на величину электродного потенциала. Как уже не раз отмечалось в этой книге, любая электрохимическая реакция протекает минимум в три

стадии: **а)** подвод реагентов к электроду; **б)** собственно электрохимический процесс; **в)** отвод продуктов от электрода. Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и соответственно поляризация была бы равна нулю. Однако на практике все три стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них часто лимитирует весь процесс и для её ускорения необходимо изменение потенциала, т. е. поляризация. Следовательно, *возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса*. В зависимости от характера замедленной стадии возникает **концентрационная** или **электрохимическая поляризация**.

Концентрационная поляризация обусловлена изменением концентрации реагентов в приэлектродном слое (замедленностью первой или третьей стадией). Так как по уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму активности ионов, то концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов активностей (концентраций) ионов в приэлектродном слое a_s и в объеме раствора a_v :

$$\Delta\varphi_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_s}{a_v} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_v}. \quad (7.23.11)$$

С увеличением плотности тока растет разность активностей на поверхности электрода и в объеме электролита и соответственно возрастает поляризация. При постоянном перемешивании электролита концентрационная поляризация понижается и может быть снята полностью.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение) $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ обусловлена замедленностью собственно электрохимической стадии. Замедленность электрохимической стадии объясняется существенной перестройкой структуры поверхности в ходе реакции. Связь между электрохимическим перенапряжением $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ и плотностью тока выражается **уравнением Тафеля**:

$$\Delta\varphi_{\text{эл}} = a + b \lg i, \quad (7.23.12)$$

где a – константа, зависящая от природы реакции, материала электрода, состава электролита и температуры; b – константа, зависящая от природы и механизма реакции и температуры.

Электрохимическая поляризация *уменьшается с увеличением температуры и концентрации* и не зависит от перемешивания раствора. Перенапряжение может быть уменьшено снижением плотности тока (увеличением поверхности электрода) или применением электродов-катализаторов.

Во-вторых, при прохождении электрического тока I в ХИТ часть ЭДС теряется на преодоление внутреннего омического сопротивления r самого элемента (Ir). Перерасход энергии в этом случае связан с такими факторами: – образование первых зародышей кристаллов при восстановлении оксидных электродов до металлов (**кристаллизационная поляризация**);

– **пассивация электродов** (чаще всего наблюдаемая при анодном растворении металлических электродов), связанная с изменением структуры активной массы при работе ХИТ, образованием на поверхности металлов плотных оксидных слоев, экранирующих и изолирующих ее, либо с адсорбцией на поверхности электрода кислорода или других веществ. При этом электрохимические свойства электрода могут измениться таким образом, что скорость реакции (сила тока) резко уменьшится, хотя запас активного вещества еще не исчерпан. *Склонность к пассивации особенно возрастает при понижении температуры*.

В некоторых случаях вследствие увеличения поляризации электрода (если при помощи внешних устройств силу разрядного тока поддерживать постоянной) на запассивированном электроде может начаться другая реакция, например, выделение кислорода вместо анодного растворения металла. Соответственно уменьшается и разрядное напряжение ХИТ.

С учетом названных факторов разность между напряжением на клеммах и ЭДС работающего ХИТ выразится уравнением:

$$U_{\text{разр}} = \mathcal{E} - \Delta\varphi_{\text{конц}} - \Delta\varphi_{\text{эл}} - Ir. \quad (7.23.13)$$

Понятно, что при заряде ХИТ подаваемое на клеммы напряжение будет больше ЭДС на ту же величину:

$$U_{\text{зар}} = \mathcal{E} + \Delta\varphi_{\text{конц}} + \Delta\varphi_{\text{эл}} + Ir. \quad (7.23.14)$$

При работе ХИТ его напряжение постепенно снижается. Кривая изменения напряжения во времени называется **разрядной кривой ХИТ** (рис. 7.23.5): чем медленнее меняется напряжение при разряде, тем больше возможностей применения ХИТ.

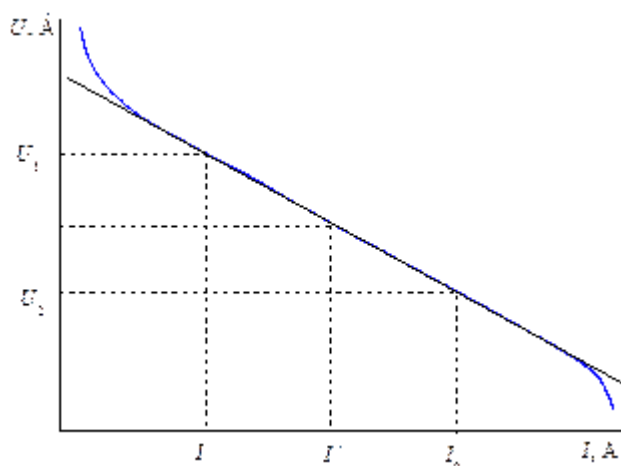


Рис. 7.23.5. Вольт-амперная кривая изменения напряжения разряда от силы тока

На рисунке 7.23.6 представлен график изменения напряжения разряда $U_{\text{разр.}}$ за время разряда ХИТ t_p и изменения напряжения заряда ХИТ U_3 за время его заряда t_3 при постоянной силе тока. Такие зависимости называют *зарядно-разрядной характеристикой аккумулятора*.

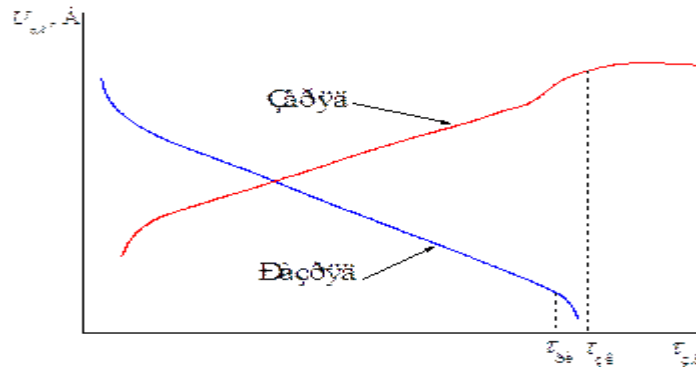


Рис.7.23.6. Зарядно (красная кривая) – разрядная (синяя кривая) характеристика ХИТ

Сняв зарядно-разрядные кривые, можно определить соответствующие значения емкости, энергии, коэффициента полезного действия ХИТ при его эксплуатации в данном режиме. Так как перепад значений начального $U_{\text{н}}$ и конечного $U_{\text{рк}}$ напряжений разряда, которые определяются электрохимической системой ХИТ и потребителем, может быть достаточно большим (рис. 7.23.6), для расчетов используют *среднее напряжение разряда* $U_{\text{ср.р.}}$. Эту величину определяют либо интегрированием разрядной кривой (рис. 7.23.5) от 0 до t , либо как среднее арифметическое из n напряжений, измеренных через равные промежутки времени. *Напряжение разряда ХИТ зависит от конструкции, режима разряда, температуры, технологических особенностей* и других факторов.

Внутреннее сопротивление ХИТ складывается из омического сопротивления проводников первого рода (электродов), электросопротивления электролита и диафрагмы (электролитического ключа). При разряде малыми плотностями тока падение напряжения внутри ХИТ невелико (до 1 %), но при больших плотностях тока оно может быть значительным (3–4 % от ЭДС аккумулятора).

Ёмкость и энергия ХИТ. Ёмкостью ХИТ $Q_{\text{разр}}$ называют количество энергии, которую можно отобрать от источника тока при разряде в заданных условиях ($i, T, U_{\text{разр}}$). Аналогично для аккумуляторов *ёмкость при его заряде* $Q_{\text{зар}}$ равна количеству электричества, затрачиваемому на заряд аккумулятора при заданной температуре и плотности тока. Ёмкость при заряде, как правило, больше ёмкости при разряде, т. к. часть тока заряда расходуется на побочные процессы. Ёмкость различных типов и конструкций ХИТ зависит от количества заложенных в них активных веществ и степени их использования. Использование активных материалов ХИТ тем эффективнее, чем ниже плотность тока разряда и чем выше температура (при этом есть ограничение по температуре T , в противном случае может начаться процесс химического разложения вещества). Ёмкость, гарантируемая предприятием-изготовителем при нормальном режиме работы ХИТ, называется *номинальной ёмкостью* $Q_{\text{н}}$. В связи с необходимостью учета саморазряда ХИТ его *фактическая ёмкость* $Q_{\text{ср}}$ меньше номинальной $Q_{\text{н}}$ на 10–20 %.

Возможность *полного использования активных веществ* ХИТ ограничивается рядом причин:

- образованием не проводящих ток продуктов реакции,
- закупоркой пор пластин нерастворимыми соединениями,
- неравномерным использованием активных веществ по глубине электродов,
- увеличением электросопротивления электролита и т. п.

Также как и емкость, **коэффициент активного использования ХИТ** (γ) определяется его конструкцией, режимами эксплуатации и хранения. При этом различают коэффициент отдачи по току ($\gamma_{\text{т}}$) и отдачи по энергии ($\gamma_{\text{э}}$). *Коэффициент отдачи по току* определяется отношением разрядной емкости аккумулятора к количеству энергии, полученному при его заряде:

$$\gamma_{\text{т}} = \frac{Q_{\text{разр}}}{Q_{\text{зар}}} \cdot 100 \%, \quad (7.23.15)$$

а *коэффициент отдачи по энергии* – отношением разрядной энергии к энергии, затраченной при зарядке аккумулятора:

$$\gamma_{\text{э}} = \frac{W_{\text{разр}}}{W_{\text{зар}}} \cdot 100 \% \quad \text{или} \quad \gamma_{\text{э}} = \frac{I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{разр}} \cdot t_{\text{разр}}}{I_{\text{зар}} \cdot U_{\text{зар}} \cdot t_{\text{зар}}} \cdot 100 \%. \quad (7.23.16)$$

Энергия ХИТ выражается произведением его ёмкости на среднее напряжение разряда:

$$W_{\text{ХИТ}} = Q_{\text{разр}} \cdot U_{\text{разр.}} \quad (7.23.17)$$

Она возрастает с увеличением количества вещества реагентов и температуры (в разумных пределах). *Увеличение тока разряда и снижение температуры в область отрицательных значений приводит к уменьшению энергии ХИТ.*

Саморазряд ХИТ – самопроизвольная потеря емкости при хранении источника энергии – обусловлен протеканием побочных химических реакций с участием активных веществ электродов и электролита. Саморазряд выражают в процентах (долях) относительного снижения емкости за время хранения ХИТ τ по уравнению

$$S = \frac{Q_{\text{н}} - Q_{\text{т}}}{Q_{\text{н}} \cdot \tau}, \quad (7.23.18)$$

где Q_t – емкость после хранения ХИТ в течение времени t (сутки, месяцы, годы).

Мощность ХИТ (P) – измеряется в ваттах (Вт) и определяет скорость отдачи энергии от источника тока. В отличие от ёмкости, которая указывает общее количество энергии, которое может накопить ХИТ, мощность связана с тем, на сколько быстро эта энергия может быть отдана потребителю. **Практическая мощность аккумулятора** или работа, производимая источником тока за единицу времени, рассчитывается произведением разрядного тока на среднее напряжение в цепи по уравнению: $P = I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{разр}}$, (7.23.19)

а **теоретическая мощность** – по уравнению $P_t = I \cdot U_{\text{рц}}$ (7.23.20)

Мощность расходуется на преодоление сопротивления внешней цепи (полезная мощность $P_{\text{пол}}$) и на преодоление полного внутреннего сопротивления самого источника тока. Следовательно, **полезная мощность**

$$P_{\text{пол}} = I \cdot U_{\text{рц}} - I^2 R_{\text{вн}}. \quad (7.23.21)$$

Зависимости $P_{\text{пол}}$ от R и $P_{\text{пол}}$ от I проходят через максимум. Для нахождения максимальной полезной мощности следует продифференцировать $P_{\text{пол}}$ по току (либо по сопротивлению) и приравнять производную к нулю.

Удельные характеристики ХИТ (ёмкость, энергия, мощность на единицу массы или объема данного источника тока) используют для сопоставления различных ХИТ. Например,

– **удельный расход активного вещества** $\Delta m_{\text{уд}} = m/Q_n$ (кг/А·ч), (7.23.22)

где m – масса вещества, заложенного в ХИТ при его изготовлении, Q_n – номинальная ёмкость ХИТ, гарантированная его производителем;

– **удельная ёмкость ХИТ:** по массе $Q_g = Q_{\text{факт}}/m$ ($\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{кг}}$); по объему $Q_v = Q/V$ ($\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{л}}$); (7.23.23)

– **удельная энергия ХИТ:** по массе $W_g = W_{\text{разр}}/m$ ($\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч}}{\text{кг}}$); по объему $W_v = W_{\text{разр}}/V$ ($\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч}}{\text{л}}$); (7.23.24)

– **удельная мощность ХИТ:** по массе $P_g = \frac{I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{разр}}}{m}$ ($\frac{\text{Вт}}{\text{кг}}$); по объему $P_v = \frac{I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{разр}}}{V}$ ($\frac{\text{Вт}}{\text{л}}$). (7.23.25)

Связь между удельными характеристиками ХИТ: $W_{\text{уд}} = Q_{\text{уд}} \cdot U_{\text{разр}} = P_{\text{уд}} \cdot t$; $\gamma_{\text{э}} = \gamma_m \cdot \frac{U_{\text{разр}}}{U_{\text{зар}}}.$ (7.23.26)

Сохраняемостью ХИТ называют срок хранения элемента, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах. Ухудшение характеристик ХИТ вызывается побочными эффектами (коррозией в электролите, саморазрядом на электродах и др. побочными процессами). С ростом температуры сохраняемость элементов снижается.

Срок службы ХИТ – время, в течение которого ХИТ способен отдавать электрическую энергию.

На основе различных окислительно-восстановительных процессов можно было бы построить огромное число электрохимических источников тока. Однако требованиям, выдвигаемым практикой, удовлетворяет лишь относительно небольшое число электрохимических систем. **Практическая значимость** каждого химического источника тока в значительной степени *определяется совокупностью электрических, эксплуатационных, технико-экономических характеристик*, которыми он обладает. От сочетания этих и других параметров зависит конкурентоспособность конкретного образца, его конъюнктурные показатели и, в конечном итоге – широта сферы и уровень массовости практического применения, а значит, и масштабы промышленного производства.

К современным электрохимическим источникам тока с учетом *эффективности их использования* предъявляются следующие **требования**:

- 1) иметь возможно большую ЭДС;
- 2) работать на больших плотностях тока без резкого падения ЭДС, т. е. слабо поляризоваться в процессе работы;
- 3) иметь реагенты возможно меньшей эквивалентной массы с высокой степенью их использования (превращения);
- 4) обладать хорошей сохраняемостью и малым саморазрядом;
- 5) само производство ХИТ должно быть экономически выгодным;
- 6) иметь высокую отдачу энергии и большой срок службы.

Вместе с тем, немаловажное значение в конкурентной борьбе имеют и *эксплуатационные свойства* ХИТ. Среди них главенствующая роль отводится **надежности ХИТ**. Это свойство сохранять во времени в установленных пределах значения всех параметров, характеризующих работоспособное состояние источника тока. Параметры охватывают режимы и характеристики разряда, а также условия эксплуатации, хранения и транспортирования. Надежность является сложным свойством, которое в зависимости от назначения и условий применения ХИТ состоит из сочетания безотказности, долговечности и сохраняемости. **Безотказностью** называют свойство ХИТ сохранять работоспособность до наступления предельного состояния по емкости или продолжительности разряда. **Сохраняемость** означает свойство сохранять показатели безотказности и долговечности в течение и после хранения и транспортирования.

Общепринятым методом повышения безотказности ХИТ является **функциональное резервирование**, которое позволяет повысить надежность по постепенным отказам. Функциональное резервирование заключается в некотором повышении параметров по сравнению с гарантированным уровнем за счет, например, определенного запаса активной массы или дополнительного развития электродной поверхности. Оно обеспечивается на стадии разработки источника тока. В результате фактическая емкость элемента при разряде в номинальном режиме может превысить номинальную на 10–20 %, а срок сохраняемости может иметь 20–30 %-й запас по сравнению с гарантированным.

К эксплуатационным свойствам относятся и **техничко-экономические характеристики** ХИТ. Среди них доминирующими являются *себестоимость источников тока на стадии производства и стоимость электроэнергии, которую они вырабатывают при эксплуатации.*

Себестоимость ХИТ в общем случае определяется стоимостью сырья и основных материалов. Это объясняется тем, что при изготовлении ХИТ широко применяются цветные металлы высокой степени чистоты как в элементарном виде, так и в виде соединений (солей, оксидов, гидроксидов). А стоимость цветных металлов достаточно высока в наши дни, и в будущем будет неизбежно возрастать из-за прогрессирующего истощения мировых запасов сырья и постепенного удорожания его переработки. В этой связи повышаются требования к ХИТ в направлениях:

- экономного расходования цветных металлов при их производстве;
- повышения удельных характеристик за счет увеличения коэффициента использования активных масс;
- замены дефицитных и дорогостоящих металлов (серебра, платины) металлами более доступными и дешевыми;
- регенерации цветных металлов, извлеченных из ХИТ, исчерпавших срок службы.

Стоимость энергии, вырабатываемой ХИТ, на несколько порядков выше стоимости электроэнергии, вырабатываемой современными ГЭС и ТЭС. При этом стоимость энергии аккумуляторов тем ниже, чем выше ресурс в его отдельных циклах. Из-за разницы в стоимости вырабатываемой энергии первичными и вторичными ХИТ первичные ХИТ используют преимущественно в изделиях с низким энергопотреблением (ед. Вт·ч), а аккумуляторные батареи – в изделиях и системах, потребляющих десятки и сотни кВт·ч электроэнергии.

Области применения сильно влияют на требования к ХИТ. По назначению все ХИТ делятся на:

- **стартерные батареи** (для запуска двигателей внутреннего сгорания и питания систем электрооборудования различных средств передвижения – автомобилей, мотоциклов, тракторов, судов, самолетов. Особенности СБ: работоспособность в интервале температур от -40 до $+60$ °С, выдержка значительных механических перегрузок, $U_{\text{ном}} = 6 - 12$ В, для авиационных 24 В). Используются Pb-кислотные, Ag-Zn, Ni-Cd аккумуляторные батареи;
- **тяговые батареи** (источники питания электродвигателей рельсового и безрельсового транспорта – рудничных электровозов, электрокаров, электропогрузчиков, электротягачей. ТБ рассчитаны на глубокий разряд, должны обладать вибро- и ударопрочностью). Используются Ni-Fe, Ni-Pb, Pb-кислотные аккумуляторы;
- **транспортные (вспомогательные) батареи** (служат для энергоснабжения систем освещения, кондиционирования, средств сигнализации и связи железнодорожных, судовых, авиатранспортных систем. Температурный диапазон от -50 до $+50$ °С, высокие механические нагрузки). Используются Ni-Fe, Ni-Pb, свинцовые аккумуляторы;
- **стационарные батареи** (для питания наземных систем управления, сигнализации, связи. Аварийные источники тока на предприятиях, в зданиях общественного назначения. СБ разряжаются малыми токами, характеризуются многолетней безотказностью свыше 10 лет). Используются свинцовые и никелевые аккумуляторы;
- **для переносных приборов и бытовой техники** (имеют малую или среднюю емкость от 0,025 до 10 А·ч, длительные режимы разряда, работают в любом положении, не требуют ухода). Используются марганцево-цинковые, никель-кадмиевые, воздушно-цинковые, серебряно-цинковые, литиевые первичные ХИТ или Ag-Zn, свинцовые аккумуляторы;
- **ХИТ специальных областей применения** используются в космической и военной технике, а также в метеорологических и гидрологических научных программах. Требования индивидуальные, обусловленные экстремальными условиями эксплуатации. Общие требования: высокая надежность и высокие удельные характеристики. Используются как аккумуляторные батареи (свинцовые, никель-кадмиевые, серебряно-цинковые и др.), так и батареи элементов различных систем.

В теме 24 «**ПЕРВИЧНЫЕ ХИТ: УСТРОЙСТВО, ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ МОДЕРНИЗАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**» необходимо уделить пристальное внимание теоретическим вопросам действия химических источников тока, механизмам процессов на электродах и классификации этих приборов. Ранее было сказано, что к **первичным ХИТ** относятся *источники тока, активные вещества которых* (электроды, электролиты) *используются однократно*. Рассмотрим основные особенности конструкции таких элементов, механизмы токообразующих процессов, эксплуатационные характеристики ХИТ данного типа.

До изобретения динамо-машины первичные гальванические элементы (не возобновляемые источники химической энергии) были единственными стационарными электроустановками. Общепринятое наименование элементов по имени их первого конструктора **Луиджи Гальвани** вошло в историю (хотя самый первый прибор – Вольтов столб – был изобретен **Алессандро Вольта** в 1796–1802 гг.). Спор между Гальвани и Вольта, а также их последователями – это спор о «животном» и «металлическом» происхождении электричества. И все же за 230 лет ученый мир признал, что именно Гальвани и Вольта являются основоположниками учения об электричестве. Имя Л. Гальвани носит сам процесс получения электричества за счет химического превращения вещества на электродах – гальванический, и прибор для измерения малых токов, напряжений и количества электричества – гальванометр, а имя А. Вольта носит открытая им контактная разность потенциалов двух электродов – электродвижущая сила

Вольт, а также главная единица измерения электрического напряжения – вольт и прибор её определяющий – вольтметр. XIX век – период бурного расцвета и электрофизики, и электротехники, поскольку теория электричества рождалась из практики, тех источников энергии, которые создали Даниэль и Якоби, Лекланше, Мейдингер, Калло, Грове, Бунзен, Грене, в XX веке – Кларк, Вестон, Лаланд, Шаперон, Эдисон, Гаррисон, Де-Ля-Рю и многие др.).

После второй мировой войны в условиях начавшейся научно-технической революции технические требования, предъявляемые к ХИТ, заметно возросли. Появилась потребность в автономных источниках тока с высокими электрическими и эксплуатационными характеристиками в широком диапазоне размеров и условий разряда. Интенсивные научно-исследовательские, опытно-конструкторские и технологические работы привели к созданию новых ХИТ, в которых нашли применение не только оригинальные электродные материалы и электролиты, но и принципиально иные конструктивные решения.

Сегодня общее количество элементов и батарей, выпускаемых ежегодно во всех странах мира, исчисляется миллиардами штук. Основную их часть составляют ХИТ примерно десяти электрохимических систем. Значительно большее число систем относится к источникам тока, которые выпускаются в ограниченных количествах или находятся в стадии разработки. Уровень электрических и эксплуатационных характеристик современных ХИТ высок, а сфера их практического применения чрезвычайно многообразна.

Вопросы теории ХИТ. Образование электрической энергии при работе химического источника тока происходит за счет убыли свободной энергии Гиббса токообразующего химического процесса. *Протекание в электрохимической системе электрического тока возможно при условии разделения анодного и катодного пространства.* **Кинетика** электродных токообразующих реакций подчиняется общим закономерностям электрохимической кинетики, известным из предыдущих разделов.

Источник тока, состоящий из одной электрохимической ячейки, называют *гальваническим элементом*, или просто элементом. Группа элементов образует гальваническую батарею, или просто батарею. Если элементы соединяются в батарею *последовательно*, то их ЭДС *суммируются*, и разрядное напряжение батареи равно сумме U_p отдельных ее элементов, в то время как *ток разряда (и емкость) батареи определяются* соответствующими величинами *отдельного элемента*. Если же элементы соединены в батарею *параллельно*, то *напряжение на клеммах батареи ХИТ равно U_p отдельного элемента*, а *ток разряда I_p и емкость Q_p соответственно суммируются*. *Количество энергии, отдаваемой батареей ХИТ,*

$$W_p = Q_p \cdot U_p \quad (7.24.1)$$

не зависит от способа их включения. Ток отводится от первого и последнего элементов батареи.

В первичных ХИТ используют *системы с необратимыми электрохимическими реакциями хотя бы на одном из электродов*. Он способен обеспечить лишь один непрерывный или прерывистый разряд, поскольку электрохимическая необратимость не дает возможности привести разряженные электроды (или один из них) в исходное состояние. Особенности электрохимического механизма окислительно-восстановительного процесса, имеющие важные практические последствия и не наблюдающиеся при протекании химической реакции, которая описывается тем же стехиометрическим уравнением, заключаются в следующем.

Во-первых, катодная и анодная реакции, протекая с одинаковой абсолютной скоростью, обладают индивидуальными кинетическими закономерностями. Поэтому все факторы (температура, состав и концентрация электролита, физико-химические свойства электродной поверхности), влияющие на кинетику электродных реакций, воздействуют на электрохимические характеристики электродов различным образом:

- через активацию одного электрода (как правило, катода) и одновременную пассивацию другого (анода),
- через малую поляризацию одного из электродов (любого) и значительную – другого.

Во-вторых, время разряда ХИТ определяется продолжительностью катодной или анодной реакции, торможение которой, например, из-за пассивации или при резком возрастании концентрационной поляризации может сделать дальнейший разряд бесполезным или невозможным.

В-третьих, электрохимический процесс легко управляем в широком диапазоне параметров в отличие от трудноуправляемого химического процесса.

В-четвертых, наблюдается различие энергетической результативности окислительно-восстановительных процессов: в электрохимическом варианте генерируется упорядоченная электроэнергия, химический вариант сопровождается лишь тепловым эффектом.

В-пятых, электрохимические ток-генерирующие системы могут образовываться на основе активных веществ, не обязательно являющихся составными частями электродов. Ими могут быть компоненты раствора электролита (и тогда он называется деполяризатором) или даже вещества, поступающего в зону электрохимической реакции извне.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПХИТ.

1-й тип классификации. Исторически сложилось деление всех химических источников тока на три большие группы: – первичные элементы и первичные батареи;

- топливные элементы и электрохимические генераторы;
- аккумуляторы и аккумуляторные батареи.

2-й тип классификации: все первичные химические источники тока можно разделить на *активные и активируемые*. *Особенностью активных элементов является наличие прямого контакта электродов с электролитом*, что обуславливает их готовность к разряду в любой момент. Однако при этом возникают условия для протекания самопроизвольных побочных реакций, приводящих к потере энергии – саморазряду. Активные

ХИТ делятся на элементы с водным, неводным и твердым электролитом. Активируемые, или резервные элементы (обычно батареи) длительное время могут находиться в нерабочем состоянии по одной из трех причин: электролит надежно изолирован от электродов, находится в твердом состоянии и химически инертен или вообще отсутствует. Самопроизвольная потеря энергии в этих источниках тока связана главным образом с твердофазными процессами деградации электродных материалов, скорость которых значительно ниже, чем скорость реакций на границе раздела фаз электрод – раствор. Для приведения резервной батареи в состояние готовности к действию она должна быть подвергнута активации.

3-ий тип классификации. В современной литературе предлагается разделять ПХИТ на группы по роду электродов и применяемого деполяризатора, опираясь на тот факт, что при эксплуатации основное требование, предъявляемое к ПХИТ, есть постоянство действия элемента, а оно в наибольшей степени зависит именно от свойств электродов и деполяризатора.

С этих позиций современные ПХИТ подразделяют на три группы:

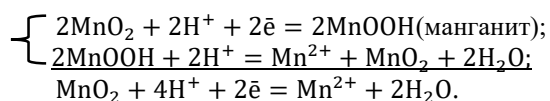
- 1-я группа – ПХИТ с твердыми электродами и жидким деполяризатором;
- 2-я группа – ПХИТ с твердыми и жидкими электродами и твердым деполяризатором;
- 3-я группа – ПХИТ с твердыми или газообразными электродами и газообразным деполяризатором.

Рассмотрим внимательнее механизмы анодных и катодных электродных процессов в первичных ХИТ 1-ой группы – с твердыми электродами и жидким деполяризатором.

Характерной особенностью активных элементов с водным или неводным электролитом является наличие прямого контакта активных веществ с электролитом, что, с одной стороны, обеспечивает их постоянную готовность к разряду, но, с другой – создает условия для саморазряда как термодинамически неизбежного процесса.

Большинство ПХИТ на твердых электродах содержат катоды из оксидов металлов (MnO_2 , HgO , CuO , Ag_2O и др.), самые распространенные катоды – марганцевые. У таких электродов токоотвод изготавливается из графита, т. к. MnO_2 и другие оксиды не достаточно хорошо проводят ток. В качестве электролита-деполяризатора используются растворы хлоридов активных металлов и аммиака (MgCl_2 , CaCl_2 , NH_4Cl), иногда – бромидов (MgBr_2), либо растворы щелочей (KOH , NaOH).

Потенциал электрода из MnO_2 зависит от кислотности среды. В слабокислотной среде ($\text{pH} = 4 \div 5$) катодные процессы подчиняются следующим уравнениям:



Окислительно-восстановительный потенциал электрода, соответствующий этому процессу, подчиняется уравнению Нернста: $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \lg \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{MnO}_2}}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$ и в стандартных условиях $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,23 \text{ В}$.

По мере протекания приведенного выше восстановительного процесса pH электролита возрастает и при превышении $\text{pH} > 5$ вместо H^+ в реакции принимают участие уже молекулы воды, что приводит к неполному восстановлению Mn(IV) только до Mn(III) по уравнению: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1\bar{e} = \text{MnOOH} + \text{OH}^-$, и потенциал электрода понижается согласно выражению: $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = \varphi_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}^0 + \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg \frac{a_{\text{MnO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MnOOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}$. В этом случае $\varphi_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}^0 = 0,025 \text{ В}$. Этот же процесс происходит при работе ГЭ в щелочном электролите.

Потенциал марганцевого электрода – нестабильная величина.

Во-первых, она зависит от концентрации электролита. Так, в 1н. растворе NH_4Cl φ колеблется в пределах $0,7 \div 1,1 \text{ В}$, а в 1н. NaOH – в пределах $0,05 \div 0,2 \text{ В}$.

Во-вторых, потенциал марганцевого электрода зависит от физико-химического состояния электрода и от происхождения самого MnO_2 .

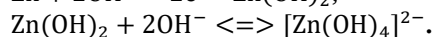
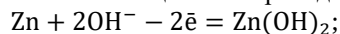
Известно несколько кристаллических модификаций природного (рамсделит, пиролюзит), и синтетического (криптомелан, α , β и γ – аллотропные формы) MnO_2 , отличающихся между собой по активности кислорода в решетке кристаллогидрата, а следовательно и по величине потенциала. Так, потенциал электрода из MnO_2 , полученного электрохимическим путем, более положительный, чем у пиролюзитной руды.

В-третьих, на величину потенциала твердого электрода оказывает влияние и ток разряда ГЭ. При разряде большими плотностями тока протоны электролита не успевают проникнуть внутрь зерна MnO_2 и активность кислорода в поверхностном слое уменьшается, т. к. связь $\text{Mn} - \text{O}$ ослабевает только благодаря появлению более прочной связи $\text{O} - \text{H}$. При этом потенциал электрода смещается в более отрицательную область и электрод сильно поляризуется.

И, наконец, в-четвертых, низшие оксиды марганца MnO и MnOOH обладают значительно меньшей электропроводностью, чем MnO_2 , поэтому по мере обеднения поверхности электрода активным кислородом контакт с токоподводом ухудшается и потенциал электрода снижается еще заметнее (на $0,2 - 0,3 \text{ В}$ даже при $i = 0,1 \text{ А/дм}^2$). Вот почему у твердых электродов, предназначенных для работы на повышенных плотностях тока, увеличивают содержание графита, чтобы улучшить электропроводность.

Для уменьшения поляризации электрода устанавливают режим его работы с промежуточными паузами, в течение которых катионы H^+ успевают мигрировать внутрь зерна MnO_2 .

Аноды в первичных ХИТ с твердым электродом изготавливаются из активных металлов – цинка, магния, алюминия, лития. Так, при окислении цинкового анода в основной среде образующийся первоначально гидроксид цинка с избытком щелочи переходит в растворимый комплекс тетрагидроксоцинката по реакциям:



Потенциал цинкового электрода в щелочном растворе подчиняется уравнению:

$$\varphi_{\frac{Zn}{[Zn(OH)_4]^{2-}}} = \varphi_{\frac{Zn}{[Zn(OH)_4]^{2-}}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{[Zn(OH)_4]^{2-}}}{a_{OH^-}^4}, \text{ при этом } \varphi_{\frac{Zn}{[Zn(OH)_4]^{2-}}}^0 = -1,216 \text{ В.}$$

Но при длительной работе ХИТ растворы комплексной соли цинка становятся *пересыщенными*, что приводит к разложению комплекса и выпадению в осадок оксида цинка: $[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons ZnO + H_2O + 2OH^-$. Осадок ZnO плотным слоем покрывает сплошной анод, *повышая его перенапряжение*, что может привести к прекращению дальнейшего разряда. Однако при использовании пористого анода, изготовленного из спрессованного цинкового порошка, *расход щелочи* при таком процессе сокращается почти вдвое, что в условиях диффузионных ограничений по OH^- -ионам облегчает протекание процесса. Чрезвычайно развитая из-за наличия пор электродная поверхность обеспечивает истинную низкую плотность тока даже в случае коротких режимов разряда. И при этом нерастворимые продукты окисления не дают плотных пассивирующих пленок, что не увеличивает поляризацию анода.

При работе с *солевым деполаризатором* из NH_4Cl в щелочной среде вначале при разряде Zn -электрода образуется оксид или гидроксид цинка, затем формируется *коллоидный раствор* $ZnO[Zn(OH)_2]$ (при $pH \geq 11$), а далее *по мере снижения pH* образуется *растворимый комплекс* $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ($pH = 9 - 10,5$), либо *труднорастворимый комплекс* $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$ ($pH \leq 7$). При длительной работе ГЭ и накоплении катионов цинка в электролите может образоваться осадок гидроксихлорида цинка $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$. Заметим, что потенциал цинкового электрода в солевых растворах выше, чем в щелочных и составляет $-0,7 \div -0,8$ В.

Что касается вопросов *конструкции* ХИТ, то следует уяснить, что конструктивное устройство отдельного элемента и батареи в целом подчинено обеспечению эффективной работы электродов, создавая наиболее благоприятные условия для протекания токообразующих электрохимических реакций. Одновременно конструкция ХИТ как инженерного устройства должна соответствовать тем техническим требованиям, которые определяются областью применения данного источника тока.

К *обязательным требованиям*, предъявляемым к *конструкции* ХИТ любого типа, относятся:

- разделение электродов, предотвращение короткого замыкания;
- развитие активной электродной поверхности;
- обеспечение условий равномерной работы электродов;
- подавление нежелательных процессов, включая побочные реакции и утечку тока;
- механическая прочность при минимальной материалоемкости;
- создание удобств при эксплуатации, которые обеспечиваются, например, при разработке герметичных источников тока.

Современные химические источники тока чрезвычайно многообразны и нередко достаточно сложны по конструкции, однако неизменными составными частями любого ХИТ остаются электроды, электролит (в т. ч. деполаризатор) и сепаратор (диафрагма), а также корпус с крышкой.

ЭЛЕКТРОДЫ. Типичный электрод ХИТ состоит из активной массы и токоведущего каркаса. Активная масса – это смесь химических веществ, обеспечивающих протекание токообразующих реакций. Ее компонентами являются активное вещество и добавки, улучшающие работоспособность электрода. Активное вещество – реагент, который непосредственно участвует в электрохимической реакции.

Наиболее распространенными активными веществами *отрицательного электрода (анода)* являются такие металлы, как Pb , Zn , Fe , Cd , Mg , Li , окисляющиеся при разряде до оксидов, гидроксидов или солей при достаточно электроотрицательном потенциале с высоким кислородным перенапряжением. В отдельных случаях используют H_2 , гидразин и другие восстановители.

В качестве активного вещества *положительного электрода (катода)* чаще используют оксиды или гидроксиды металлов (PbO_2 , MnO_2 , $NiOOH$, AgO , HgO), которые при разряде восстанавливаются до металла или оксида (гидроксида) более низкой степени окисления при достаточно электроположительном потенциале. Кроме того, применяют $CuCl_2$, кислород, реже – хлор, пероксид водорода.

В ХИТ чаще используют пористые аноды, для которых процесс разряда (как правило, нестационарный) лимитируется преимущественно ростом концентрационной поляризации, а перенапряжение электрохимической стадии невелико. Диффузионные ограничения возникают в порах электродов не сразу и по мере разряда усиливаются. Менее типичным является процесс, протекающий в условиях смешанной активационно-диффузионной кинетики.

Активирующие добавки обладают *депассивирующим эффектом*. Пассивация особенно характерна для отрицательных металлических электродов и проявляется в наибольшей степени при разряде в экстремальных условиях – при пониженной температуре или при высокой токовой нагрузке. *Механизм действия активирующих добавок* связан с их влиянием на структурные характеристики активной массы и оксидной пленки, а также с их способностью активировать электродную поверхность за счет адсорбции.

Назначение *стабилизирующих добавок* – *препятствовать процессу старения активной массы*, который проявляется в агломерации (слипании) — зерен активного вещества или в рекристаллизации мелких кристаллов в более крупные. Это приводит к сокращению электродной поверхности и, как следствие, к ухудшению работоспособности электрода.

Связующие добавки применяют для придания электроду механической прочности. Чаще других используют высокомолекулярные органические соединения, эффективно препятствующие осыпанию активной массы. Такие соединения, как *поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, политетрафторэтилен* образуют своеобразный химически инертный каркас, лишь незначительно экранирующий активное вещество. Поэтому при соблюдении оптимальной (обычно малой) концентрации связующие добавки почти не влияют на электрохимическую активность и электрическую проводимость активной массы.

Гидрофобизирующие и каталитически активные добавки предназначены для улучшения работоспособности главным образом *газодиффузионных электродов*, на которых реализуются токообразующие реакции с участием газообразных активных веществ.

Токоведущий каркас. Активная масса в исходном состоянии обычно представляет собой порошкообразный или пастообразный материал. Каркас электрода предназначен для фиксирования активной массы в габаритах электрода и обеспечения электрической связи между зернами активного вещества и токоотводом соответствующего знака источника напряжения. Каркас должен обладать высокой электрической проводимостью, не допускать механических потерь активной массы и иметь низкую относительную массу (отношение массы каркаса к массе электрода). При этом чем лучше электрический контакт активной массы с каркасом, тем ниже омические потери напряжения и тем полнее используется активное вещество при разряде.

Различают каркасы:

- *сохраняющие электродную поверхность открытой* (проволочная, сетчатая или решетчатая основа, на которую напрессовывают (навальцовывают) или в которую вмазывают активную массу электрода) и
- *закрывающие электродную поверхность* (замкнутая емкость с не сплошными стенками, которую заполняют активной массой). Металлические каркасы, изготовленные из сетки или перфорированной ленты, — ламели; металлические коробчатые каркасы и панцирные каркасы трубчатой формы из не проводящего ток материала (стеклоткани или пластмассы).

К недостаткам электродов ламельной, коробчатой и панцирной конструкции относятся высокая относительная масса каркасов, а также сравнительно высокое электрическое сопротивление, связанное, в первую очередь, с экранированием электродной поверхности стенками каркаса. Однако такая конструкция электродов делает их исключительно прочными и долговечными, что дает им определенные преимущества перед намазанными, вальцованными или прессованными электродами с каркасом открытого типа.

Промежуточное положение занимают *металлокерамические (спеченные) электроды*, каркас которых представляет собой тонкопористую металлокерамическую пластину из высокодисперсного карбонильного никеля. Активная масса вводится в поры такой пластины специальными методами. Металлокерамический каркас прочен, значительно меньше, чем стенки ламели, экранирует электродную поверхность и одновременно обеспечивает хороший электрический контакт с зернами активного вещества. Поэтому электроды такого типа отличаются долговечностью и высокой работоспособностью. Их недостатками являются прежде всего высокая стоимость и низкая технологичность изготовления.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ. *Первое назначение электролита* – обеспечить электродные реакции участвующими в них ионами и молекулами (деполяризатор). Подвод ионов к электродной поверхности осуществляется, как правило, за счет миграции и диффузии, и скорость каждого из процессов существенно зависит от состава и концентрации электролита. Кроме того, от природы электролита зависят растворимость и структура твердофазных продуктов разряда. Поэтому электролит оказывает влияние и на концентрационную поляризацию, и на пассивацию электродной поверхности при разряде, что в конечном итоге отражается на энергоёмкости источника тока.

Второе назначение электролита – образовывать внутреннюю электрическую цепь между электродами. Поэтому электролит должен обладать высокой ионной проводимостью.

К электролитам предъявляется и ряд других требований:

- обладать стабильностью во времени;
- минимальной агрессивностью по отношению к активным веществам и конструкционным материалам;
- иметь невысокую стоимость;
- не оказывать вредного воздействия на окружающую среду.

В подавляющем большинстве ХИТ применяют *водные растворы электролитов* (широко распространены растворы гидроксидов калия и натрия). Находят применение и неводные растворы электролитов. Разрабатываются источники тока на основе солевых расплавов, а также твердых электролитов.

Щелочные электролиты обладают достаточно высокой электрической проводимостью в широком интервале температуры за счет подвижности как катиона, так и гидроксид-иона. Они относительно слабо взаимодействуют с активными веществами, нетоксичны и умеренно агрессивны по отношению к окружающей среде; доступны и недороги. Недостатком щелочных электролитов является подверженность карбонизации при взаимодействии с углекислым газом воздуха, что постепенно снижает электрическую проводимость раствора.

Водные солевые электролиты обладают умеренной ионной проводимостью, их используют в некоторых первичных элементах, в частности в марганцево-цинковых, для которых невысокая электрическая проводимость не имеет решающего значения.

В неводных электролитах наибольший интерес вызывают системы с апротонными растворителями. Они позволяют применять в качестве анодного материала литий, обладающий наивысшей среди металлов теоретической удельной емкостью. Чаще других используют растворы перхлората лития в пропиленкарбонате и бромид лития в смеси ацетонитрила с пропиленкарбонатом. Эти растворители наряду с этилацетатом и γ -бутиролактоном обеспечивают диссоциацию растворенных в них солей лития и приемлемую электрическую проводимость растворов.

Твердофазные электролиты нашли практическое применение лишь в последнее время. Они характеризуются относительно высокой ионной проводимостью, которая обеспечивается чаще всего одним из катионов. Электролит практически исключает побочные реакции, что дает ему преимущество перед другими типами электролитов. Разновидностью твердого электролита является ионнообменный электролит, также обладающий униполярной проводимостью.

Особое место занимают *матричные электролиты*. Они представляют собой жидкие (водные или неводные) растворы или расплавы, зафиксированные в порах непроводящего электролита носителя. Матрицей служит обычно тонкопористая диафрагма, плотно прилегающая к электродам. При этом электролит приобретает полезное свойство – он становится не текучим, хотя его электрическая проводимость снижается. Эксплуатационные характеристики источников тока с таким электролитом существенно улучшаются.

Разновидностью матричного электролита можно считать *загущенный электролит*. Здесь функцию матрицы выполняет малоподвижная пространственная структура из макромолекул, образованных с помощью тиксотропных добавок (мука, крахмал, кремнезем).

СЕПАРАТОРЫ. Основное назначение сепараторов ХИТ – предотвращать прямой контакт разноименных электродов во избежание короткого замыкания. Поэтому сепараторы изготавливают из диэлектрических материалов, а внутренняя электрическая цепь обеспечивается за счет ионной проводимости электролита, заполняющего поры или промежутки в не сплошном сепараторе. В зависимости от особенностей электродных процессов и физико-химических свойств активных масс появляются дополнительные функции сепаратора: механически удерживать активную массу, противодействуя разрушению электрода или росту дендритов; препятствовать проникновению продуктов разряда одного электрода к поверхности другого, устраняя вредные побочные реакции; обладать газопроницаемостью. В элементах с матричным электролитом сепаратор становится электролито-носителем, удерживающим капиллярными силами жидкий раствор или расплав у поверхности электродов.

Сепараторы должны обладать *химической стойкостью* по отношению к электролиту и активным массам: особенно опасны как окислители положительные электроды. Важны также механические свойства, обеспечивающие, в частности, возможность применения автоматизированных линий сборки ХИТ, а также доступность сырья и дешевизна. Различают *сепараторы трех видов*: разделители, пористые диафрагмы и ультрамикropористые мембраны.

Сепараторы-разделители являются, по существу, дистанционными прокладками, фиксирующими необходимый зазор между электродами. Они представляют собой тонкие стержни из винипласта, эбонита, стекла или резиновый шнур; все шире применяют крупноячеистые сетки и решетки из полиэтилена или винипласта.

Сепараторы-пористые диафрагмы образуют группу разнообразных материалов с тонкопористой структурой. Они имеют гладкую или ребристую поверхность и используются в виде карточек, лент или конвертов. К микропористым сепараторам с максимальным эффективным диаметром пор ниже 50 мкм относятся микропористый эбонит (мипор), микропористый винипласт (мипласт) и некоторые другие. К макропористым сепараторам с максимальным диаметром пор порядка 80–300 мкм относятся различные синтетические ткани, волокнистые и нетканые материалы, а также бумага.

Сепараторы – ультрамикropористые мембраны представляют собой полимерные материалы, взаимодействующие с электролитом. В исходном состоянии такой сепаратор беспорист, однако при набухании мембрана увеличивается по толщине, при этом появляются межмолекулярные поры эффективного диаметра 2–40 нм, по которым осуществляется перенос ионов.

В этой связи особый интерес представляют *ламинаты* – совмещенные в один слой *ультрамикropористые пленки*, обладающие различными свойствами. Такие сепараторы имеют улучшенные технологические и эксплуатационные характеристики.

Современные марганцево-цинковые элементы (МЦ) *наиболее распространены в Приднестровье*, они являются *многоцелевыми* и служат источниками автономного питания переносной радио- и электроаппаратуры. Преобладают малогабаритные цилиндрические МЦ элементы, но выпускают и относительно крупные МЦ батареи, предназначенные, например, для питания навигационных и сигнальных устройств. Кроме указанных выше механизмов возникновения электрического тока на процессы в МЦ элементах влияют структурные и фазовые характеристики электродов, которые для солевых и щелочных элементов неодинаковы: в солевом элементе анодом служит компактный металлический цинк, в щелочном – пористый цинковый электрод; различаются также фазовый состав и активные массы катодов. *Саморазряд* солевого МЦ определяется главным образом коррозией цинкового анода. Амальгамирование цинкового электрода повышает перенапряжение выделения водорода, что снижает скорость саморазряда. Кроме того, амальгамированная электродная поверхность обладает большей электрохимической однородностью, снижая омические потери при прохождении тока через электрод.

Но вот металлы с более низким, чем у цинка, водородным перенапряжением (Fe, Ni, Sb, As), попадающие в структуру анода из электролита или из поверхностного слоя катода, или содержащиеся в анодном металле в качестве примесей, *ускоряют коррозию анода*.

И в случае прерывистого разряда элемента саморазряд усиливается: происходит подкисление прианодного слоя, повышая скорость коррозии. Саморазряд ускоряется и при повышении температуры. Еще одна проблема. При саморазряде, впрочем, как и при разряде, твердый анод склонен к неравномерному растворению. Причины этого явления различны – это структурная неоднородность металла, наличие микропримесей, последствия технологических операций. В некоторых вариантах конструкции ГЭ питтинговая коррозия может привести к выходу его из строя. Для подавления неравномерности растворения металлического анода его легируют более благородными металлами (например, Zn легируют 0,6 % Pb и 0,06 % Cd).

Отсюда общие требования ко всем ГЭ и батареям: высокий уровень чистоты электродов и компонентов их активной массы, а также электролитов.

Устройство МЦ-элементов. Различают *цилиндрические, прямоугольные и плоские* ГЭ, каждая разновидность имеет свои характерные особенности конструкции. В целях унификации габаритных размеров и тоководов элементов многоцелевого назначения, выпускаемых в различных странах, Международной электротехнической комиссией (МЭК) установлена международная индексация ГЭ, батарей и аккумуляторов и типоразмерные ряды к ним.

Самыми многочисленными являются цилиндрические (пальчиковые) элементы. Наименьший из них с массой 1,4 г рассчитан на разряд током до 0,06 мА, наиболее крупный с массой 910 г разряжается током до 1,5 А. В России выпускают цилиндрические элементы 9-ти типоразмеров из 15, рекомендованных МЭК. Гарантийный срок хранения МЦ-элементов составляет в среднем один год при соблюдении условий хранения. Удельные характеристики щелочных МЦ за счет более высоких удельной емкости и среднего напряжения примерно вдвое выше, чем у солевых элементов того же размера, а по мере увеличения разрядного тока это преимущество возрастает до 3–4 раз.

Основными составными частями типичного солевого МЦ-элемента являются электроды, сепаратор и узел герметизации. Отрицательный электрод (анод) изготовлен из чистого цинка или цинка, легированного свинцом и кадмием и имеет форму стакана (рис. 7.24.1).

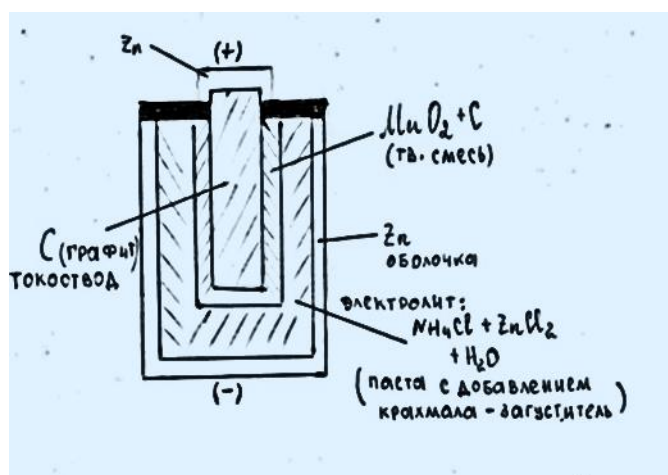


Рис. 7.24.1. Схема устройства портативного солевого марганец-цинкового элемента формы стакана

Анод одновременно выполняет и функцию корпуса элемента, он должен обладать механической прочностью. Поэтому масса Zn значительно превышает требуемую массу для токообразующей реакции. Положительный электрод (катод) состоит из активной массы и токоотвода в виде угольного стержня. Катод имеет форму цилиндра и расположен относительно анода соосно. В состав активной массы (агломерата) входят: природный MnO_2 – *пиролюзит*, искусственный MnO_2 , электропроводящие добавки (графит, ацетиленовая сажа), *электролит*. Если используется только искусственный MnO_2 , то в активную массу вводят добавку ZnO для снижения потенциала разряда и, следовательно, напряжения на элементе в начале разряда. *Сепаратором* служит щелочестойкая бумага-матрица, на которую предварительно наносится слой загущенного электролита (такой сепаратор называется *пастовой диафрагмой*). Состав электролита: NH_4Cl – 7 %; $ZnCl_2$ – 5 % (для обеспечения стабильной электропроводности и pH); $CaCl_2$ – 3 % (обеспечивает стабильную работу при пониженных температурах и препятствует высыханию пасты); $HgCl_2$ – 5–10 г/л (для амальгамирования поверхности Zn анода). Загущение электролита проводят с помощью крахмала и пшеничной муки. Металлический колпачок служит внешним контактом положительного электрода – *катода*. Элемент загерметизирован и заключен в корпус из белой жести. Корпус отделен от анодного стакана картонной гильзой, выполняющей функцию электроизолятора. «Минус» выведен на дно изолятора, а «плюс» – на крышку из материала изолятора. Простота конструкции предопределяет высокую технологичность и низкую стоимость элемента.

Цилиндрические щелочные МЦ. По внутренней поверхности стакана распределена агломератная масса положительного электрода, имеющая форму широкого толстостенного кольца. Таким образом, корпус выполняет функцию и каркаса, и элементы по габаритным размерам аналогичны солевым, но имеют принципиально иную конструкцию. Корпусом элемента служит стальной никелированный стакан с контактным выступом токоотвода.

Агломератная масса состоит из смеси: искусственного MnO_2 и электропроводящих добавок – *графита* и *ацетиленовой сажи*. Пастовая диафрагма представляет собой слой загущенного крахмалом щелочного электролита без каких-либо тканевых или бумажных матриц. Электролитом является раствор KOH – 600 г/л, в котором предварительно растворено 40–50 г/л ZnO .

Отрицательный электрод имеет цилиндрическую форму и размещен по оси элемента. Пастированная активная масса состоит из смеси порошка Zn и небольшого количества *желтого оксида ртути* HgO с загущенным щелочным электролитом. HgO обеспечивает амальгамирование Zn , загущенный электролит служит связующим. В центре расположен *латунный оловянированный трубчатый токоотвод*. Контакт Zn с Sn с точки зрения возможной коррозии неопасен, т. к. водородное перенапряжение на амальгамированном олове велико и выделения H_2 не происходит. Токоотвод выполняет роль каркаса пастированного электрода и жестко фиксируется в элементе: нижним концом он упирается в стальную крышку (знак «минус»), армированную полиэтиленом, верхним концом – в поливинилхлоридную прокладку – изолятор.

Проблема герметизации как солевого, так и щелочного МЦ и других элементов *относится к наиболее трудным техническим вопросам*. Щелочной раствор обладает высокой адгезией с конструкционными материалами и поэтому проявляет свойство «ползучести», проникая за счет капиллярного давления в тончайшие щели и неплотности наружу. Для исключения течи электролита щелочные цилиндрические МЦ-элементы выпускают нескольких размеров в дополнительном металлическом или полимерном корпусе.

Батареи из цилиндрических элементов бывают с последовательным и параллельным соединением (*тонкие, галетные, дисковые, чашечные* батареи).

Технология производства ГЭ в общем виде состоит из:

- *первой стадии* – приготовления активных масс электродов и электролитов, изготовления основных (электрод, корпус) и вспомогательных (прокладки, шайбы и т. п.) деталей. Её производят на технологических автоматизированных прессах методом экструзионной вытяжки с использованием свойства текучести металла под давлением (для придания металлу пластичности его разогревают до 160 – 180 °С);

- и *второй стадии* – сборки ГЭ из деталей поступающих на сборку ХИТ. Её производят на высокопроизводительных автоматизированных линиях с регламентированной последовательностью операций.

Перспективы дальнейшего совершенствования ПХИТ.

Чтобы соответствовать предъявляемым *требованиям к прочности* ГЭ, в современных $\text{Mn}|\text{Zn}$ и $\text{Mn}|\text{Mg}$ элементах *электролит загущают введением желатина, крахмала или агар-агара*. Элементы с таким вязким не текучим электролитом носят название «*сухих*» элементов. Формы у них также различные – от стаканчиковых и плоских до галетных, таблеточных и капсульных. При этом сосудом элемента служит более активный (анодный) металл, а катод прессуют с графитом, деполяризатором и антикоррозионными присадками в агломерат, спаиваемый в сосуд-анод.

В целях *увеличения ёмкости* ХИТ предложено использовать *щелочные металлы* в качестве анодов. Но в этом случае необходимо растворителем для электролита и деполяризатора избрать *неводную систему*. Дело в том, что вода термодинамически устойчива в узких пределах значений потенциалов при обычных условиях. Поэтому при создании элементов с более высокими значениями ЭДС необходимы растворители, устойчивые в более широких пределах потенциалов. Этому условию удовлетворяют *органические и неорганические неводные растворители*. Они обладают устойчивостью и способностью растворять компоненты активных смесей, обеспечивая их ионизацию. Электролитическая диссоциация неводных электролитов зависит от диэлектрической проницаемости растворителя и его способности к комплексообразованию.

В качестве *органических растворителей* для неводных элементов используются пропиленкарбонат $\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_3$, этиленкарбонат $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_3$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, бутиролактон $(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$, тетрагидрофуран $(\text{CH}_2)_4\text{O}$, ацетонитрил CH_3CN , и др. Из *неорганических растворителей* применяются тионилхлорид SOCl_2 и сульфурилхлорид SO_2Cl_2 . Некоторые растворители (SOCl_2 , SO_2Cl_2) являются одновременно и окислителями. Все перечисленные растворители устойчивы в широких пределах температур. Например, $\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_3$ устойчив при температурах от –49,2 до + 242 °С. В них хорошо растворяются такие соли, как LiClO_4 , $\text{K}[\text{PF}_6]$, $\text{Li}[\text{PF}_6]$, $\text{Li}[\text{BF}_4]$, AlCl_3 . *Удельная электропроводность* таких систем *на порядок ниже*, чем в аналогичных водных растворах, но за счет высокой химической активности лития её *энергетическая ёмкость значительно возрастает*. Например, система $\text{Li}|\text{LiPF}_6$ в пропиленкарбонате $|\text{NiF}_2|\text{Ni}$ устойчива в эксплуатации, вырабатывает 280 Вт·ч/кг энергии за 10 ч работы.

Расплавленные электролиты. Активно разрабатываются ХИТ, работающие в экстремальных условиях. Ионной проводимостью в расплавленном состоянии обладают вещества, которые в твердом состоянии имеют ионное строение. *Электропроводность расплавов солей растёт с увеличением заряда и уменьшением размеров ионов*. Удельная электропроводность расплавленных солей при температурах, близких к температурам их плавления, на один-два порядка выше электропроводности их водных растворов. При этом объемная концентрация индивидуальных расплавов постоянна, а поэтому *электропроводность зависит только от природы электролита и температуры плавления*. Для её снижения в ГЭ используют *смесь солей*.

Пример батареи ГЭ, работающей при повышенных температурах с *расплавленным электролитом*: $\text{Li}|\text{LiCl}||\text{Cl}_2$, С. Такой элемент при температуре 600 °С вырабатывает ЭДС 3,5 В и допускает плотность тока при разряде до 2 А/см², его удельная энергия 250 Вт·ч/кг.

Система батарей с твердыми щелочным и графитовым электродами на твердом деполяризаторе типа $\text{Na}|\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3|\text{S}, \text{C}$ при температуре 300°C выдает удельную энергию $330 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. Такая система способна к обратимой работе и может быть использована в том числе и как аккумулятор. *Недостатком* расплавленных электролитов является их высокая коррозионная *агрессивность*.

Первичные ХИТ с газообразным деполяризатором – к ним относятся системы, содержащие газо-жидкостные или жидкостно-газовые электроды, а также газообразные электролиты – деполяризаторы. Рассмотрим особенности механизмов разряда на газообразных электродах.

Жидкостно-газовые электроды представляют собой металлические или неметаллические пористые электроды, погруженные в жидкий или твердый электролит, и на них в результате токообразующей реакции выделяются газообразные продукты. Эти газы влияют на коэффициент диффузии электролита, удельную электропроводность системы, вызывают конвективный перенос электролита в порах электрода, а также экранируют часть внутренней поверхности электрода. Газ удаляется из ЖГЭ фильтрацией вследствие перепада давления в порах. Давление газовой фазы растет с увеличением поляризации, уменьшением пористости электрода. Например, избыточное давление выделения водорода в никелевых пористых электродах достигает 70 кПа , увеличивая наводороживаемость электрода, а значит, и его поляризацию. Анализ работы ЖГЭ показал, что высокие скорости процесса могут быть достигнуты на электродах с пористостью $0,8$ и выше, причем, основная пористость должна быть обеспечена системой широких пор. Генерация газа осуществляется в широких порах, с уменьшением радиуса которых *возрастает площадь поверхности и соответственно скорость реакции*. Вследствие газосодержания время процесса у ЖГЭ меньше, чем у жидкостных электродов одинаковой структуры.

Газожидкостные (газодиффузионные) электроды. В них реагенты активной массы газообразные, а продукты токообразующих реакций жидкие или растворимые в жидком растворителе. Для работы такого электрода должна быть обеспечена трехфазная граница *газ/жидкость/проводник первого рода* (катализатор). Заполнение пор газом определяется соотношением давления газа и жидкости. Граница раздела фаз между газом и жидкостью может быть создана с помощью гидрофобизации поверхности электрода (обработкой части электрода гидрофобной жидкостью или введением гидрофобного вещества в состав электрода). В этом случае в порах гидрофобного вещества будет находиться газ, а в порах гидрофильного вещества – жидкость. Для функционирования такого электрода не нужен перепад давления между газовой и жидкой сторонами электрода. Гидрозапорный слой из гидрофобного материала предотвращает вытекание жидкости из пор, а газозапорный гидрофильный слой предотвратит пробой газа в раствор электролита.

В качестве наиболее распространенного газожидкостного электрода – катода ПХИТ используется *кислород воздуха*.

Кислородные электроды изготавливаются в виде мелкопористых пластин или трубок из активированного угля, спрессованных и спеченных порошков металлов и оксидов металлов, через которые под давлением пропускается чистый кислород или воздух.

В воздушно-цинковом элементе, например, $\text{Zn}|\text{NaOH}||\text{O}_2|\text{C}$, протекают следующие катодные процессы с участием кислорода: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ и $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$.

В первом случае к молекуле кислорода присоединяются два атома водорода без разрыва связи $\text{O} - \text{O}$, во втором – четыре, и происходит разрыв связи в молекуле кислорода. Образование и накопление в продуктах пероксида водорода весьма вредно сказывается на работе элементов с кислородным электродом. H_2O_2 способен окислять и разрушать цинковый анод: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. При этом бесполезно теряется активный металл. *Потенциал катода* при образовании H_2O_2 ниже, чем при полном восстановлении кислорода до OH^- на $0,1 \text{ В}$.

Для снятия побочного эффекта в воздушно-цинковых элементах в угольный электрод вводят добавки Ag , Mn , Co , Pd , способные каталитически разрушать H_2O_2 и препятствовать его накоплению. Элементы воздушно-цинковой системы выпускаются как с *солевыми*, так и с *щелочными электролитами*, их ёмкость в 2 раза выше, чем у $\text{Mn}|\text{Zn}$ элементов.

Классификация топливных элементов, требования к топливу, производство и применение ТЭ.

К группе топливных элементов относят элементы, использующие в качестве активных материалов кислород и водород, а также все иные системы, в которых активные материалы вводятся в элемент извне по мере их расходования. К настоящему времени известно большое число различных ТЭ, которые можно классифицировать по разным признакам: по реагентам и способам их использования; по ионным проводникам, по катализаторам, по температуре процессов.

Классификация по типу реагентов фиксируется в названиях ТЭ: воздушно-водородные, кислородно-водородные; кислородно-гидразинные и т. п.

По принципу использования реагентов ТЭ подразделяются на:

- *первичные* (реагенты окисляются и восстанавливаются непосредственно в ТЭ, продукты реакций затем не используются) и
- *регенеративные* (в них продукты реакций преобразуются в регенераторах в исходные окислители и восстановители и возвращаются в ТЭ). Для регенерации используются: тепло (ТЭ с термической регенерацией), световая энергия (ТЭ с фотохимической регенерацией), химическая энергия топлива и окислителя (редокс-элементы).

Специальный тип ТЭ – биохимические ТЭ, в которых используются биохимические катализаторы.

Появились и новые типы ТЭ – *полутопливные элементы*, промежуточные между ПХИТ и ТЭ. В них один электрод растворимый как в ПХИТ, а второй – нерастворимый, как в ТЭ. Например, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Al}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}$; воздух – Zn .

Классификация по температуре:

- *низкотемпературные* (до 100°C , электролит водный КОН или H_2SO_4 , электроды матричные, мембраны ионнообменные);
- *среднетемпературные* ($100 - 250^\circ\text{C}$, очень концентрированные растворы КОН или H_3PO_4 до 98 % для снижения испарения);
- *высокотемпературные* ($500 - 1000^\circ\text{C}$, ионные проводники в виде смеси расплавленных карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , либо твердые электролиты, например $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$).

Устройство ТЭ. Как следует из рисунка 7.24.2, ТЭ состоит из анода, катода, ионного проводника, анодных и катодных камер, которые обычно являются частью электродных камер. Конструкция ТЭ зависит от их назначения, типа реагентов и проводника.

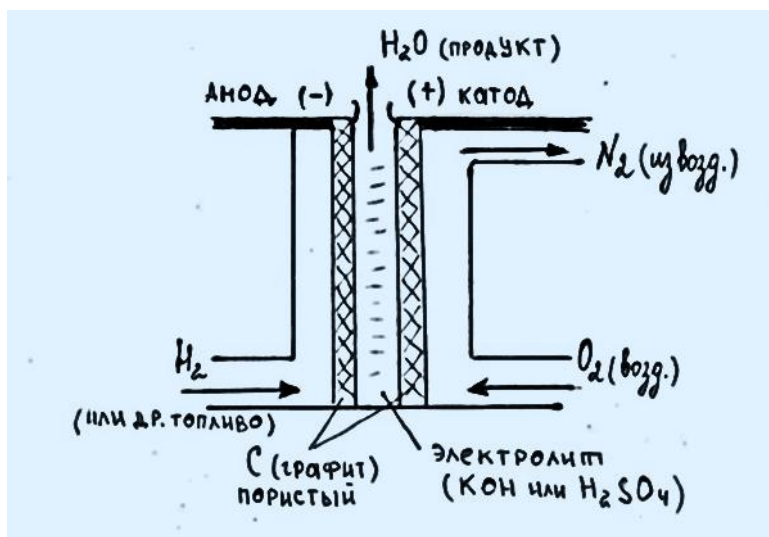


Рис. 7.24.2. Схема устройства работающего топливного элемента

При сжигании топлива в тепловых электростанциях, работающих по схеме: паровой котёл → турбина → электрогенератор, суммарный к.п.д. не превышает 20–40 %, поскольку степень перехода тепловой энергии в механическую ограничивается циклом Карно. Не имеющее этого ограничения окисление топлива в ТЭ может быть проведено с к.п.д., близким к 100 %. Максимальный к. п. д. соответствует формуле

$$\eta_{\max} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = 1 + \frac{T\Delta S}{-\Delta H}. \quad (7.24.1)$$

Поскольку напряжение при разряде ТЭ всегда ниже ЭДС, то к. п. д. будет равен $\eta = \eta_{\max} \cdot \frac{U}{E}$. (7.24.2)

С возрастанием температуры к. п. д. увеличивается. В ТЭ электрохимические реакции протекают на поверхности индифферентных электродов (Pt , Pd , W , C , Ni). Большинство процессов при этом идут сравнительно медленно (лимитирующая стадия – массоперенос и наличие трехфазной границы газ/электролит/электрод), поэтому применяют пористые электроды из материала, каталитически воздействующего на процессы.

РЕАГЕНТЫ ТЭ. В качестве восстановителей газообразных и газо-жидкостных ТЭ используются: гидразин N_2H_4 ($\varphi^0 = -0,33 \text{ В}$); монооксид углерода CO ($\varphi^0 = -0,1 \text{ В}$); водород H_2 ($\varphi^0 = 0,0 \text{ В}$); метанол CH_3OH ($\varphi^0 = +0,02 \text{ В}$); пропан C_3H_8 ($\varphi^0 = +0,145 \text{ В}$); метан CH_4 ($\varphi^0 = +0,17 \text{ В}$); углерод C ($\varphi^0 = +0,21 \text{ В}$). По электрохимической активности в первую группу входят гидразин и водород. Токообразующие реакции для них в кислотной среде имеют вид: $\text{N}_2\text{H}_4 - 4\bar{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}^+$; $\text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+$.

Для водорода в щелочном электролите: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}$. Окисление протекает с технически приемлемой ($\varphi^0 = -0,828 \text{ В}$) скоростью в низкотемпературных ТЭ, причем электроды с щелочными растворами могут и не содержать металлов платиновой группы.

В качестве окислителя ТЭ нашли применение кислород воздуха, чистый кислород и пероксид водорода. Из-за высокой стоимости H_2O_2 ТЭ с этим окислителем применяются только в специальных установках. Стоимость чистого кислорода также высока, поэтому он применяется в автономных ТЭ для космоса, подводных лодок и специальных целей. В обычных энергоустановках используется в качестве окислителя кислород воздуха.

Токообразующая реакция на катоде в кислотной среде: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi^0 = +1,229 \text{ В}$). В щелочной среде кислород восстанавливается по реакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$ ($\varphi^0 = +0,41 \text{ В}$). Причем, в зависимости от температуры в ТЭ продукт может быть в жидком или газообразном состоянии. Стандартный электродный потенциал меняется в интервале от +1,48 В (при 298 К в кислотной среде, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$) до +1,29 В (при 1300 К, $\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$).

Требования к топливу:

- электродные процессы при окислении топлива должны протекать без большой поляризации;
- процесс окисления должен сопровождаться максимальным значением удельной энергии;
- давление не очень высокое;
- возможно более компактная конструкция электродов.

Например, для системы $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ теоретическое значение удельной энергии при составляет 3650 Вт·ч/кг, что значительно выше, чем у твердых и жидкостных ПХИТ.

Электрохимические генераторы представляют собой батарею топливных 25 °С элементов электрически соединенных между собой параллельно или последовательно. Выбор схем электрического соединения ТЭ определяется требуемым выходным напряжением, мощностью и надежностью. Батареи имеют подсистему ввода реагентов и распределения их по элементам. Исключительно важное значение для ЭХГ имеет подсистема автоматики, выполняющая функции управления и контроля.

Топливные элементы как современный химический источник тока. Мобильная электроника с каждым годом становится все доступнее. И все эти устройства непрерывно оборудуются новыми функциями, более мощными процессорами, большими цветными экранами, беспроводной связью, в то же время уменьшаясь в размерах. Обычные аккумуляторы и батареи не удовлетворяют повышенным требованиям питания электронной техники. Вот почему компьютерная индустрия все активнее трудится над проблемой альтернативных источников питания. И наиболее перспективным направлением, на сегодняшний день, являются *топливные элементы*.

Топливные элементы предлагают энергию высокого качества и повышенной надежности. Они долговечны, у них нет подвижных частей, и они производят постоянный объем энергии. В ТЭ конечным продуктом сгорания водорода является вода, поэтому они становятся наиболее безопасными с точки зрения влияния на окружающую среду. При использовании топливных элементов практически не бывает вредных выбросов. Установлено, что при работе двигателя на чистом водороде в качестве побочных продуктов образуются только тепло и чистый водяной пар. На космических кораблях астронавты используют воду, образующуюся в результате работы бортовых ТЭ.

Однако нельзя не отметить, что состав выбросов ТЭ зависит от природы источника водорода. При использовании метанола обеспечиваются нулевые выбросы оксидов азота и оксида углерода и только небольшие выбросы углеводорода. Выбросы увеличиваются по мере перехода от водорода к метанолу и бензину, хотя даже при использовании бензина уровень выбросов будет оставаться достаточно низким. В любом случае замена сегодняшних традиционных двигателей внутреннего сгорания на топливные элементы привела бы к глобальному снижению выбросов CO_2 и оксидов азота в атмосферу.

Топливные элементы имеют ряд преимуществ. В то время как КПД современных двигателей внутреннего сгорания составляет только 12–15 %, у топливных элементов этот коэффициент составляет 50 %. КПД топливных элементов может оставаться на довольно высоком уровне, даже когда ТЭ используются не на полную номинальную мощность, что является серьезным преимуществом по сравнению с двигателями на бензине. Модульный принцип устройства батарей из ТЭ позволяет увеличивать мощность электростанций простым добавлением нужного количества каскадов. Это обеспечивает минимизацию коэффициента недоиспользования мощности и повышение КПД установок. Кроме того, сбросное тепло от стационарных систем на топливных элементах может быть использовано на обогрев помещений, увеличивая эффективность ТЭ.

Использование топливных элементов обеспечивает *гибкость энергетической инфраструктуры*, создавая дополнительные возможности для децентрализованного производства электроэнергии. Множественность децентрализованных источников энергии позволяет снизить потери при передаче электроэнергии на большие расстояния и развить рынки сбыта энергии (что особенно важно для отдаленных и сельских районов, при отсутствии доступа к линиям электропередач). С помощью топливных элементов отдельные улицы или кварталы могут сами обеспечить себя большей частью электроэнергией и таким образом значительно повысить эффективность ее использования.

Основная проблема заключается в отсутствии эффективного и недорогого способа получения водорода. Миллиардные финансовые вложения на развитие топливных элементов и генераторов водорода неизбежно приведут к технологическому прорыву и сделают реальностью их использование в повседневной жизни: в элементах для сотовых телефонов, в автомобилях, на электростанциях. Уже в настоящее время автомобильные концерны "Баллард", "Хонда", "Даймлер Крайслер", "Дженерал Моторс" демонстрируют легковые автомобили и автобусы, работающие на топливных элементах мощностью 50 кВт. Рядом компаний разработаны демонстрационные электростанции на топливных элементах с твердо-оксидным электролитом мощностью до 500 кВт. Но, несмотря на значительный прорыв в улучшении характеристик топливных элементов, остаются нерешенными проблемы, связанные с их высокой стоимостью, недостаточной надежностью и безопасностью. Несколько японских и китайских компаний заявили о создании на основе наноматериалов и с применением нанотехнологий сверх эффективных катализаторов в виде кластеров наночастиц из различных металлов для кислородного электрода. Кроме того, появились сообщения о конструкции *безмембранных топливных элементов*, в которых жидкое топливо (например, метанол) подается в реакционное пространство вместе с окислителем.

Интересной является также развиваемая концепция биотопливных элементов, работающих в загрязненных водах и потребляющих в качестве окислителя растворенный кислород воздуха, а органические примеси служат топливом. Самая большая в мире коммерческая система на топливных элементах мощностью 1,2 МВт установлена в Центре по обработке почтовой корреспонденции на Аляске. Проходят испытания и демонстрируются также

работающие на топливных элементах *портативные компьютеры – ноутбуки*, торговые автоматы, системы управления, используемые на станциях очистки сточных вод.

Однако **технология производства топливных элементов нуждается в дальнейшем совершенствовании** с тем, чтобы повысить их производительность, снизить затраты и, таким образом, сделать топливные элементы конкурентно способными относительно других энергетических технологий. Следует отметить, что когда рассматриваются затратные характеристики энергетических технологий, сравнения должны проводиться на основе всех составляющих технологических характеристик, включая капитальные эксплуатационные расходы, налоги на выбросы загрязняющих веществ, качество энергии, долговечность, вывод из эксплуатации и гибкость.

И действительно, разработчики друг за другом побеждают технические проблемы, рапортуют об успехах и представляют все новые и новые прототипы топливных элементов. Например, компания Toshiba продемонстрировала готовый прототип метанолового топливного элемента. При малогабаритных размерах (22x56x4,5)мм он дает мощность порядка 100 МВт. Одной заправки в 2 кубика концентрированного (99,5 %) метанола достаточно на 20 часов работы MP3-плеера. Toshiba выпустила коммерческий топливный элемент для питания мобильных устройств, ноутбуков размером (275x75x40)мм, дающий возможность компьютеру работать в течение 5 часов от одной заправки.

Японские компании вообще очень обстоятельно подошли к разработке топливных элементов. Еще в 2003-м году такие компании как Canon, Casio, Fujitsu, Hitachi, Sanyo, Sharp, Sony и Toshiba объединили усилия с тем, чтобы разработать единый стандарт топливных элементов для ноутбуков, мобильных телефонов, КПК и других электронных устройств. Американские же компании, которых тоже немало на этом рынке, в большинстве своем работают по контрактам с военными и разрабатывают топливные элементы для электрификации американских солдат. Не отстают и немцы – компания Smart Fuel Cell продает топливные элементы для питания мобильного офиса. Устройство может выдавать до 140 ватт-часов на одной заправке. Этого достаточно для питания ноутбука примерно в течение 7 часов. Затем картридж можно заменить и работать дальше. Размер картриджа с метанолом (99x63x27)мм при массе 150 г. Сама система весит 1,1 кг, это вполне законченное и удобное устройство. Также компания разрабатывает топливный модуль для питания профессиональных видеокамер.

В общем, топливные элементы уже практически вышли на рынок мобильной электроники. Производителям осталось решить последние технические задачи перед тем, как начать массовый выпуск.

Во-первых, необходимо решить вопрос с миниатюризацией топливных элементов. Ведь чем меньше топливный элемент, тем меньшую мощность он сможет выдавать – так что постоянно разрабатываются новые катализаторы и электроды, позволяющие при малых размерах максимально увеличить рабочую поверхность. Тут очень кстати приходится последние разработки в области нанотехнологий и наноматериалов (например, нанотрубки). Опять же, для миниатюризации обвязки элементов (топливных и водяных насосов, систем охлаждения и преобразования топлива) все шире начинают применяться достижения микроэлектромеханики.

Вторая важная проблема, требующая решения – это *цена*. Ведь в качестве катализатора в большинстве топливных элементов применяется *очень дорогая платина*, хотя некоторые из производителей пытаются по максимуму использовать уже хорошо отработанные кремниевые технологии.

Что касается других областей использования топливных элементов, то они уже достаточно прочно обосновались в энергетике и на транспорте. Уже очень многие производители автомобилей представили свои концепт-кары с питанием от топливных элементов. В нескольких городах мира колесят автобусы на топливных элементах. Канадская Ballard Power Systems выпускает целый ряд стационарных генераторов мощностью от 1 до 250 кВт. При этом, киловаттные генераторы рассчитаны на то, чтобы сразу снабжать одну квартиру электричеством, теплом и горячей водой.

В марте 2017 года японскими учеными была изобретена прозрачная полимерная пластинка-батарея. Казавшаяся тогда практически бесполезной сегодня она представляет собой рабочий *прототип перезаряжаемой полимерной пленочной батареи толщиной 200 нм*, активной к окислительно-восстановительным реакциям. Немаловажную роль здесь играют нитроксидные радикальные группы – *"хранилища" заряда*. Ввиду очень высокой плотности этих групп, новый элемент отличается от былых разработок отличными рабочими показателями. Более того, *полная зарядка «прозрачной» батареи длится не более минуты, а количество жизненных циклов превышает 1000*.

Патентные заявки, поданные Canon, свидетельствуют о разработке компанией технологии, которая позволит эффективно использовать топливные элементы в цифровых зеркальных видеокамерах (DSLR) и в других небольших электронных устройствах Canon. Главной проблемой использования топливных элементов в цифровых фотоаппаратах является неравномерность плотности газа и, как следствие, нестабильная работа при неравномерных нагрузках, например, при использовании вспышки. Canon заявляет, что ее инженерам удалось создать такой топливный элемент, который сможет работать при неравномерных нагрузках и будет иметь небольшой вес. В патенте не описано как будут выглядеть новые топливные элементы от Canon, но, возможно, в них будут интегрированы аккумуляторные батареи для поддержки стабильной подачи энергии.

Малое время автономной работы – бич современной мобильной электроники. Приложения, выполняемые на мобильных устройствах, особенно, мультимедийные, интенсивно используют ресурсы и буквально высасывают заряд батарей. Многочисленные исследования подтверждают, что «прожорливость» мобильных электронных помощников – одна из наиболее частых причин, вызывающих разочарование потребителей и один из аргументов против покупки мультимедийного устройства.

В 2019 году инженерами-химиками США был создан самый компактный в мире элемент питания на основе топливной ячейки, размером 3 мм. Модификации крошечного водородного модуля питания стали заменять японские батареи в портативных устройствах. Топливные ячейки способны запастись большее количество энергии, чем существующие батареи, занимая такое же пространство. Даже самые передовые батареи имеют на порядок меньшее значение удельной энергии, чем у накопителя водородного топлива. Однако пока проще создавать именно батареи малого размера, а не помпы и контролирующие электронику для топливных ячеек. А малоразмерные помпы часто потребляют больше энергии, чем производят.

Мировое производство ХИТ характеризуется в настоящее время следующими особенностями:

- глобализация (укрупнение производств);
- объединение усилий (консорциумы, совместные предприятия, совместные исследования, конференции);
- увеличение роли научных исследований, преобладание материаловедческих исследований (итог – значительный рост удельных характеристик ХИТ);
- большее внимание к утилизации ХИТ;
- новые конструктивные и технологические решения при производстве традиционных ХИТ (плетеные решетки из освинцованных нитей, пеносвинец, биполярные конструкции, совершенствование конструкций высоковольтных батарей и др.);
- существенное преобладание работ по топливным элементам, водородной энергетике, альтернативной энергетике;
- во всех аспектах значительное усиление роли азиатских производителей.

Очень многие вопросы, несмотря на конкуренцию, решаются международными корпорациями совместно. Это и переход на электропитание автомобилей от батарей в 36/42 вольта, и разработки аккумуляторов для гибридных автомобилей, разработки новых стандартов и др. Большой вес в них составляют материаловедческие исследования, при этом особое внимание привлекают наноструктурные материалы. За относительно короткое время вдвое улучшились характеристики никель-металлгидридных аккумуляторов в основном за счет улучшения свойств гидридообразующих сплавов. Прорыв по материалам может произойти в любом классе источников тока, например при применении пенистых углеродных структур для свинцовых аккумуляторов. По оценке экспертов, в прошлом году инвестиции в область альтернативной энергетики составили \$30 млрд или 25 % от общих вложений в энергетическую индустрию.

В США отказались не только от производства, но и от использования ранее произведенных СКА, уровень их утилизации достиг 99,2 %, что выше, чем для каких-то других видов отходов. Характерно, что Китай произвел в 2016 году 40 % от мирового объема никель-металлгидридных аккумуляторов, а при росте ВВП в 9,1 % рост производства безуходных свинцовых батарей в этой стране составил 25 %.

Ситуация с производством ХИТ в России чрезвычайно напряженная (надо заметить, что в Приднестровье не производятся ХИТ вообще, они поставляются в нашу страну по экспорту). В России работают около 50 крупных и средних производителей ХИТ, имеются, как минимум, 4 отраслевых института (бывший ВНИИТ, НИИАИ «Источник», НИИСТА, НИИХИТ). Предприятия достаточно равномерно распределены по всей территории страны, имеют большие производственные возможности. Определены центры развития источников тока, такие как Санкт-Петербург, Саратов, Тюмень. Проводятся работы по серийному внедрению источников тока новых электрохимических систем, закупается новое оборудование, некоторые виды продукции (*суперконденсаторы, никель-водородные аккумуляторы*) идут на экспорт, развиваются работы по металл-газовым источникам, солнечной энергетике. Активно работают некоторые малые предприятия, до последнего года работали предприятия с участием иностранного капитала. Российская Академия Наук проводит исследования по многим актуальным направлениям, создана национальная ассоциация по водородной энергетике.

Однако в целом, к сожалению, мировые тенденции производства ХИТ пока не характерны для российских производителей. Вот неполный перечень продукции, которую не производят серийно отечественные заводы при массовом выпуске аналогичной продукции за рубежом:

- первичные солевые элементы;
- первичные щелочные элементы;
- свинцовые аккумуляторы панцирной конструкции;
- герметизированные свинцовые аккумуляторы (VRLA), в том числе герметизированные свинцовые аккумуляторы малых типов;
- никель-кадмиевые цилиндрические аккумуляторы;
- никель-металлгидридные цилиндрические и призматические аккумуляторы;
- литий-ионные аккумуляторы;
- литий-полимерные аккумуляторы.

Нужно признать, что рынок малогабаритных источников тока Россия уже потеряла и, возможно, навсегда. Конечно, не каждая страна должна иметь в производстве все типы мировой продукции, но характерно, что перечисленные группы ХИТ относятся к высокотехнологичным и наукоемким продуктам.

Проблемы, стоящие перед основными производителями:

- изношенные морально и физически основные фонды;
- устаревшие технологии;
- размещение производств в центрах крупных городов, возникающие при этом экологические проблемы;
- большой разрыв между академической, вузовской наукой и производителями;

- возрастающая конкуренция со стороны новых производителей;
- проблемы, связанные со сменой кадрового состава.

При изучении темы 25 «ВТОРИЧНЫЕ ХИТ. КЛАССИФИКАЦИЯ. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ» необходимо опираться на логическую схему изучения первичных ХИТ. Мы уже подчеркивали, что *вторичные источники тока* или аккумуляторы (другие названия – перезаряжаемые источники тока, источники многоразового применения) *предназначены для многократного использования*. После разряда их можно зарядить, пропуская электрический ток в обратном направлении. *При разряде* аккумулятор работает как *первичный ХИТ*, при этом происходит преобразование химической энергии исходных активных веществ в электрическую. *При заряде* аккумулятор работает как *электролизер*; при этом электрическая энергия превращается в химическую энергию, и, соответственно, продукты разряда превращаются в исходные активные вещества. Большинство аккумуляторов допускают многократный заряд, а некоторые – *множество* (сотни и тысячи) *циклов заряда-разряда*.

Имеются также *промежуточные группы ХИТ*: *комбинированные* и *возобновляемые*. В *комбинированных* ХИТ один электрод – *расходуемый*, такой же, как в первичных элементах, а второй электрод – не *расходуемый*, такой же, как в топливных элементах. Срок службы такого ХИТ определяется работой первого (необратимого) электрода. В *возобновляемых элементах* после расхода одного или обоих реагентов их механически заменяют на новые. Принципиальная схема устройства аккумуляторной батареи (АКБ) представлена на рисунке 7.25.1. В аккумуляторе имеется определенный набор катодных и анодных пластин – *гальванических пар*, создающих разность электродных потенциалов между ними. Чем больше площадь пластин каждой гальванической пары, тем больше объем накапливаемой энергии при зарядке аккумулятора (его ёмкость) и тем больше энергии аккумулятор может отдать при разрядке.

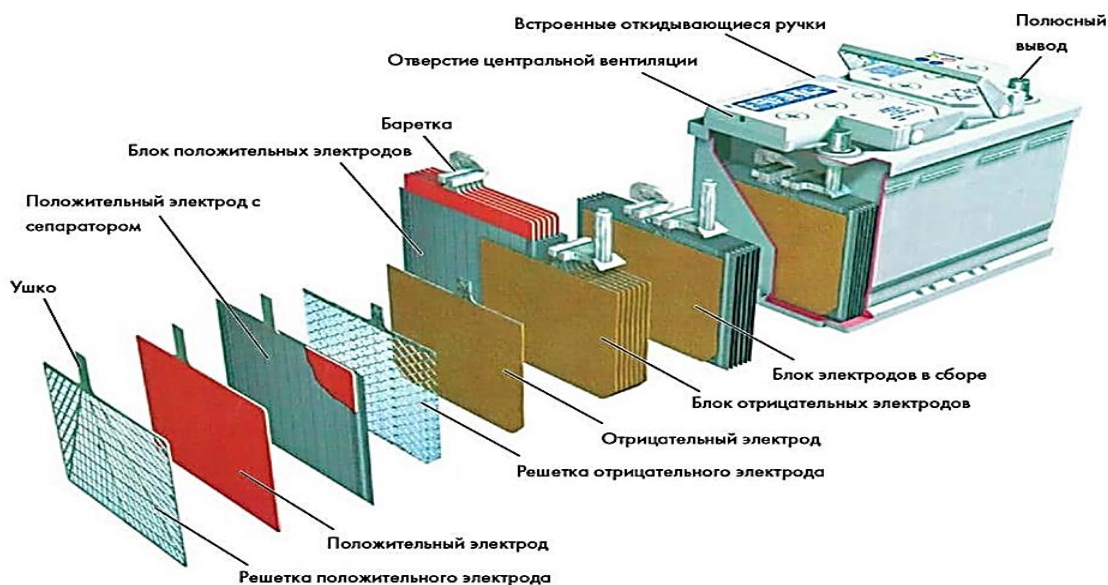


Рис. 7.25.1. Устройство автомобильного аккумулятора

Основная терминология.

1. Важными характеристиками вторичных химических источников электрической энергии являются их *обратимая ЭДС $\mathcal{E}$* (т. е. разность потенциалов электродов, измеренная в разомкнутой цепи при отсутствии тока во внешней цепи) и *напряжение U* на клеммах ХИТ при их работе, т. е. при замкнутой внешней цепи. При этом различают *начальное, конечное и среднее напряжение* при разряде (или заряде ХИТ). Напряжение при разряде U_p всегда меньше ЭДС $\mathcal{E}$ по причинам *концентрационной поляризации и перенапряжения электродов*. При зарядке аккумулятора, наоборот, на его клеммы подаётся *напряжение большее, чем необходимо для протекания в нем химических процессов*. Минимально допустимое напряжение U_H устанавливается производителями для аккумуляторов в случае, когда снижение ниже этой величины может привести к необратимым процессам, в результате которых АК потеряет часть своей емкости после повторного заряда. При этом срок службы АК также может сократиться.

2. *Ёмкость ХИТ*. Ёмкостью ХИТ $q_{\text{разр}}$ называют количество энергии, которую можно отобрать от источника тока при разряде в заданных условиях (i , T , $U_{\text{разр}}$). Аналогично для аккумуляторов ёмкость при заряде $q_{\text{зар}}$ равна количеству электричества, затрачиваемому на заряд аккумулятора при заданной температуре и плотности тока. *Ёмкость при заряде, как правило, больше ёмкости при разряде*, т. к. часть тока заряда расходуется

на побочные процессы. Номинальная емкость Q_H – это емкость полностью заряженного аккумулятора при температуре 25 °С, или максимальное количество энергии, отданной за время его разрядки:

$$Q_H = I \cdot \tau \text{ (А·ч)} = I \cdot \tau \cdot 3600 \text{ (кл)}.$$

3. Номинальный ток, протекающий через аккумулятор при заряде и разряде (обозначается при маркировке как C_H), выражается в значениях, кратных номинальной ёмкости аккумулятора Q_H (например, C_H для аккумулятора емкостью 1,2 А·ч может быть равен 1 C_H , или 10 C_H , или 0,5 C_H).

4. Сила тока нагрузки на потребителя энергии ХИТ. Чем больше ее значение, тем меньший объем энергии останется в аккумуляторе. Даже под нагрузкой в батарее проходят процессы, частично восстанавливающие ее заряд. Но скорость этих процессов конечная. При малых токах АКБ будет успешнее восстанавливать свой заряд и сможет дольше питать нагрузку. Поэтому для сохранения емкости АКБ под нагрузкой в целях ее равномерного распределения на весь срок службы, для каждого типа ВХИТ установлены рекомендованные величины тока нагрузки.

5. Скорость заряда и разряда обычно выражается в величинах, кратных долям тока C_H , и в зависимости от этой величины строятся кривые режимов заряда-разряда аккумуляторных батарей. Известны такие режимы, как: – быстрая зарядка (производится током от 1 C_H до 4 C_H), – зарядка малым током – «капельная» предполагает использование токов от $C_H/50$ до $C_H/10$, – стандартная зарядка идет от $C_H/20$ до $C_H/10$, – ускоренная – от $C_H/5$ до $C_H/3$.

6. Колебания температуры окружающей среды и реальная емкость аккумуляторов. Изменение разрядной емкости при колебании температуры окружающей среды прямо пропорционально изменению температуры (Т) и может быть оценено в процентах по следующей формуле: $C_H = 90 + 0,77 T$ (%). Например, если батарея рассчитана на 500–600 циклов зарядки-разрядки, то при разрядной емкости 80–90 % от номинальной производитель гарантирует 500 циклов зарядки-разрядки. Считается, что с изменением температуры на градус емкость гальванической батареи меняется на 1 %. С ростом температуры – в большую сторону, при ее снижении – в меньшую. Этот эффект часто используют в зимнее время, когда АКБ снимают с машины и заносят в теплое помещение.

7. Энергия ХИТ выражается произведением его ёмкости на среднее напряжение разряда: $W_{\text{ХИТ}} = q_{\text{разр}} \cdot U_{\text{разр}}$. Она возрастает с увеличением количества вещества реагентов и температуры. Увеличение тока разряда и снижение температуры в область отрицательных значений приводит к уменьшению энергии ХИТ.

8. Сохраняемость ХИТ – срок хранения элемента, в течение которого его характеристики остаются в заданных пределах. Ухудшение характеристик ХИТ вызывается побочными эффектами (коррозией в электролите, саморазрядом на электродах и др. побочными процессами). С ростом температуры сохраняемость элементов снижается.

9. Срок службы ХИТ – время, в течение которого аккумулятор способен отдавать электрическую энергию.

10. Резервная емкость батареи RC – возможность полностью заряженной батареи питать нагрузку в течение определенного времени с неработающим генератором. Время, в течение которого батарея будет питать нагрузку до достижения минимально допустимого напряжения 10,5 В, и есть резервная емкость. Чем больше ампер-часов у батареи, тем большее значение будет иметь RC.

11. Остаточная емкость АКБ. В течение всего срока эксплуатации АКБ подвергается многократным циклам разряда и заряда. При этом из-за ошибок в условиях эксплуатации батарея испытывает *недозаряд* при коротких пусках и *перезаряд* при длительном и частом зарядении. А в зимнее время при неудачных пусках – *глубокий разряд*.

Недозаряд аккумулятора возникает при использовании источника питания (генератора) малой мощности или при непрерывной подзарядке. Однако при подзарядке аккумулятор не успевает зарядиться полностью до номинального напряжения, что сказывается на его эксплуатационных характеристиках. В этом случае подаваемое на аккумулятор при заряде напряжение меньше его номинального $U_{\text{зар}}$. Если АКБ работает с низким зарядом (40–60 %), происходит осыпание пластин и снижение запаса накопленной энергии. Срок службы АКБ сокращается.

Причиной *перезаряда* является напряжение от заряжающего генератора выше номинально допустимого (у исправного АКБ при $U_{\text{разр}} = 12$ В $U_{\text{зар}} = 14 - 15$ В). Повышенное напряжение возникает в бортовой сети автомобиля после пуска двигателя. Если автомобиль исправен, то АКБ заряжается до нормы и генератор отключается, т. к. напряжение на источнике тока и в бортовой сети выравнивается. При неисправности сети потребления энергии генератор не отключается, напряжение на клеммы АКБ растет и происходит перезаряд батареи. Последствием такого процесса является повышение температуры внутри АКБ, испарение электролита, повышение его плотности и, как следствие, ускорение процесса газовыделения за счет электролиза воды. Причем настолько сильное, что клапаны, встроенные в АКБ и предназначенные для сброса избытка газов, не справляются со своей работой. Результат очевиден – аккумулятор разряжается.

Глубокий разряд АКБ, также негативно влияющий на работу потребителя энергии, возникает по другим причинам: – при неисправном электрооборудовании, – при неправильном хранении, – при длительной стоянке автомобиля с включенными потребителями энергии, – при утечке тока в автомобиле. В результате перечисленных факторов АКБ со временем теряют часть емкости, сокращая срок своей службы. Считается, что если остаточная

емкость батареи будет менее 50 % от первоначальной, аккумулятор требуется заменить, т. к. он разрушается при дальнейшей эксплуатации из-за перегрева, что может привести к взрыву.

Классификация аккумуляторов. Аккумуляторные батареи используются в автономных источниках энергии и в самых различных областях. Требования, предъявляемые к этим устройствам, тоже различаются весьма значительно.

1. По потребительским свойствам аккумуляторы классифицируют с учетом следующих характеристик:

- рабочее напряжение;
- планируемый режим разряда (постоянный или импульсный разряд);
- максимальный ток разряда;
- температурный режим при разряде;
- допустимый режим зарядки (стандартный, ускоренный, быстрый или режим постоянной подзарядки, называемый также буферным);
- масса и габаритные характеристики;
- срок службы;
- скорость саморазряда, особенно в случае, если заряженные батареи некоторое время хранятся без использования.

2. В зависимости от электрохимической технологии процессов разряда-заряда выделяют следующие основные типы современных источников тока:

- герметизированные свинцово-кислотные (SLA);
- никель-кадмиевые (NiCd) и никель-цинковые (NiZn);
- серебряно-цинковые (AgZn) и серебряно-кадмиевые (AgCd);
- никель-металлгидридные (NiMeH);
- литий-ионные (Li-Ion);
- литий-полимерные (Li-Pol).

3. Третий тип классификации основан на конструктивных признаках (формфакторах), отражающихся на различной емкости и номинальном напряжении ВХИТ. Они могут иметь и специфические свойства для обеспечения наилучших характеристик в особых режимах и условиях эксплуатации.

Независимо от выбранной классификации, параметры всех аккумуляторов соответствуют международным стандартам, что гарантирует возможность их замены от различных производителей. Основные формфакторы аккумуляторов следующие:

- цилиндрический;
- дисковый;
- призматический.

Отметим, что гальванические источники тока одноразового действия (батарейки) обычно отличаются от аккумуляторов по внешнему виду, хотя существуют аккумуляторы, конструктивно выполненные так же, как батарейки. Чтобы различать эти устройства, потребителю необходимо обращать внимание на маркировку, нанесенную на корпус элементов питания.

Основные электрохимические характеристики АКБ и ВХИТ. Остановимся подробнее на 2-м типе классификации химических источников тока второго рода ВХИТ. В неё входят **6 основных типов аккумуляторов**. Рассмотрим их с учетом истории создания и перспективных изменений для совершенствования качества.

1-й тип – Свинцово-кислотные аккумуляторы (SLA – Sealed Lead Acid – герметизированные свинцово-кислотные). Это старейшие перезаряжаемые аккумуляторы, предназначенные для коммерческого использования, причем они до сих пор остаются наиболее дешевыми автономными источниками энергии. Самым существенным недостатком, присущим свинцово-кислотным аккумуляторам, является выделение газов – кислорода и водорода при заряде АКБ. Предотвратить его можно только путем уменьшения напряжения заряда, или непрерывной подзарядкой, что грозит недозарядом АКБ и снижением срока его службы. Так что «газовая» проблема в SLA до сих пор не решена.

Преимущества вполне оправдывают установку свинцово-кислотных аккумуляторов большой ёмкости:

- способность удерживать номинальную силу тока при низком напряжении;
- небольшая цена по сравнению с затратами на обслуживание батарей подобного типа;
- отсутствие сбоев питания при использовании;
- низкий саморазряд;
- отсутствие эффекта памяти;
- минимальные требования по обслуживанию.

Сегодня SLA-аккумуляторы применяются в основном там, где требуется большая мощность при низкой стоимости устройств, а их вес и габаритные характеристики несут незначительную нагрузку (например, в блоках бесперебойного питания, охранных системах, системах резервного освещения).

В портативных приборах используются герметичные (необслуживаемые) аккумуляторы или аккумуляторы с регулирующим клапаном давления (рис. 7.25.1). Подобными SLA-устройствами иногда комплектуются переносные сотовые телефоны большой мощности и некоторые видеокамеры, но в целом их применение для портативных систем нехарактерно.

Уже появились *необслуживаемые* и *малообслуживаемые аккумуляторы*, основанные на внутренней рекомбинации газа, а также различные *герметизированные аккумуляторы*.

В отличие от обычных свинцово-кислотных аккумуляторов, в частности автомобильных, SLA-аккумуляторы для электроники разрабатываются с низким потенциалом перезарядки с целью предотвращения выделения газа. Поэтому SLA-аккумулятор имеет длительный срок хранения, но никогда не заряжается до своей полной емкости, а следовательно, по сравнению с другими типами заряжаемых батарей имеет самую низкую плотность энергии (удельную энергоемкость), которая выражается в количестве запасенной энергии к единице массы или объема аккумулятора.

Вследствие низкого саморазряда, отсутствия эффекта памяти и минимальных требований по обслуживанию такие батареи в некоторых областях до сих пор остаются весьма выгодным решением. Так, если NiCd-аккумуляторы за три месяца саморазряжаются на 40 %, то SLA-аккумуляторам для подобной саморазрядки понадобится не менее года.

Разновидностью SLA-устройств являются *гелевые аккумуляторы*, основанные на GEL-технологии, предусматривающей добавление в электролит двуокиси кремния (SiO_2), в результате через несколько часов после заполнения электролит приобретает консистенцию желе. В толще желеобразного электролита образуются поры и раковины, имеющие значительные объем и площадь поверхности, где происходит рекомбинация молекул кислорода и водорода с выделением воды. В результате количество электролита остается неизменным, и в течение всего срока службы аккумулятора долив воды не требуется.

Кроме GEL-технологии, применяется технология AGM (Absorptive Glass Mat), предполагающая использование пористого заполнителя из стекловолокна, пропитанного жидким электролитом. Микропоры этого материала заполнены электролитом не полностью, и в этом свободном пространстве происходит рекомбинация газов, что позволяет производить необслуживаемые батареи, как и по GEL-технологии (рис. 7.25.2).

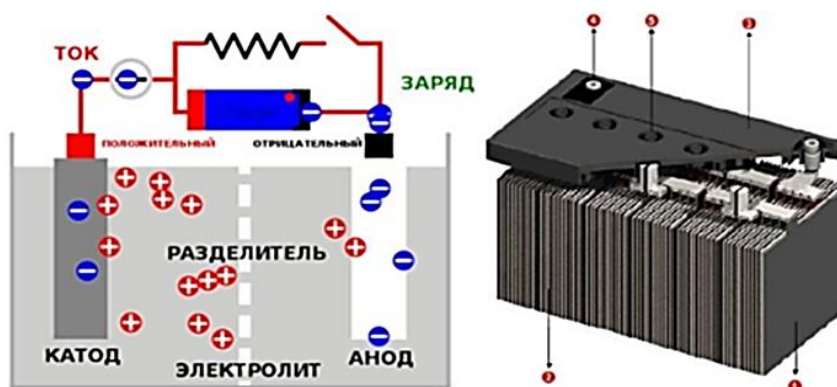


Рис. 7.25.2. Электрическая схема и внешний вид свинцово-кислотного аккумулятора с гелеобразным или адсорбированным электролитом

У свинцово-кислотных аккумуляторов имеются и *недостатки*:

- не могут быстро заряжаться (зарядный ток, в зависимости от конструкции, не должен превышать 0,1–0,3 C_N , а типовое время зарядки – не менее 8–16 ч);
- не переносят глубокого разряда;
- хранение SLA-аккумулятора в разряженном состоянии вызывает сульфатацию, которая делает последующую зарядку трудной или вообще невозможной;
- стандартные свинцово-кислотные аккумуляторы выдерживают относительно небольшое число циклов зарядки-разрядки. Так, в зависимости от глубины разрядки и температуры эксплуатации, типичный SLA-аккумулятор выдерживает лишь 300–500 циклов зарядки-разрядки. Фактически каждый такой цикл отнимает у аккумулятора некоторую часть емкости. Конечно, это верно и для аккумуляторов других электрохимических систем, но в меньшей степени. Впрочем, у некоторых современных SLA-аккумуляторов количество циклов зарядки-разрядки доведено до 600–800, что сравнимо с NiMeH-технологией;
- при низких температурах у SLA-аккумуляторов значительно уменьшается способность отдавать большой ток в нагрузку. Зависимость нелинейная, но для каждого элемента наблюдается падение напряжения на 2–5 мВ на один градус.

Что касается утилизации вышедших из строя батарей, то из-за высокого содержания свинца SLA-аккумуляторы по нанесению экологического вреда уступают только NiCd-аккумуляторам.

II-й тип – Никель-кадмиевые (щелочные) аккумуляторы (NiCd). Основное *преимущество* никель-кадмиевых элементов по сравнению со свинцово-кислотными заключается в том, что они почти не выделяют газа и отличаются простотой в обслуживании. При этом у них очень низкое внутреннее сопротивление и они способны отдавать большой ток в относительно короткие промежутки времени – практически так же, как и свинцово-кислотные. NiCd-аккумуляторы переносят даже короткое замыкание. Кроме того, эти устройства могут выдерживать длительные нагрузки, причем их функциональные свойства мало изменяются при понижении температуры. NiCd-устройства уступают по емкости (при тех же массе и габаритах) аккумуляторам других типов,

но остаются наиболее популярными для применения в портативных устройствах, особенно там, где требуется высокая отдача (рис. 7.25.3). Поэтому до сих пор около половины выпускаемых аккумуляторов для переносного оборудования – никель-кадмиевые.

Появление новых технологий электрохимических аккумуляторов сначала привело к резкому сокращению использования NiCd-аккумуляторов, однако по мере выявления недостатков новых моделей интерес к NiCd-устройствам снова возрос. Так, в устройствах, где применяются электродвигатели и потребляются довольно большие токи, NiCd-батареям трудно найти замену. Несмотря на то, что *максимальная ёмкость* потребительских NiCd-аккумуляторов не превышает 3 А·ч, типовые разрядные токи, на которых используются эти аккумуляторы, достигают 20–40 А, а при токах до 70 А NiCd-батареи и ныне остаются вне конкуренции.



Рис. 7.25.3. Внешний вид никель-кадмиевого аккумулятора

Преимущества NiCd-аккумуляторов:

- высокая работоспособность в широком интервале рабочих токов заряда, разряда и температур окружающей среды (допустимый ток разряда составляет $0,2 - 2C_N$, диапазон рабочих температур – от -40 до $+50$ °C);
- высокая нагрузочная способность даже при низких температурах (NiCd-аккумулятор при низких температурах можно перезаряжать);
- возможность быстрой и простой зарядки в любом режиме (NiCd-аккумуляторы не требовательны к типу зарядного устройства);
- большое количество циклов зарядки-разрядки (при правильном обслуживании NiCd-аккумулятор выдерживает свыше 1000 циклов);
- возможность восстановления после понижения емкости или длительного хранения;
- пожаро- и взрывобезопасность, устойчивость к механическим нагрузкам;
- низкая цена, длительный срок службы;
- широкая доступность;
- большой ассортимент потребительских формфакторов.

Для зарядки NiCd-аккумуляторов более предпочтителен *импульсный заряд на быстром режиме*, чем медленный на постоянном токе. Для восстановления аккумуляторов можно применять и *реверсивный заряд*, когда импульсы разряда чередуются с импульсами заряда. Реверсивный заряд даже ускоряет процесс, поскольку помогает рекомбинации газов, выделяющихся во время заряда, и добавляет около 15 % к сроку службы NiCd-аккумулятора. Дополнительные исследования показали, что для увеличения отдачи этих аккумуляторов практикуется быстрая зарядка на больших токах с дозарядкой слабыми токами, что приводит к более полной зарядке NiCd-батарей.

Однако, наряду с преимуществами, данные элементы имеют *серьезные недостатки*. До недавнего времени у NiCd-аккумуляторов наблюдался «*эффект памяти*». Его возникновение объясняется тем, что в процессе циклической эксплуатации аккумулятора меняется структура поверхности электродов, а в сепараторе образуются химические соединения, мешающие его дальнейшей полной разрядке малыми токами. И аккумулятор как бы запоминает свое состояние неполного разряда. Чтобы избежать возникновения данного эффекта, необходимо после того, как NiCd-батарея отработала, обязательно ее разрядить. Если этого не делать, то NiCd-аккумулятор постепенно теряет мощность, то есть его емкость постепенно уменьшается – он очень быстро заряжается, но так же быстро и разряжается, имея при этом пониженное напряжение на выходе. При этом возможно и небольшое увеличение внутреннего сопротивления.

Хранить NiCd-батареи необходимо *в состоянии полной разрядки*. NiCd-батареи – это единственный тип аккумуляторов, нуждающихся в полной разрядке. Электрохимические аккумуляторы всех остальных разновидностей могут разряжаться неглубоко. Впрочем, если выполнять процедуру полного разряда слишком часто, то и NiCd-аккумуляторы неизбежно изнашиваются.

Очевидные недостатки NiCd-батарей – *высокий саморазряд* (до 10 % в течение первых суток после зарядки) и *большие габариты* при той же емкости по сравнению с аккумуляторами других типов. Некоторые новые разновидности NiCd-элементов имеют высокую емкость, близкую к емкости NiMH-батарей. Однако аккумуляторы высокой емкости не могут обеспечивать такой же большой ток нагрузки, как стандартные

NiCd-аккумуляторы (рис. 7.25.4), а следовательно, лишаются одного из своих главных преимуществ. Кроме того, в этом случае количество циклов зарядки-разрядки у них несколько меньше, хотя все равно останется больше, чем у NiMeH-аккумуляторов.

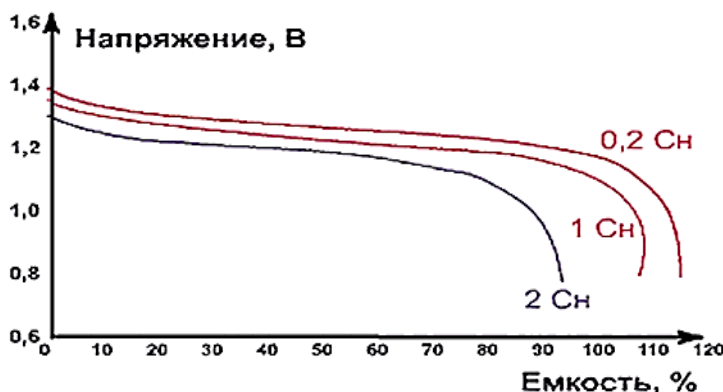


Рис. 7.25.4. Разрядные характеристики NiCd-А при различных токах разрядки при температуре окружающей среды 20 градусов Цельсия

К недостаткам следует также отнести значительное снижение емкости NiCd-АКБ при низких температурах (рис. 7.25.5).

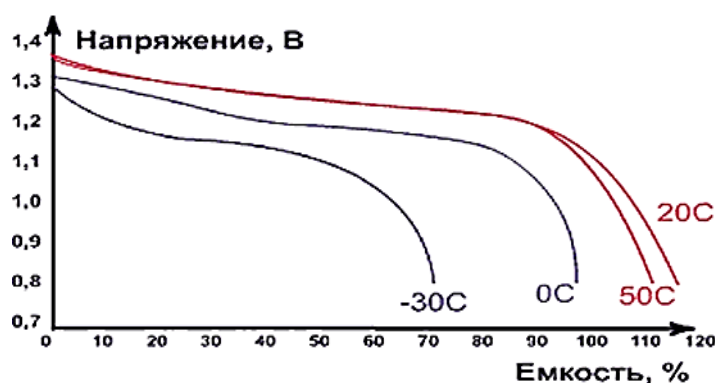


Рис. 7.25.5. Разрядные характеристики NiCd-аккумуляторов при различной температуре окружающей среды при токе разрядки 0,2 Сн

Следует особо отметить важность правильной утилизации отработавших NiCd-элементов. Дело в том, что кадмий, содержащийся в NiCd-аккумуляторах, по токсичности не уступает ртути. Поэтому во всех цивилизованных странах имеются пункты приема таких батарей, а стоимость переработки сразу включается в цену аккумуляторов. Более того, во многих странах запрещено использовать NiCd-элементы, которые не включены в общую программу утилизации, то есть на которых отсутствует специальная маркировка.

III-й тип – Никель-металл-гидридные аккумуляторы (NiMeH). Никель-металл-гидридная технология развивалась как альтернатива никель-кадмиевой – для преодоления вышеописанных недостатков. Неэкологичный кадмиевый анод был заменен на анод на основе сплава, абсорбирующего водород. Напряжение этих систем одинаковое, а изменение в химическом составе позволило реализовать новый внутренний баланс элемента при существенном увеличении плотности энергии. Новый катодный материал высокой плотности на основе сферического никеля (2) гидрата с войлочной основой позволил существенно улучшить характеристики NiMeH-аккумуляторов. Кроме того, NiMeH-технология предусматривает возможность достижения более высокой удельной емкости, чем по NiCd-технологии, что позволило никель-металлгидридным аккумуляторам стать серьезными конкурентами никель-кадмиевых и вытеснить их из целого ряда областей портативной техники, прежде всего из областей, где не требуется высокий ток отдачи, а важнее время непрерывной работы.

Отличительные особенности современных NiMeH-аккумуляторов:

- высокая удельная энергия по массе и объему (емкость в 1,5–2 раза выше, чем у стандартных NiCd-аккумуляторов тех же габаритов);
- широкий диапазон рабочих температур от –10 до +40 °С;
- меньшая склонность к эффекту памяти, чем у NiCd-батарей (то есть периодических циклов восстановления практически не требуется);
- устойчивость к длительному перезаряду малыми токами;
- механическая прочность и устойчивость к механическим нагрузкам;
- длительный срок службы и хранения (в разряженном состоянии);
- меньшая токсичность при утилизации.

Вместе с тем, NiMeH-аккумуляторы имеют ряд недостатков и по некоторым параметрам уступают NiCd-батарей:

- 1) число циклов зарядки-разрядки NiMeH-аккумуляторов существенно меньше, чем никель-кадмиевых, – гарантируется примерно 500 циклов, в то время как у NiCd-аккумуляторов оно может достигать до 1000. К тому же для NiMeH-аккумуляторов, в отличие от NiCd-батарей, более предпочтителен поверхностный, а не глубокий разряд, что сказывается на долговечности аккумуляторов (она связана именно с глубиной разряда);

2) при быстрой зарядке NiMeH-аккумулятора выделяется значительно больше тепла, чем во время зарядки NiCd-батареи, поэтому никель-металлгидридные аккумуляторы предъявляют к зарядным устройствам повышенные требования – необходимы более сложные алгоритмы для обнаружения момента полного заряда и контроль температуры (впрочем, большинство современных NiMeH-аккумуляторов оборудовано внутренним температурным датчиком для получения дополнительного критерия обнаружения полного заряда). По той же причине NiMeH-аккумулятор не может заряжаться так же быстро, как никель-кадмиевый, – время заряда NiMeH-батареи такой же емкости обычно вдвое больше;

3) для NiMeH аккумуляторов (подобно NiCd) характерен *высокий саморазряд*, причем, он в 1,5–2 раза выше, чем у NiCd-батареи. Для некоторых типов NiMeH-батарей применяются гидридные материалы, улучшающие связывание водорода и уменьшающие саморазряд, но это обычно приводит к снижению емкости аккумулятора, т. е. к потере главного преимущества по сравнению с NiCd-технологией (рис. 7.25.6);

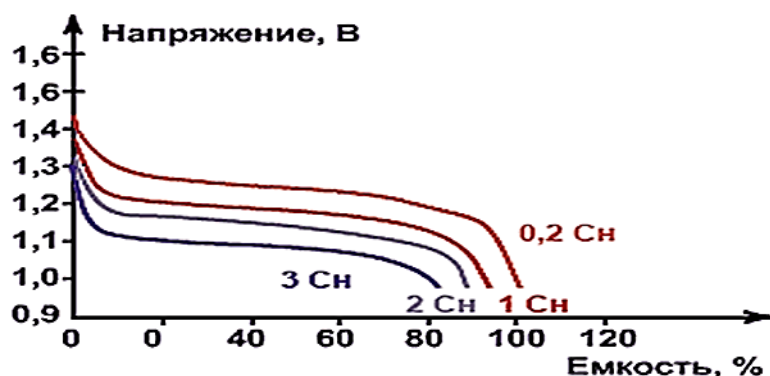


Рис. 7.25.6. Разрядные характеристики NiMeH-аккумуляторов при различных токах разряда при температуре окружающей среды 20 °C

4) диапазон рабочих температур у NiMeH-аккумуляторов также *меньше*, чем у NiCd-батарей. Так, если температура –20 °C является пределом, при котором NiMeH- и Li-ion-аккумуляторы прекращают функционировать, то NiCd-батареи могут продолжать работать до температуры –40 °C (рис. 7.25.7);

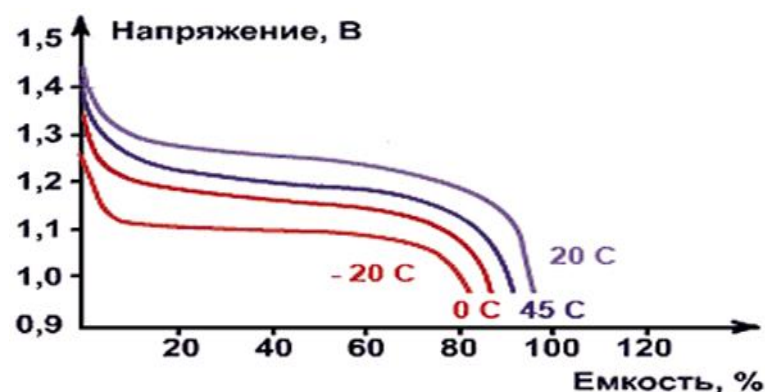


Рис. 7.25.7. Разрядные характеристики NiMeH-аккумуляторов при токе разряда 1 C_n при различной температуре окружающей среды

5) *цена* NiMeH-аккумуляторов приблизительно на *треть выше* цены NiCd-батарей. Даже современные NiCd-аккумуляторы большой ёмкости, которые дороже стандартных, по соотношению «ёмкость/цена» все равно превосходят NiMeH.

IV-й тип – Литий-ионные аккумуляторы (Li-ion). Технологии непрерывно развиваются, и на смену традиционно используемым никель-кадмиевым и никель-металлгидридным батареям пришли литий-ионные (рис. 7.25.8).

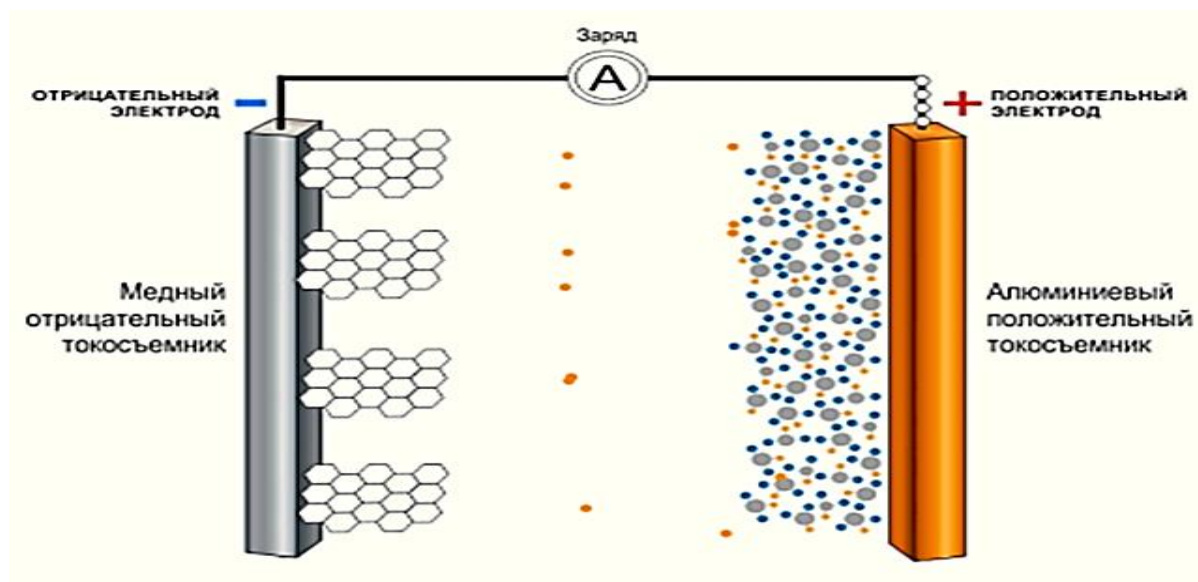


Рис. 7.25.8. Схема работы литий-ионной аккумуляторной батареи

Принцип работы заключается в использовании ионов лития, которые связаны молекулами дополнительных металлов. При разрядке аккумулятора происходит переход ионов от отрицательного электрода к положительному и, наоборот, при зарядке. Их *преимущества*:

- по ёмкости при примерно одинаковой массе одного элемента они превосходят NiCd аккумуляторы в 4–5, а NiMeH – в 3–4 раза (рис. 7.25.6);

- дают более высокое напряжение на одном элементе (3,6 В, что в три раза больше, чем у NiCd и NiMeH элементов). Следовательно, там, где прежде требовались батареи из двух или трех элементов, теперь можно использовать только один;

- по количеству рабочих циклов литиевые элементы находятся между NiCd и NiMeH аккумуляторами. Технология изготовления Li-Ion-устройств быстро совершенствуется, вместе с этим увеличивается и срок службы батарей;

- в литиевых батареях в качестве анода используется металлический литий – один из самых легких химических активных металлов, с наибольшим электрохимическим потенциалом, обеспечивающий самую высокую плотность энергии. Благодаря этому теоретическая удельная ёмкость у аккумуляторных батарей на основе лития максимальна, а источники тока на основе лития обладают высоким разрядным напряжением.

Однако химическая активность лития очень осложняет технологические процессы изготовления и предъявляет жесточайшие требования к герметичности источника тока, что в конечном счете сказывается на себестоимости аккумуляторных батарей.

Долгое время вообще не удавалось получить литий-ионные аккумуляторы для коммерческого использования, поскольку производители не могли обеспечить надлежащего уровня безопасности при обращении с ними. Если температура внутри аккумулятора достигнет температуры плавления лития, то в результате бурного химического взаимодействия лития с электролитом может произойти взрыв. Известно, что большое количество литиевых аккумуляторов, поставленных Японией в начале 1990-х годов, было возвращено производителям после того, как в результате взрывов элементов питания в сотовых телефонах от ожогов пострадало несколько человек. В 2003 году разгорелся скандал по поводу взрывов литий-ионных аккумуляторов в мобильных телефонах Nokia, когда ожоги получили более 20 человек. Независимые исследования показали, что фирменные батареи Nokia не защищены от короткого замыкания и взрыва.

Пытаясь создать безопасный источник тока на основе лития, производители заменили неустойчивый при повышении температуры в процессе зарядки-разрядки металлический литий на соединения лития с другими металлами в оксидах. Сначала для создания литий-ионных аккумуляторов в качестве активного материала применялся литий-кобальт (III) оксид (LiCoO_2). Но этот материал довольно дорог, склонен к разложению, которое резко ускоряется и приобретает необратимый характер, если напряжение аккумулятора превышает номинальное или падает ниже (например, для аккумуляторов 3,6 В допустимые пределы – от 2,7 до 4,2 В). Поэтому использование аккумуляторов на его основе невозможно без специального контроллера, ограничивающего напряжение заряда и разряда на каждом аккумуляторе, входящем в состав батареи. Такой контроллер обеспечивает и безопасность, останавливая работу аккумулятора при превышении предельных величин тока и температуры. Именно для того, чтобы не допустить использования литий-ионных аккумуляторов в оборудовании, не приспособленном для их применения, производители отказались от выпуска аккумуляторов в габаритах, идентичных массовым бытовым типоразмерам.

Сегодня под названием «литиевые батареи» объединены источники с различной химической начинкой:

- литий-тионилхлоридные (LiSOCl_2);
- литий-серы (IV) оксидные (Li/SO_2);
- литий-никель (III)-оксидные (LiNiO_2);
- литий-марганец (IV)-оксидные (Li/MnO_2).

Наиболее изученный и технологически отработанный тип литиевых батарей – элементы на основе литий/марганец-оксидные (Li/MnO_2 и $\text{Li/Mn}_2\text{O}_4$), поэтому они из всей группы самые доступные по цене. Их емкость ниже, чем у материалов на основе кобальта, но они дешевле и не требуют сложного контроллера для управления процессами зарядки-разрядки.

LiNiO_2 имеет более высокую емкость, чем предыдущий оксид, но труднее в производстве и более опасен. Поэтому для повышения безопасности в аккумуляторах большой емкости начали использовать смешанные оксиды кобальта и никеля (20–30 % никеля).

Батареи LiSOCl_2 характеризуются самым высоким выходным напряжением (3,6 В), наиболее широким диапазоном температур (от – 55 до + 85 °С), очень малыми токами саморазряда и небольшим типовым током разряда.

Однако батареи с таким типом электролита не выносят высокой температуры. А поскольку при значительных токах разряда на внутреннем сопротивлении батареи может выделяться тепло, превышающее допустимый уровень, в конструкцию элемента вводят предохранитель-ограничитель тока (терморезистор), не допускающий токовых перегрузок. Впрочем, существуют специальные серии LiSOCl_2 -элементов, способных выдавать повышенные токи разряда и нормально работать при высокой температуре. Достичь этого удалось благодаря специальной конструкции цилиндрического корпуса, препятствующей проникновению влажных паров снаружи, но не мешающей выходу газов.

Примерно такие же ограничения имеет и серия батарей на основе LiSOCl_2 , которые тоже критичны к высоким температурам и они не допускают сильноточкового разряда, но имеют меньшее рабочее напряжение (3,0 В). Кстати, из всех литий-ионных аккумуляторов эта серия появилась на рынке раньше других.

Несмотря на то что новые электродные материалы обладают в несколько раз меньшей, по сравнению с чистым литием, удельной электрической энергией, аккумуляторы на их основе получаются более безопасными для человека при условии соблюдения некоторых мер предосторожности в процессе зарядки-разрядки. При этом удельные зарядно-разрядные характеристики литий-ионных аккумуляторов на основе оксидов превышают аналогичные показатели NiCd - и NiMeH -аккумуляторов по крайней мере вдвое, они хорошо работают на больших токах (что необходимо, например, в сотовых телефонах и портативных компьютерах) и имеют низкий саморазряд (для современных батарей – всего 2–5 % в месяц). Как и все аккумуляторы, литиевые подвержены старению, но в меньшей степени, чем многие конкуренты, – через 2 года батарея сохраняет более 80 % емкости.

Однако Li-Ion -технологии по-прежнему требуют соблюдения техники безопасности, поэтому каждый пакет аккумуляторов должен быть оборудован электрической схемой управления, чтобы ограничить пиковое напряжение каждого элемента во время зарядки (перезаряд), а также предотвратить понижение напряжения элемента при разрядке ниже допустимого уровня (недозаряд) для долговечной работы батарей. Кроме того, следует ограничить максимальный ток зарядки и разрядки и контролировать температуру элемента. Эти меры приводят к удорожанию аккумуляторов на основе лития, что является главным препятствием для их более широкого распространения, не говоря уж о высокой стоимости как самого лития, так и технологии производства данных батарей (необходимы инертная среда, очистка неводных растворителей и т. д.).

Таким образом, главный недостаток литий-ионных аккумуляторов – их дороговизна. Однако рынок литиевых элементов и батарей малой емкости, цена которых по определению не может быть существенной, постоянно расширяется, появляются все новые и новые области их использования, так что литий-ионные аккумуляторы сегодня считаются самыми перспективными.

Отметим, что по материалу отрицательного электрода – анода литий-ионные аккумуляторы можно разделить на два основных типа: с отрицательным электродом на основе кокса (технология Sony) и на основе графита. Источники тока с отрицательным электродом на основе графита имеют более плавную разрядную кривую с резким падением напряжения в конце цикла разряда по сравнению с более пологой разрядной кривой аккумулятора с коксовым (сажевым) электродом. Поэтому в целях получения максимально возможной емкости конечное напряжение разряда аккумуляторов с коксовым (сажевым) отрицательным электродом обычно устанавливают ниже, чем на аккумуляторах с графитовым электродом. Так, аналогичные по формфактору литий-ионные аккумуляторы одной и той же компании с номинальным напряжением 3,6 В – это, как правило, аккумуляторы с сажевым электродом, а 3,7 В – с графитовым, то есть производители специально вводят различия по номинальному напряжению, чтобы уравнивать характеристики. Сегодня все больше производителей предпочитают выпускать Li-Ion -аккумуляторы с графитовым отрицательным электродом, поскольку они способны обеспечить более высокий ток нагрузки и меньший нагрев во время зарядки-разрядки, чем коксовые аккумуляторы.

Из преимуществ современных Li-Ion -аккумуляторов по сравнению с другими технологиями можно отметить следующие:

- самый высокий уровень удельной емкости и плотности разрядного тока;
- минимальный саморазряд (для некоторых типов литий-ионных батарей при 20 °С – не более 3 % в год);
- длительный срок службы (до 10 лет);

- большое количество циклов зарядки-разрядки (гарантируется свыше 1000 циклов);
- высокая работоспособность в широком диапазоне температур;
- высокая сохранность запасенной энергии и постоянная готовность к работе.

Следует иметь в виду, что стандартные элементы обеспечивают более высокую емкость при средних токах и высокое напряжение разряда в широком диапазоне рабочих температур, а элементы повышенной емкости гарантируют более длительный срок службы при малых токах.

За последние годы общая картина производства литий-ионных источников претерпела существенные изменения. Производители непрерывно совершенствуют технологию, находят более современные материалы электродов и состав электролита. Параллельно прилагаются усилия для повышения безопасности эксплуатации аккумуляторов на основе лития на уровне как отдельных источников тока, так и управляющих электрических схем.

Что касается главного недостатка Li-Ion-аккумуляторов – высокой цены, то сегодня решается задача замены Li-оксиды Mn батарей на менее дорогие материалы, что приведет к снижению их стоимости в течение ближайших лет примерно в два раза. Дополнительные резервы в плане удешевления Li-Ion-аккумуляторов при использовании новых материалов кроются в повышении безопасности этой технологии в источниках питания.

Однако Li-Ion-технология, помимо высокой цены, имеет и другие недостатки. Известно, что стандартные литий-ионные аккумуляторы лучше всего функционируют при комнатной температуре, а работа при повышенной температуре сокращает срок их службы, поскольку это приводит к ускоренному старению, сопровождаемому увеличением внутреннего сопротивления (рис. 7.25.9). Плохо реагируют Li-Ion-аккумуляторы и на отрицательные температуры (рис. 7.25.10). К тому же, Li-Ion-аккумулятор остается взрывоопасным при нарушении упаковки, что не позволяет его применение в нестационарных условиях.

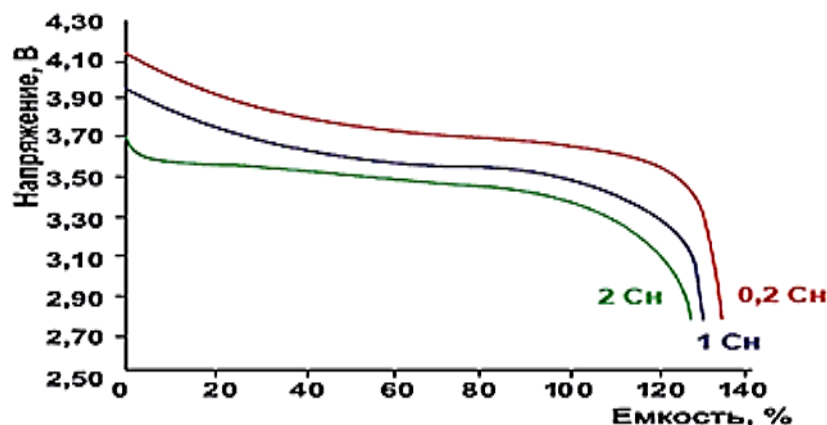


Рис. 7.25.9. Разрядные характеристики Li-Ion-аккумуляторов при различных токах разряда при температуре окружающей среды 15 – 25 °C

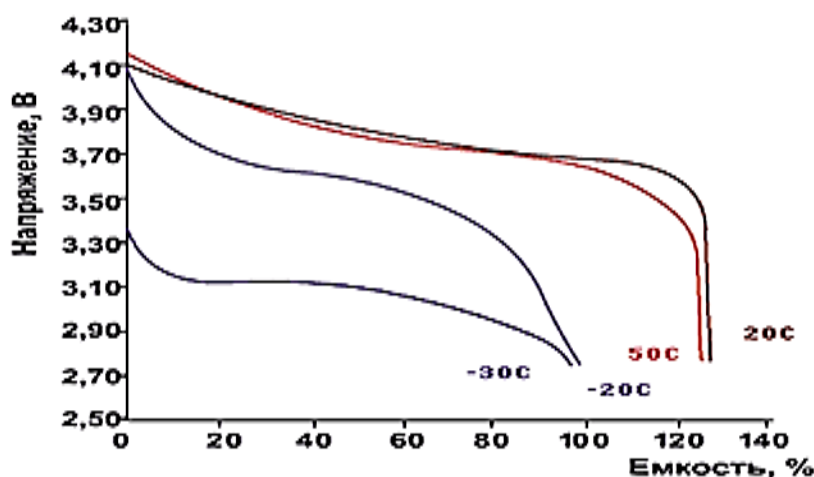


Рис. 7.25.10. Разрядные характеристики Li-Ion-аккумуляторов при токе разряда 0,2 C_n при различных температурах окружающей среды

В Американской национальной лаборатории (INEEL) в штате Айдахо разработана новая конструкция литиевой батареи, в которой значительно расширены функциональные возможности этого традиционного устройства и преодолены имеющиеся недостатки.

Основное изменение в конструкции заключается в использовании смеси гелеобразного полимера и керамического порошка, которые образуют прозрачную мембрану, выполняющую роль электролита при

контакте с двумя электродами. Такая конструкция по сравнению с традиционными, где в качестве электролита используются жидкости и гели, обладает рядом преимуществ.

Прежде всего в новой конструкции *исключена возможность утечки электролита* (поскольку электролит там твердый) и нет осаждения изолирующего слоя на поверхности электродов, что приводит к сокращению времени работы батареи, а в конце концов – к потере ее работоспособности. Отсутствие жидкого электролита, который к тому же потенциально пожароопасен и в некоторых случаях приводит к взрывам в процессе зарядки батарей, *значительно повышает безопасность использования*. Сами исследователи видят наибольшее преимущество твердого электролита в том, что батареи теперь можно будет применять в более широком диапазоне температур – электролит не расплавится при высоких температурах и не замерзнет при отрицательных, сохраняя свою работоспособность даже при -73°C (рис. 7.25.10).

Из других недостатков технологий на основе лития можно отметить следующие: Li-Ion-аккумулятор *не любит глубокого разряда*, очень требователен к температурному диапазону (при переохлаждении устройства с литиевым аккумулятором повышается внутреннее сопротивление батарей, что может проявляться в самопроизвольном отключении устройства), *боится перезарядки*, взрывоопасен при нарушении герметичности и со временем понемногу теряет емкость (то есть стареет даже при отключенной нагрузке). Одним словом, до идеального источника энергии ему еще далеко, хотя все недостатки компенсируются высокой удельной энергоемкостью.

V-й тип – Литий-полимерные аккумуляторы (Lithium-Polymer battery). При почти такой же плотности энергии, что у литий-ионных аккумуляторов, литий-полимерные батареи могут изготавливаться в различных пластичных геометрических формах, что особенно актуально для миниатюрных устройств. Нетрадиционные для обычных аккумуляторов формы литий-полимерных батарей позволяют заполнять все свободное пространство внутри портативного устройства и не требуют специального отсека, как прежде. Таким образом, при применении литий-полимерной батареи той же удельной емкости, что у традиционной цилиндрической батареи, за счет выбора оптимальной формы и заполнения всех неиспользуемых объемов можно, не меняя формы самого портативного устройства, сохранять на 20–30 % больше энергии.

Основное отличие литий-полимерных (Li-Pol, Li-Polymer) аккумуляторов от литий-ионных заложено в самом их названии и заключается в типе применяемого электролита. Сухой твердый полимерный электролит (или электролит в виде полимерного геля) похож на пластиковую пленку и не проводит электрический ток, но допускает обмен ионами. В результате становится возможным упрощение конструкции элемента, поскольку полимерному электролиту не грозит утечка, а значит, нет необходимости обеспечивать герметичность. Полимерный электролит фактически заменяет традиционный пористый сепаратор, пропитанный электролитом.

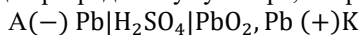
Такая конструкция элементов более безопасна, делает процесс их изготовления менее сложным и позволяет производить тонкие аккумуляторы произвольной формы. Однако, пока сухие полимерные электролиты обладают недостаточной электропроводностью даже при комнатной температуре. Внутреннее сопротивление их слишком высоко и не может обеспечить величину тока, необходимую современным портативным устройствам. Кроме того, вследствие недостаточной отработанности технологии изготовления Li-Pol-аккумуляторы еще слишком дороги и недолговечны – гарантированное число полных циклов зарядки-разрядки для них по крайней мере в 2 раза меньше, чем для Li-Ion.

Тема 26 «МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ В АКБ. ПРОИЗВОДСТВО АККУМУЛЯТОРОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ МОДЕРНИЗАЦИИ» посвящена закономерностям электрохимических процессов при зарядке и разрядке вторичных источников энергии, а также анализу их мирового производства сегодня и на перспективу.

Принцип действия всех исторических и современных аккумуляторов одинаков. Он не изменился за последние 165 лет с того момента как впервые в 1860 году Гастон Планте подарил Французской Академии наук первую аккумуляторную батарею. Ее активная площадь занимала 10 кв. метров и такой аккумулятор требовал для подзарядки месяцы, а то и годы.

При разряде аккумулятор работает как первичный ХИТ, а при заряде – как электролизёр.

Основная токообразующая реакция разряда аккумулятора, например, свинцового кислотного, строения



выражается общим уравнением $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Активными массами служат губчатый свинец на аноде и диоксид свинца, наносимый на плоские решетки из сплавов свинца на катоде. Анодные и катодные пластины погружены в раствор серной кислоты (37–43 %) и для предохранения от прямого контакта (короткого замыкания) между ними помещают пористые перегородки-сепараторы.

При **разряде** на электродах протекают следующие раздельные реакции:

на аноде (-) при стандартном потенциале $\varphi_{\text{A}}^0 = -0,356 \text{ В}$ $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \downarrow$;
на катоде (+) при стандартном потенциале $\varphi_{\text{K}}^0 = 1,685 \text{ В}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

ЭДС аккумулятора при температуре 25°C составляет: $\mathcal{E} = \varphi_+ - \varphi_-$;

$$\mathcal{E} = 1,685 + 0,356 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{SO}_4^{2-}) \cdot a^4(\text{H}^+)}{a(\text{SO}_4^{2-})} = 2,041 + 0,118 \lg a(\text{H}^+) = 2,041 - 0,118 \text{pH}.$$

При **заряде** аккумулятора идут обратные процессы:

на катоде (-): $\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb} \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$; на аноде (+): $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+$.

Параллельно в качестве *побочных процессов* протекает электролиз воды:

на катоде (-): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$; на аноде (+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$; всего $2\text{H}_2\text{O} \pm 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$. Конструкторы и инженеры постоянно ведут работу по оптимизации имеющихся типов аккумуляторов и периодически разрабатывают новые виды и подвиды. Однако механизм электрохимических процессов разряда и заряда аккумулятора не изменился.

Материал пластин аккумуляторов. Чистый свинец, из которого первоначально делались и пластины и паста оказался практически непригодным при современной поточной технологии изготовления аккумуляторов. Для изготовления пористой решетчатой структуры (обычно литьем) и последующего нанесения пасты был нужен материал с более высокими механическими свойствами. Для их достижения в свинец добавляли сурьму Sb. Легирование свинца сурьмой, обычно от 6 до 12 %, приводило к тому, что электролиз воды при заряде аккумулятора происходил уже при напряжении 12 В. Это означало, что даже при нормальном состоянии электрической системы, вода постоянно расходовалась, улетучиваясь в виде газов.

Проблема расходования воды также была решена. Если количество сурьмы свести к минимуму или заменить ее другим металлом, увеличивающим положительный потенциал катода или отрицательный потенциал анода, то аккумулятор можно сделать практически необслуживаемым. В США в 50-е годы реализовали так называемый кальциевый свинец, а в Европе – малосурьмянистый (Baren, Varta, Bosch). Полученные в результате конструкции обеспечивали стойкость к электролизу воды при напряжениях до 16 В и выше, а значит при нормально работающей электрической системе (напряжение в пределах 13,6 В) вода практически не расходуется и аккумулятор можно сделать герметично укупоренным на все время его эксплуатации.

Таким образом, сегодня различают *четыре* основных *разновидности* кислотных аккумуляторов со свинцовой основой (SLA):

- "классические" обслуживаемые (сурьмянистый свинец),
- малосурьмянистые,
- кальциевые,
- гибридные (комбинированные) необслуживаемые.

В последних отрицательные пластины делают из кальцинированного свинца, а положительные из малосурьмянистого. Такой выбор не случаен. При всех достоинствах кальциевых аккумуляторов один "смертельный" недостаток у них все-таки есть: при длительной глубокой разрядке их положительные пластины покрываются нерастворимым сульфатом кальция CaSO_4 , блокирующим электрохимические реакции. И этот процесс, в отличие от образования сульфата свинца, необратим.

Главной *причиной физического износа* аккумуляторов является физика электрохимического процесса зарядки и разрядки. Получая и отдавая ток, пластины с нанесенной на них пастой расширяются и сжимаются. Это происходит циклично много сотен и тысяч раз и в результате происходит механическое разрушение их структуры. Нанесенная на решетчатые пластины паста опадает с них, скапливаясь на дне. Как результат, еще до того как рабочие поверхности оголятся и потеряют способность удерживать заряд, накопившийся шлам замкнет положительные и отрицательные пластины. Первоначально на дне аккумуляторов делались дополнительные емкости-отстойники, перегороденные ребрами, в которые собирался шлам. Сегодня появились конверты-сепараторы. Сепараторы разделяют отрицательные и положительные пластины. Выполненные из пористого материала (полиэтилен в последнее время), они как губка пропитаны электролитом и позволяют пластинам быть расположенными практически вплотную друг к другу (рис. 7.26.1).

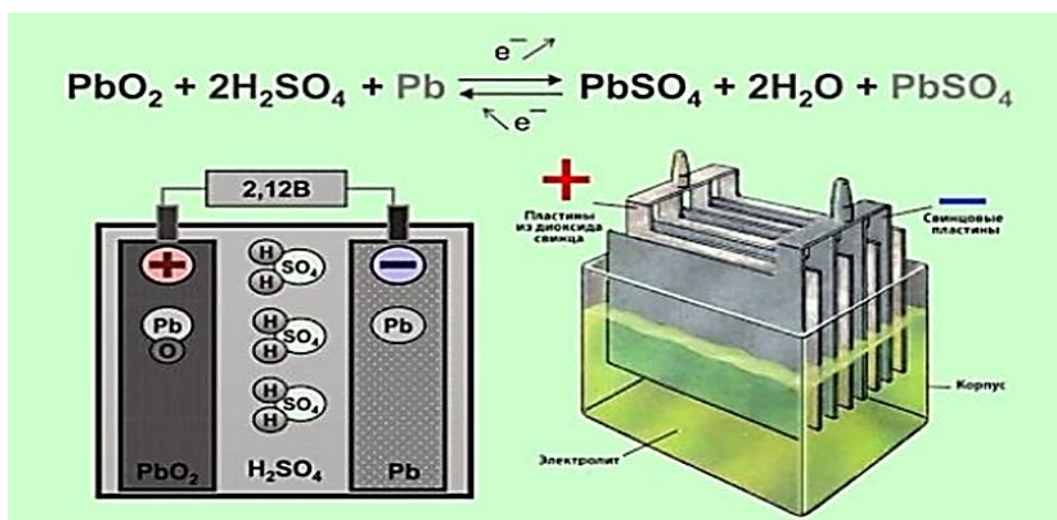


Рис. 7.26.1. Устройство пакетного свинцово-кислотного аккумулятора

Это значительно уменьшает размеры аккумуляторов и повышает их стойкость к механическим нагрузкам, ведь теперь внутри их находятся плотно упакованные "пакеты", а не болтающиеся решетки. Если сепараторы

закрывать с трех сторон, они превращаются в своеобразные конверты, в которых и накапливается опадающая с поверхности каждой пластины отработанная свинцовая паста. В результате этого потребность в отстойнике отпадает, пакеты пластин можно фиксировать прямо на дне, что еще больше повышает стойкость и сопротивляемость к вибрациям и ударам. Высвобождается также дополнительное пространство по высоте. Его используют, создавая дополнительные резервы электролита что повышает общее время жизни аккумулятора.

Иная конструкция у миниатюрных «таблеточных» или цилиндрических аккумуляторов, имеющих небольшую ёмкость (рис. 7.26.2). Металлические чашки корпуса, служащие электрическими выводами, изолированы кольцевой прокладкой и скреплены завальцовкой краев.

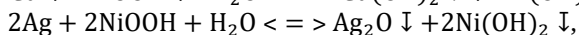


Рис. 7.26.2. Внешний вид цилиндрического портативного аккумулятора

В таблице 7.26.1 представлены электрохимические системы различных аккумуляторов и их рабочие характеристики. В зависимости от электрохимической схемы в аккумуляторах применяют электроды и электролиты различного состава. Наиболее распространенными, вследствие относительной дешевизны, являются щелочные аккумуляторы с никель-кадмиевыми NiCd электродами и щелочным электролитом. Получили распространение и цинк-серебряные аккумуляторы с Ag-Zn электродами и также со щелочным электролитом. Те и другие характеризуются сравнительной долговечностью, способностью к длительному хранению в полностью разряженном состоянии, относительной доступностью.

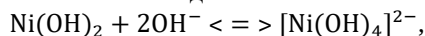
Вместе с тем, из-за невысокой удельной энергоемкости (выражаемой в Вт·ч/кг), «бытовой» ассортимент Ni-Cd и Ag-Ni аккумуляторов обычно ограничен типоразмерами с емкостью до 0,25 А·ч. Аккумуляторы же с большей емкостью оказываются слишком тяжелы и громоздки для переносной аппаратуры.

Основные токообразующие реакции *при разряде щелочных никелевых аккумуляторов* выражаются следующими общими уравнениями: $\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$;

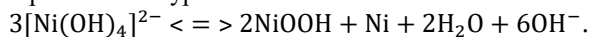


при электродных реакциях: на анодах $\text{Cd} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$; $2\text{Ag} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
и катодах $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$.

Как следует из этих уравнений, ЭДС аккумулятора зависит от активности NiOOH и воды. *Никелевый электрод-катод* для щелочных AgNi и CdNi аккумуляторов изготавливают из Ni(OH)₂ в смеси с графитом. В сильнощелочной среде формируется комплексное соединение никеля – тетрагидроксоникелат (II):



подверженное диспропорционированию по уравнению



В общем виде процесс формирования поверхности электрода в щелочной среде запишется так:



Стационарный потенциал окисно-никелевого электрода в 5 н. растворе КОН по отношению к нормальному водородному электроду лежит в пределах 0,49–0,62 В. Однако окисления воды или кислорода при этом не происходит вследствие высокого перенапряжения электрода из-за нерастворимого гидроксида и гидрата монооксида никеля. ЭДС аккумулятора порядка 1,44 В и мало меняется при изменении концентрации щелочи. В несколько раз лучшие удельные показатели имеют AgZn аккумуляторы. Собранный из аккумуляторов AgZn–0,5 батарея весит всего около 150 г. Но долговечность AgZn изделий невелика, а стоимость значительна.

Особое место в ряду вторичных ХИТ, как было уже отмечено, занимают литиевые аккумуляторы, работающие на неводных апротонных растворителях. В таких системах анод изготавливается из металлического лития, а в улучшенных конструкциях – из сплавов лития с другими металлами (LiAl, LiNb, LiTi). Анодный процесс характеризуется окислением наиболее активного металла (лития) по реакции $\text{Li} - 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}^+$ и встраиванием катионов лития в структуру поверхностной пленки катода и электролита.

Таблица 7.26.1

Электрохимические системы аккумуляторов разного типа и их рабочие характеристики

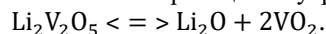
Тип аккумуляторов	Область применения	Обозначение	Рабочая температура, °C	Выходное напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг
Литий-ионный (литий-кобальтовый, литий-полимерный, литий-марганцевый, литий-железо-сульфидный, литий-железо-фосфатный, литий-железо-иттрий-фосфатный, литий-титанатный, литий-хлорный, литий-серный)	Транспорт, телекоммуникации, системы солнечной энергии, автономное и резервное электроснабжение, Hi-Tech, мобильные источники питания, электроинструменты, электромобили и т. п.	Li-ion (Li-Co, Li-pol, Li-Mn, LiFeS, LiFP, Li-Ti, Li-Cl, Li-S.	-20 ... +40	3,2–4,2	250
Никель-солевой	Автомобильный транспорт, ЖД транспорт, телекоммуникации, энергетика, в т.ч. альтернативная, системы накопления энергии	Ni-NaCl	-50 ... +70	2,58	140
Никель-кадмиевый	Электрокары, речные и морские суда, авиация	Ni-Cd	-50 ... +40	1,2–1,35	40–80
Железо-никелевый	Резервное электропитание, тяговые для электротранспорта, цепи управления	Ni-Fe	-40 ... +45	1,2	100
Никель-водородный	Космос	Ni – H ₂	-	1,5	75
Никель-металл-гидридный	Электромобили, дефибрилляторы, ракетно-космическая техника, системы автономного энергоснабжения, радиоаппаратура, осветительная техника	NiMeH	-60 ... +55	1,2–1,25	60–72
Никель-цинковый	Фотоаппараты	Ni-Zn	-30 ... +40	1,65	60
Свинцово-кислотный	Системы резервного питания, бытовая техника, ИБП, альтернативные источники питания, транспорт, промышленность и т. д.	Pb SLA	-40 ... +40	2,11–2,17	30–60
Серебряно-цинковый	Военная сфера	Ag-Zn	-40 ... +50	1,85	≤ 150
Серебряно-кадмиевый	Космос, связь, военные технологии	Ag-Cd	-30 ... +50	1,6	45–80
Цинк-бромный	Научные исследования	Zn-Br	-	1,82	70–145
Цинк-хлорный	Научные и экспериментальные исследования	Zn-Cl	-20 ... +30	1,98–2,2	160–250

Катод в литиевых аккумуляторах изготавливается различными способами в зависимости от потребностей.

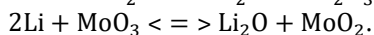
1) Катод на основе галогенидов цветных и тяжелых металлов (CuCl_2 , MoCl_2 и др.) не нашел широкого применения вследствие образования галогенидных устойчивых комплексов лития и необратимости процессов на электроде.

2) Катод на основе оксидов тяжелых и цветных металлов (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3) обеспечивает хорошую адсорбцию лития в структуру пленки на поверхности катода.

Токообразующая реакция с окисным катодом идет по схеме: $2\text{Li} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ с последующей перегруппировкой поверхности за счет реакции внутримолекулярного окисления-восстановления:

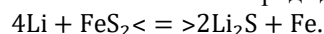


Аналогично и с диоксидом марганца: $2\text{Li} + 2\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$; и с триоксидом молибдена:

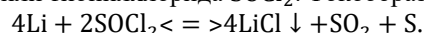


Недостатком этих катодов является их низкая электропроводность, поэтому готовят смесь оксидов металлов с графитом или сажей.

3) Катод на основе сульфидов, халькогенидов и серы также способствует медленному проникновению лития в структуру поверхностной пленки электрода для обеспечения его безопасности. Например,



4) Катод газовый на основе SO_2 или тионилхлорида SOCl_2 . Токообразующая реакция:



Образующийся хлорид лития LiCl нерастворим в тионилхлориде и создает поверхностную пленку на газовом электроде. Либо: $2\text{Li} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4 \downarrow$. Образуется дитионид лития, нерастворимый в апротонном растворителе, насыщенном диоксидом серы.

Разряд аккумулятора. Если к выводам аккумулятора присоединить вольтметр и измерить как напряжение холостого хода, так и напряжение при нагрузке (даже небольшим током), легко заметить разницу в показаниях прибора – во втором случае оно будет ниже. Это объясняется тем, что вначале мы измеряли электродвижущую силу (ЭДС) аккумулятора, а затем напряжение, оставшееся за вычетом падения напряжения при протекании тока через электроды и электролит (их общее сопротивление называют *внутренним сопротивлением источника*). Данное положение позволяет представить аккумулятор в виде эквивалентной схемы, показанной на рисунке 7.26.3.

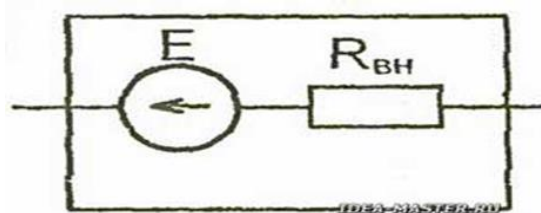


Рис. 7.26.3. Эквивалентная схема аккумулятора: E – эдс; $R_{\text{вн}}$ – внутреннее сопротивление

Значение ЭДС какого-либо аккумулятора, а также его внутреннего сопротивления зависят от типа электрохимической схемы аккумулятора и степени его разряженности. Эти показатели и определяют напряжение аккумулятора, развиваемое при той или иной его нагрузке. Как уже отмечалось, чтобы обеспечить нормальную работу нагрузки при заданном напряжении, несколько аккумуляторов соединяют последовательно в батарею.

Номинальным напряжением аккумулятора U_n считается то напряжение, которое он развивает в «свежем» в начальный момент разряда на стандартную для него нагрузку. Поскольку по мере разряда аккумулятора его внутреннее сопротивление растет, а ЭДС уменьшается, напряжение на присоединенной нагрузке будет падать.

На рисунке 7.26.4 даны характеристики разряда при постоянной силе тока в координатах напряжение U – время разряда t .

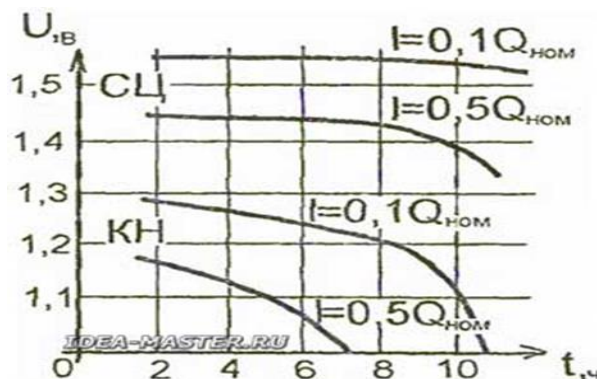


Рис. 7.26.4. Разрядные характеристики аккумуляторов типа СЦ и НК

Из приведенных графиков видно, что у AgZn (СЦ на рисунке) аккумуляторов разрядное напряжение (пока не будет отдана вся емкость) мало зависит от значения потребляемого тока и от времени разряда. Такое качество весьма ценно, так как позволяет обходиться без стабилизаторов напряжения на нагрузке. Объяснением такого поведения AgZn аккумулятора служит присущее ему весьма низкое внутреннее сопротивление и его слабая зависимость от степени разряда. Это же позволяет AgZn аккумуляторам выдерживать нагрузочные токи, в несколько раз превышающие его нормальные токи разряда. Как следствие, отдаваемая AgZn аккумуляторами емкость очень мало зависит от режима разряда. Разрядное напряжение NiCd аккумуляторов (КН на рисунке) заметно снижается по мере разряда, а крутизна падения увеличивается с ростом нагрузки. Емкость NiCd аккумуляторов также ощутимо уменьшается с ростом интенсивности разряда. Но это не значит, что малоемкостные герметичные NiCd батареи не могут работать при больших разрядных токах.

Общей особенностью аккумуляторов всех систем является значительное снижение их ёмкости при отрицательных температурах, что нередко делает работу электроприборов в таких условиях невозможной. Но в некоторых случаях низкие температуры даже желательны. Так, они чрезвычайно благоприятны для хранения заряженных аккумуляторов, ведь на морозе во много раз замедляется процесс саморазряда. Чтобы привести аккумулятор в работоспособное состояние и вернуть ему нормальную емкость после такого хранения, достаточно только отогреть его.

Различно отношение аккумуляторов разных типов к глубоким разрядам. Так, «посадка на нуль» NiCd аккумуляторов благоприятна для хранения, а вот для свинцово-кислотных она может оказаться губительной, для AgZn аккумуляторов глубокие разряды также нежелательны.

Мировое производство аккумуляторов. Энергетическая безопасность каждой страны в значительной степени связана с техническим уровнем и объемами производств ХИТ. А уровень производства ХИТ существенно зависит от развития других отраслей промышленности. Сегодня для производства даже самых распространенных ХИТ требуются серьезная академическая и специфическая отраслевая наука, возможность производства чистых продуктов химического, нефтехимического, металлургического переделов, производство высокоточной оснастки и автоматизированных линий, применение современных достижений электротехники и электроники. Исходя из этого, уровень производства ХИТ в стране характеризует общий уровень развития промышленности и глубину передела основных материалов.

С другой стороны, развитие производства ХИТ может само стимулировать производство различных чистых материалов и быть «локомотивом» для отраслей, производящих электротехнические и электронные изделия, а также для работ в области альтернативной энергетики.

Мировые цены на такие металлы как никель, свинец, цинк, медь, алюминий, серебро, литий, лантаноиды или их соединения в значительной степени зависят от объемов выпуска ХИТ и, наоборот, на цены источников тока заметно влияют публикуемые данные о торгах на Лондонской бирже металлов (LME). Например, в Японии для производства ХИТ ежегодно расход даже такого дорогого металла, как серебро, составляет не менее 500 тонн! В Европе две трети потребляемого свинца расходуется на изготовление свинцово-кислотных аккумуляторов.

Производство ХИТ в мире постоянно растет. Если в 2012 году спрос на ХИТ составлял 65 миллиардов долларов США, то к 2020 году он увеличился на 60 %, а к 2025 году ожидается объем производства ХИТ свыше 150 млрд дол в год. Среднегодовые темпы роста рынка ХИТ, прослеживаемые с 1994 года, составляют не менее 7 %, по отдельным странам и позициям уже достигают 10–20 %. Отметим, что выпуск некоторых типов аккумуляторов измеряется миллиардами штук, а первичных источников – десятками миллиардов.

Наличие большого количества цветных металлов в ХИТ стимулирует во всем мире сбор и переработку (утилизацию) ХИТ. Например, степень утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) в некоторых странах превышает 99 %. В последние годы прилагаются усилия для отдельного сбора и утилизации малогабаритных источников тока в связи с их большим количеством в постоянном обращении у населения. Утилизация ХИТ связана не только со сбором и вторичным использованием дорогого сырья, но и с экологическими вопросами. Применяемые в ХИТ основные вещества (свинец, кадмий, ртуть, другие тяжелые металлы, их соединения, различные электролиты) являются вредными и могут отрицательно влиять на окружающую среду. Экологические вопросы актуальны и для большинства производств ХИТ, хотя сами ХИТ при их правильной эксплуатации безвредны для человека и окружающей среды, а широкое применение ХИТ, наоборот, способствует улучшению экологического климата. Во многих странах имеются законодательные, нормативные акты по вопросам обращения, сбора и утилизации ХИТ.

Новые направления в создании вторичных ХИТ. Объемы производства, приводимые только в денежном выражении или в натуральном выражении, не всегда точно указывают тенденции рынка, так как крупные производители часто из-за конкуренции и совершенствования технологии (преимущественно через автоматизацию производства) снижают стоимость отдельных типов ХИТ. Япония, например, увеличила производство одноразовых литиевых элементов с 1993 по 2006 годы с 548 млн. штук до 1,33 млрд. штук (рост почти в 2,5 раза), но при этом общая стоимость продукции выросла всего на 2,7 %, а по сравнению с 2000 годом (1,15 млрд. штук) даже сократилась более чем на 10 %.

Рост производства ХИТ наблюдается по всем секторам рынка. Увеличивается производство как традиционных SLA и NiCd, так и новых типов источников тока. Рост производства традиционных батарей связан с развитием рынка автомобилей (их изготовление превысило 60 млн. единиц в год), развитием систем коммуникаций, связи, а также наземного электротранспорта.

При общем росте производства ХИТ наблюдается преобладающий рост новых, энергоемких систем, таких как никель-металлгидридные аккумуляторы (НМА), литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) и литий-полимерные аккумуляторы (ЛПА). В Японии производство ЛИА с 1995 года (первый год серийного освоения) до 2006 года возросло с 29,72 млн. штук до 1,073 млрд. штук! Такой рост объясняется увеличением продаж мобильных телефонов, переносных компьютеров, цифровых кино- и фотокамер, других электронных устройств.

Совершенствование бытовой электронной техники вызывает миниатюризацию массовых типов ХИТ. Если несколько лет назад самым распространенным габаритом среди цилиндрических источников тока был АА (диаметр 14,5 мм, высота 50 мм), то теперь на первое место выходит габарит ААА (диаметр 10,2 мм, высота 42,8 мм), поступают в продажу и изделия габарита АААА (диаметр 8,2 мм). Габариты литиевых источников тока также постоянно уменьшаются. Доля первичных (одноразовых) источников тока в общем объеме малогабаритных источников тока постепенно уменьшается. Все большее применение находят в бытовой технике перезаряжаемые ХИТ (аккумуляторы). Эта тенденция связана с повышением эксплуатационных характеристик малогабаритных аккумуляторов, в основном, таких как увеличение емкости и уменьшение времени заряда. Распространению малогабаритных аккумуляторов способствует и расширение рынка различных зарядных устройств.

Сфера применения источников тока также постоянно расширяется. Появляются новые бытовые электронные товары: MP3 плееры (мобильные электронные устройства, предназначенные для воспроизведения музыкальных композиций, сохраненных в цифровом виде), цифровые фотоаппараты. Это увеличивает объем потребления малогабаритных источников тока. Для более крупных ХИТ новыми секторами рынка являются электромобили, гибридные автомобили. Большое распространение получает малый, экологически чистый транспорт: электровелосипеды, электромопеды, электроскейты. Увеличивается применение ХИТ для альтернативного получения энергии совместно с ветряными установками и солнечными элементами.

Солнечная энергетика развивается очень интенсивно. К 2015 г в Европе мощность фотоэлектрических установок составляла более 5000 МВт. Лампы и фонари на солнечных элементах с применением аккумуляторов уже становятся массовым бытовым товаром, а в некоторых городах солнечные элементы используются для уличного освещения. Все большее применение находят так называемые «умные» или «интеллектуальные» **батареи** – источники тока со встроенными элементами, обеспечивающими постоянный мониторинг состояния батарей и их безопасную эксплуатацию.

Новые типы источников тока развиваются особенно бурно. Это касается, в первую очередь, ЛИА и ЛПА. Конкуренцию им вполне могут составить и топливные элементы. Количество исследований и публикаций по вопросам топливных элементов столь велико, что в ближайшее время можно ожидать прорыва в этом направлении. Количество публикаций по топливным элементам в журнале «Journal of Power Sources» за последний год превысило 1000, в то время как по литиевым источникам тока таких публикаций менее 400.

Крупнейшие корпорации уже выпускают образцы мобильных телефонов и портативных компьютеров на топливных элементах. *Электрохимические генераторы* (ЭХГ) на базе топливных элементов еще с 1965 года прошли достаточную проверку в космических аппаратах. Сегодня ЭХГ во многих странах используются для получения электроэнергии и тепловой энергии для промышленных объектов и жилья. Наряду с энергией некоторые виды ЭХГ одновременно производят чистую воду. В ряде стран уже в эксплуатации находятся легковые автомобили и автобусы с ЭХГ.

Суперконденсаторы получают все большее распространение в системах поддержания качества электроэнергии, источниках бесперебойного питания, системах, позволяющих экономить электроэнергию, например, при частых торможениях электрического транспорта. Очень эффективно использование суперконденсаторов при их совместной работе с аккумуляторами (гибридные установки).

Рынок материалов для ХИТ стал давно самостоятельным сектором экономики. В США прогнозировалось, что объем этого рынка в 2009 году составит 3,4 млрд. \$ при ежегодных темпах роста 5,9 %, однако к 2016 году прирост составил уже 11 %. Основные сегменты этого рынка (по убывающей доле): химические материалы, металлы, полимеры, графит и другие виды углерода, остальные материалы. Надо отметить, что получение многих химических материалов для ХИТ осуществляется на высоком технологическом уровне, процессы получения чистых материалов с заданными свойствами приближаются по своему уровню к нанотехнологиям, дальнейшее совершенствование ХИТ связывается, в основном, с *наноматериалами*. Существуют *специализированные производства* по изготовлению:

- пластмассовых корпусов для ХИТ,
- металлических стаканчиков,
- различных пористых металлических лент.

Бурно развивается производство различных *зарядных устройств*, их характеристики улучшаются.

Уже отмечалось, что в мировом сообществе значительное место занимают вопросы утилизации ХИТ. В США и Канаде в 2010 году было утилизировано 2,55 миллиона тонн аккумуляторов. Это обеспечено, в основном, за счет сбора СКА. Степень утилизации автомобильных аккумуляторов в США составляет 99 %, что значительно превышает степень утилизации любых других продуктов. Например, на втором месте по степени утилизации находятся консервные банки, где этот показатель не превышает 60 %. Такие показатели по аккумуляторам обеспечиваются как экономическими мерами, так и нормативными и законодательными актами. Европейский парламент в 2004 году поставил цель по сбору не менее 50 % малогабаритных источников тока, при этом Комитет по окружающей среде предложил руководствоваться нормами, исходя из потребления не менее 160 грамм малогабаритных ХИТ в год на каждого человека (вес одного малогабаритного аккумулятора наиболее

распространенного типоразмера AA находится в пределах 25 г). В Калифорнии принят закон, запрещающий выбрасывать в общие мусорные баки ХИТ и мелкую электронику. Для решения вопросов утилизации ХИТ созданы многие ассоциации и общественные организации. Международный конгресс по утилизации ХИТ прошел в июне 2007 г. в Будапеште.

Экологические вопросы при производстве и эксплуатации ХИТ находят отражение и в разных законодательных актах. Европейская директива 2006/66/ЕС от 6 сентября 2006 года предусматривает запрет на использование портативных ХИТ с содержанием ртути более 0.0005 % и кадмия более 0.002 % от массы ХИТ. Эти ограничения не касаются промышленных ХИТ и не распространяются на малогабаритные ХИТ для аварийных систем, медицинского оборудования и беспроводного электроинструмента.

Для мировых тенденций характерны дальнейшая глобализация и укрупнение производств. Многие крупные аккумуляторные компании, например, Panasonic и Toyota, только созданием совместного предприятия «PEV» смогли смогли выиграть конкуренцию по созданию аккумуляторных батарей для гибридных автомобилей. В Европе в 1990 году работало 165 различных производств ХИТ, а с 1996 года зафиксировано только 26 независимых производителей.

Высок уровень стандартизации и унификации в области ХИТ. Многочисленные правительственные программы по развитию ХИТ, внедрению альтернативной энергетики, экологически чистого транспорта характерны для развитых стран, что способствует расширению производства ХИТ. Китайская программа «863» по развитию электрического транспорта значительно стимулировала производство новейших типов источников тока в Китае и строительство новых заводов. Сегодня на Китай приходится треть мирового производства свинцово-кислотных аккумуляторов и значительные доли по изготовлению других видов источников тока. Основная часть мировых публикаций по совершенствованию источников тока также приходится на Китай. В США провозглашены программы «Свободное топливо», «Свободный автомобиль», предполагающие уменьшение зависимости страны от углеводородного топлива. Правительство США недавно в очередной раз выделило 19 миллионов долларов на развитие автоэлектротранспорта нового поколения. Программы, связанные с развитием ХИТ, существуют в Евросоюзе, странах Азиатско-Тихоокеанского региона и в Японии.

Тенденции развития основных видов ХИТ.

А). Свинцово-кислотные аккумуляторы (SLA) занимают ведущее место среди всех видов перезаряжаемых источников тока. Их доля в общем объеме выпуска вторичных ХИТ в 2000 году составляла 80 %. Предполагалось, что к 2010 году эта доля снизится ориентировочно до 55 %, но эти предсказания не сбылись, в основном, из-за переоценки возможностей Ni-MnA и Li-IonA в зоне больших емкостей. SLA, сверх ожиданий, расширяют области своего применения за счет освоения ниши малых емкостей (ниже 24 А·ч). Сегодня уже выпускаются SLA емкостью 3,0; 2,5; 2,3; 1,3; 0,8 и даже 0,5 А·ч, т. е. SLA вторгаются в зону ХИТ бытового применения.

Расширяется объем применения SLA в герметизированном исполнении. На европейском рынке промышленных SLA еще в 2005 году 80 % по стоимости занимали герметизированные аккумуляторы, в том числе с емкостью выше 24 А·ч – 64 %. Ведутся работы по применению новых конструкций SLA и технологий их изготовления: рулонные и биполярные батареи, решетки, получаемые плетением нитей, применение пены-свинца. В ближайшее время возможен технологический прорыв в случае применения пенных углеродных основ в качестве токоотводов. Переход к системе электропитания автомобилей с напряжением 36/42 вольта ознаменует большой передел рынка SLA. В обозримом будущем SLA сохранят за собой ведущую роль среди всех видов вторичных источников тока.

Б) Щелочные аккумуляторы. На этом рынке большие подвижки произошли в секторе малогабаритных источников тока. Появление Ni-MnA и Li-IonA уменьшили потребление Ni-CdA цилиндрической конструкции. Так, производство Ni-CdA цилиндрической конструкции в Японии сократилось с 865.8 млн. штук в 1994 году до 316.1 млн. штук в 2006 году. Этому способствовало и умелое разыгрывание «экологической карты» для скорейшего возврата громадных средств, вложенных в развитие Ni-MnA и Li-IonA. Ni-MnA бурно улучшали свои характеристики, с 1991 года по настоящее время емкость Ni-MnA габарита AA увеличилась с 1,1 до 3,0 А·ч!, тогда как для Ni-CdA этого габарита она не превышает 1,0 А·ч. Ni-MnA заняли прочное место в гибридных автомобилях, они незначительно продвинулись в область промышленных батарей – шахтные фонари, электро-велосипеды.

Совершенствование Ni-MnA продолжается, так Sanyo готовит к выводу на рынок разновидности Ni-MnA (марка «Eneloop») с малым саморазрядом и большим сроком службы, который не требует от потребителя первой зарядки после покупки. Дальнейшее развитие Ni-MnA будет сдерживаться возрастающей конкуренцией со стороны Li-IonA. В области промышленных аккумуляторов малой емкости щелочным аккумуляторам конкуренцию оказывают SLA. Причина не в характеристиках изделий, а только в стоимости.

Ni-CdA – один из самых надежных типов источников тока, поэтому для ручного электроинструмента, аварийных систем, систем связи и других, работающих в жестких условиях, продолжают использовать малогабаритные Ni-CdA. По этой же причине рынок промышленных щелочных аккумуляторов большой емкости для тепловозов, вагонов, авиации, систем безопасного электропитания и других ответственных применений остается практически монопольным для Ni-CdA разного конструктивного исполнения. Ni-CdA и Ni-MnA могут составить определенную конкуренцию Ni-ZnA, чьи удельные характеристики находятся на уровне характеристик Ni-MnA при более низкой стоимости, но для их широкого распространения необходимо решить проблему герметизации и увеличения срока службы. Сегодня Ni-CdA промышленного назначения остаются самым надежным классом изделий.

В) Литий-ионные аккумуляторы и другие перспективные источники энергии. Li-IonA и их разновидность – Li-PolA представляют наиболее бурно развивающийся класс источников тока. Они безоговорочно занимают первые места в мобильных телефонах, портативных компьютерах. Совершенствование Li-IonA продолжается, увеличиваются объемы их выпуска. В Японии выпущено в 2016 году более 1.072 млрд. штук малогабаритных Li-IonA, Китай только за первые 4 месяца этого года экспортировал 330 млн. штук Li-IonA, это увеличение составило около 17 % по сравнению с аналогичным периодом прошлого года.

Li-IonA движутся в сторону больших емкостей, промышленные Li-IonA уже применяются в военной технике, в космосе, в некоторых электромобилях. Широкому их распространению в качестве промышленных источников тока пока препятствует высокая цена и возможность возгорания или даже взрыва при неправильной эксплуатации. Многие крупные компании отозвали значительные партии Li-IonA из-за опасностей их эксплуатации. Сегодня на рынке электро-велосипедов около 90 % батарей приходится на долю SLA, остальные 10 % распределяются между Ni-CdA, Ni-MnA, Li-IonA, причем доля Li-IonA меньше, чем у остальных.

Среди других классов ХИТ топливные элементы и ЭХГ в ближайшем будущем станут неотъемлемой частью всех проектов по более полному использованию водорода в энергетике, расширению объемов применения альтернативного, возобновляемого топлива, внедрению экологически чистого транспорта. Малогабаритные топливные элементы, например, работающие на метаноле, скоро могут составить конкуренцию Li-IonA в некоторых секторах рынка. Объемы производства новых типов ХИТ будут расти опережающими темпами. В целом, объемы производимой и перерабатываемой с помощью ХИТ энергии в мире будут только увеличиваться.

Г). Основные разработчики и производители ХИТ в России. В настоящее время разработкой и производством ХИТ в России занято не менее 50 предприятий и организаций.

Хотя предприятия разделены на две группы, это деление условно, например, саратовский завод «Электростанция», выпускающий СКА, активно работает в области разработки и производства серебряно-цинковых батарей для нужд ВМФ РФ и Роскосмоса. ООО «Курский завод «Аккумулятор» изготавливает как щелочные, так и свинцово-кислотные аккумуляторы.

Производители ХИТ распределены по территории России относительно равномерно. Так, на Урале и в Сибири действуют 8 достаточно крупных заводов, остальные разработчики и производители находятся в Европейской части. Исторически образовалось несколько крупных центров, где сосредоточено несколько производителей и разработчиков ХИТ.

К ним относятся: Санкт-Петербург (3 крупных производителя, несколько мелких), Тюмень (около 38 % от общего производства автомобильных аккумуляторов, выпущенных в первом полугодии 2007 года и строящийся завод по переработке свинцового лома), Саратов (5 предприятий, из них 2 крупных завода), Москва и Московская область (не менее 10 предприятий различного профиля).

Большая часть предприятий российской аккумуляторной промышленности приватизирована, лишь несколько предприятий находятся в федеральной собственности (ФГУП) либо являются ОАО со 100 % государственным капиталом.

Наряду с крупными производителями (например, заводы в Тюмени и Курске), на рынке ХИТ действуют малые предприятия (ООО «Фирма «Альфа-плюс», ЗАО «НПО «ТехноКор», ЗАО «ЭЛИТ» и другие).

Перспективные разработки. Сегодня для мобильных устройств применяются Ni-CdA, NiMeHA и Li-IonA, Li-PolA. В качестве альтернативы традиционным батареям и аккумуляторам, как наиболее перспективные, предлагаются аккумуляторы с анодом на основе соединений лития и полимерным электролитом. Повышение электрической проводимости твердых электролитов при комнатной температуре и решение проблем безопасности позволит максимально эффективно эксплуатировать эту пока самую энергоемкую систему.

По мере повышения спроса на аккумуляторы и увеличения объема их выпуска цена обязательно будет падать, и тогда литий станет наконец-то таким же распространенным, как NiMeH. Интенсивное развитие должны получить литий-полимерные системы, открывающие широкие перспективы разработчикам портативной аппаратуры по размещению источников питания.

Возможно также, что вскоре будут в полной мере реализованы технологии топливных элементов на основе метанола, водорода или какого-либо другого топлива, что позволит осуществлять зарядку аккумуляторов столь же легко, как дозаправку автомобилей.

Что касается новых разработок. Пока так и не нашли широкого применения источники энергии на солнечных батареях. Их распространению мешают три основных фактора:

- низкий коэффициент полезного действия (удается преобразовать лишь около 2–5 % солнечной энергии),
- дороговизна (при их производстве используются химически особо чистые вещества и материалы),
- хрупкость,
- проблематичность использования при неравномерном освещении.

Расплавленные соли, которые сравнительно давно и успешно применяют в тепловых первичных батареях, в настоящее время привлекли внимание в связи с разработкой новых типов аккумуляторов. Однако высокая рабочая температура (300 °C и выше) активизирует коррозионные процессы и создает научно-технические проблемы, которые с трудом поддаются инженерному решению.

7.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ VII

Тест № 9

к темам 23-26: «Основные характеристики химических источников тока», «Первичные ХИТ: устройство, принцип действия, перспективы модернизации и применения. Топливные элементы», «Вторичные ХИТ. Классификация. Основные электрохимические характеристики», «Механизмы процессов в АКБ. Производство аккумуляторов и перспективы их модернизации»

Трудоемкость теста 5 баллов

Выбрать правильный ответ.

1. Схема гальванического элемента, образованного стандартными цинковым и серебряным электродами, может быть представлена следующим образом:
а) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 || \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 | \text{Zn}$;
б) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$;
в) $\text{Ag} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 || \text{AgNO}_3 | \text{Zn}$;
г) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)\text{OH} || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$.
2. При работе концентрационного гальванического элемента на электродах происходят следующие процессы:
а) в раствор переходят ионы металла с электрода, имеющего меньшее значение электродного потенциала;
б) в раствор переходят ионы металла с электрода, имеющего большее значение электродного потенциала;
в) оседают из раствора ионы металла на электроде, имеющем большее значение электродного потенциала;
г) оседают из раствора ионы металла на электроде, имеющем меньшее значение электродного потенциала.
3. Солевой мостик в гальванических элементах заполняется обычно раствором хлорида калия, так как:
а) этот электролит в растворе не подвергается гидролизу;
б) данная соль не может химически взаимодействовать с материалом любого электрода;
в) ионы K^+ и Cl^- обладают одинаковой подвижностью в водном растворе;
г) ионы K^+ не могут восстанавливаться на катоде, а ионы Cl^- – окисляться на аноде.
4. В гальванической батарее с двумя и более элементами, соединенными последовательно ...
а) $U_p = U_{p_1} = U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$; $I = I_1 + I_2$; $Q_p = Q_{p_1} + Q_{p_2}$;
б) $U_p = U_{p_1} + U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$; $I = I_1 = I_2$; $Q_p = Q_{p_1} = Q_{p_2}$;
в) $U_p = U_{p_1} + U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$; $I = I_1 + I_2$; $Q_p = Q_{p_1} = Q_{p_2}$;
г) $U_p = U_{p_1} = U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$; $I = I_1 = I_2$; $Q_p = Q_{p_1} = Q_{p_2}$.
5. Главное условие возникновения электрической энергии в гальваническом элементе – это ...
а) наличие двух электродов с электронной проводимостью, но различающимися потенциалами;
б) наличие жидкого или твердого электролита (или двух электролитов) с ионным типом проводимости;
в) наличие металлического проводника – приемника электрической энергии;
г) наличие внутренней и внешней цепи, обеспечивающих непосредственный контакт между электродами.
6. В гальванической батарее с двумя и более элементами, соединенными параллельно ...
а) $U_p = U_{p_1} = U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$; $I = I_1 + I_2$; $Q_p = Q_{p_1} + Q_{p_2}$;
б) $U_p = U_{p_1} + U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$; $I = I_1 = I_2$; $Q_p = Q_{p_1} = Q_{p_2}$;
в) $U_p = U_{p_1} + U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$; $I = I_1 + I_2$; $Q_p = Q_{p_1} = Q_{p_2}$;
г) $U_p = U_{p_1} = U_{p_2}$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$; $I = I_1 = I_2$; $Q_p = Q_{p_1} = Q_{p_2}$.
7. Отличие первичного ХИТ от вторичного ХИТ заключается в том, что ...
а) ПХИТ можно разрядить полностью, а ВХИТ можно разрядить не более, чем на 50 %;
б) ПХИТ не подлежит перезарядке, а ВХИТ можно подзаряжать или перезаряжать;
в) в ПХИТ на одном или обоих электродах процессы необратимы, а во ВХИТ все процессы обратимы;
г) в ПХИТ на обоих электродах процессы обратимы, а во ВХИТ на одном или обоих электродах процессы необратимы.
8. По природе электродов и деполяризаторов ПХИТ подразделяют на ...
а) 3 группы: с активируемыми электродами и активным деполяризатором, с неактивируемыми электродами и активным деполяризатором, с неактивируемыми электродами и неактивным деполяризатором;
б) 3 группы: с водными, неводными и твердыми деполяризаторами;
в) 3 группы: гальванические элементы, топливные элементы, аккумуляторы;
г) 3 группы: с твердыми электродами и жидким деполяризатором, с твердыми и жидкими электродами и твердым деполяризатором, с твердыми или газообразными электродами и газообразным деполяризатором.
9. Обязательные требования, предъявляемые к конструкции ХИТ любого типа и вида следующие:
а) разделение электродов, предотвращение короткого замыкания;
б) обеспечение условий равномерной работы электродов;
в) подавление нежелательных процессов, включая побочные реакции и утечку тока;
г) создание удобств при эксплуатации.
10. Наиболее распространенными активными веществами анода в ХИТ являются ...

- а) металлы (Pb, Zn, Fe, Cd, Mg, Li), окисляющиеся при разряде до оксидов, гидроксидов или солей;
 - б) оксиды металлов (PbO, MnO₂, Ag₂O), окисляющиеся при разряде до оксидов большей степени окисления;
 - в) неметаллы с высокой электропроводностью (графит, кремний, бор, алмаз);
 - г) графит или платина, покрытые слоем оксида металла MnO₂ или PbO₂.
11. Современная классификация электролитов – деполяризаторов, применяемых в ХИТ, следующая:
- а) водные – кислотные, щелочные, солевые; неводные – протонные, апротонные; твердые – с электронной или ионной проводимостью; расплавы;
 - б) водные, неводные, твердофазные, матричные, загущенные;
 - в) жидкие, твердые, газообразные, коллоидные, композиционные;
 - г) электронные, ионообменные, диффузионные, мембранные.
12. Наиболее распространенными активными веществами катода в ХИТ являются ...
- а) оксиды или гидроксиды металлов (PbO₂, MnO₂, Ag₂O, HgO, NiOOH, NaIO₂), которые при разряде восстанавливаются до металла или оксида (гидроксида) более низкой степени окисления при достаточно электроположительном потенциале;
 - б) неорганические вещества (Cl₂, H₂O₂, O₂, CuCl), которые при разряде восстанавливаются до анионов или воды, не загрязняя электролит;
 - в) металлы (Pb, Ag, Au, Pd, Pt, Ir), которые восстанавливаются при потенциалах, близких к потенциалам окисления активного вещества анода;
 - г) связующие добавки (поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, политетрафторэтилен), обеспечивающие механическую прочность катода.
13. Технологические стадии производства гальванического элемента: ...
- а) 1-я – сборка, 2-я – испытание, 3-я – выход на рабочие режимы, 4-я – проверка на соответствие регламенту;
 - б) 1-я – отбор реагентов и приготовление растворов электролитов и активируемой части электродов; 2-я – подготовка каркасов электродов и корпусов ГЭ; 3-я – сборка ХИТ из подготовленных деталей и электролита;
 - в) 1-я – изготовление электродов в виде активной химической массы, нанесенной на неактивный металл; 2-я – приготовление растворов электролитов нужной концентрации; 3-я – сборка ГЭ в заранее подготовленные штамповкой корпуса;
 - г) 1-я – приготовление активных масс электродов и электролитов; 2-я – изготовление электродных каркасов и корпусов, а также вспомогательных деталей – прокладок и шайб; 3-я – сборка ГЭ на автоматизированных линиях.
14. Классификация топливных элементов по типу реагентов следующая ...
- а) химические, биохимические, физико-химические, биофизические;
 - б) воздушно-водородные; кислородно-водородные; кислородно-гидразинные и др.;
 - в) кислотные, щелочные, солевые;
 - г) жидкофазные, твердофазные, газовой фазы.
15. Классификация топливных элементов по рабочей температуре следующая: ...
- а) 1-я группа – $T < 100$ °C; 2-я группа – $100 \leq t \leq 250$ °C; 3-я группа – $500 \leq t \leq 1000$ °C;
 - б) холодные, теплые, горячие;
 - в) низкотемпературные, среднетемпературные, высокотемпературные;
 - г) обычные, нагретые, перегретые.
16. Электрохимическими генераторами называют ...
- а) батарею из гальванических элементов, электрически не соединенных между собой;
 - б) батарею из топливных элементов, электрически соединенных последовательно или параллельно;
 - в) аккумуляторные системы, состоящие из набора гальванических элементов;
 - г) батарею из аккумуляторов, соединенных между собой любым способом.
17. Выходное напряжение, возникающее на клеммах аккумулятора $U_{\text{вых}}$, всегда ... $\mathcal{E}$ по причине ...
- а) $U_{\text{вых}} \geq \mathcal{E}$ по причине наличия тока в работающем аккумуляторе, в отличие от $\mathcal{E}$ разомкнутой цепи;
 - б) $U_{\text{вых}} = \mathcal{E}$ по причине наличия электролита – деполяризатора, снимающего поляризацию электродов;
 - в) $U_{\text{вых}} \leq \mathcal{E}$ по причине отсутствия поляризации при определенных условиях;
 - г) $U_{\text{вых}} < \mathcal{E}$ по причине перенапряжения электродов и поляризации электролита.
18. Номинальная ёмкость аккумулятора Q_H показывает ...
- а) минимально допустимое количество электричества, которое можно снять с аккумулятора;
 - б) максимальное количество электричества, которое аккумулятор может отдать за период его разряда;
 - в) количество электричества, содержащееся в полностью заряженном аккумуляторе;
 - г) минимально допустимое количество электричества при зарядке аккумулятора.
19. NiCd аккумуляторы превосходят SLA – аккумуляторы по следующим показателям:
- а) скорость зарядки высокая, что значительно сокращает выход на рабочий режим;
 - б) не требуют герметизации, т. к. не выделяют газообразных продуктов;
 - в) обладают большей номинальной емкостью и могут отдать на нагрузку ток большей силы;
 - г) количество циклов зарядки-разрядки вдвое больше.

20. Главный недостаток никелевых аккумуляторов всех типов –

- а) высокий саморазряд;
- б) высокая токсичность при утилизации отработанных аккумуляторов;
- в) масса Ni-аккумуляторов выше, чем у таких же форм и габаритов, но других типов;
- г) высокая себестоимость в сравнении с Li-ion аккумуляторами.

7.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ ПО ГЛАВЕ VII

А) Методические указания к решению химических задач

по темам 23–26: «Основные характеристики химических источников тока», «Первичные ХИТ: устройство, принцип действия, перспективы модернизации и применения. Топливные элементы», «Вторичные ХИТ. Классификация. Основные электрохимические характеристики», «Механизмы процессов в АКБ. Производство аккумуляторов и перспективы их модернизации».

Расчеты электрохимических процессов в химических источниках тока опираются на приведенные ранее законы Фарадея, объединенные в общем виде уравнением $\Delta m = \frac{M}{N_e \cdot F} \cdot I \cdot \tau$, (3.1)

и на уравнение Нернста относительно ЭДС разомкнутого гальванического элемента

$$\mathcal{E}_{\text{Ox/Red}} = \mathcal{E}_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R \cdot T}{N_e \cdot F} \cdot \ln \frac{Pa(\text{Ox})}{Pa(\text{Red})}, \quad (3.2)$$

где $\mathcal{E}_{\text{Ox/Red}}^0 = \varphi_k^0(\text{Ox}) - \varphi_a^0(\text{Red})$ – разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов катода (окислителя) и анода (восстановителя); $Pa(\text{Ox})$ и $Pa(\text{Red})$ – произведения активностей всех участников восстановительного процесса на катоде и окислительного процесса на аноде, соответственно. Для ХИТ под термином ЭДС чаще понимают разность напряжений на клеммах ХИТ с разомкнутой внешней цепью, что может не совпадать с расчетной разностью электродных потенциалов по причине поляризации электродов.

Коэффициент использования активного вещества (АВ) на электродах в ХИТ определяется по формуле

$$K_{\text{исп}} = \frac{m_{\text{теор}}}{m_{\text{факт}}} \cdot 100 \% = \frac{Q_{\text{факт}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100 \%, \quad (3.3)$$

где $m_{\text{теор}}$ – теоретически использованная масса АВ анода или катода, рассчитанная по закону Фарадея (уравнение 7.3.1); $m_{\text{факт}}$ – фактически использованная масса АВ; $Q_{\text{факт}}$ – фактически затраченное и $Q_{\text{теор}}$ – теоретически необходимое количество электричества, именуемое ёмкостью ХИТ. При расчете теоретической ёмкости ХИТ следует учитывать, что активные вещества на разнополярных электродах закладываются обычно в неэквивалентных количествах и $K_{\text{исп}}$ анодов и катодов могут быть различными. Вследствие этого фактическая ёмкость ХИТ ограничивается обычно ёмкостью только одного из электродов, тогда как другой электрод еще может сохранять свою работоспособность и после полного разряда ХИТ. Поэтому величина $K_{\text{исп}}$ активного вещества этого электрода, рассчитанная на фактическую ёмкость ХИТ, может быть сильно заниженной по сравнению с возможным значением $K_{\text{исп}}$, полученным в условиях полного разряда электрода.

Ёмкость ХИТ может значительно снижаться вследствие его саморазряда, который связан с непроизводительной затратой активных веществ и электролита в период бездействия, или ухудшением электрохимической активности веществ на электродах и по другим причинам. Величину саморазряда S_q обычно выражают в процентах снижения первоначальной фактической (или номинальной Q_H) ёмкости за определенное время бездействия τ :

$$S_q = \frac{Q_H - Q_\tau}{Q_H \cdot \tau} \cdot 100 \%, \quad (3.4)$$

где Q_τ – ёмкость ХИТ после хранения в бездействующем состоянии в течение времени τ (в сутках, месяцах, годах).

Отношение количества активного вещества, заложенного в ХИТ, к его фактической ёмкости называется

удельным расходом активного вещества (Δm) и выражается в г/А·ч: $\Delta m = \frac{m(\text{акт.в.}-\text{ва})}{Q_{\text{факт}}}$. (3.5)

Важными параметрами ХИТ являются его **удельные характеристики**:

– **удельная ёмкость** (q) ХИТ, равная отношению номинальной (или фактической ёмкости) к массе (m) или объему (V) ХИТ:

$$q_m = \frac{Q_H}{m_{\text{ХИТ}}} (\text{А} \cdot \text{ч} / \text{кг}); \quad q_V = \frac{Q_H}{V_{\text{ХИТ}}} (\text{А} \cdot \text{ч} / \text{л}); \quad (3.6)$$

– **удельная энергия** (W) ХИТ, равная отношению энергии W , отданной при разряде, к массе (W_m) или к объему (W_V) ХИТ:

$$W_m = \frac{W}{m_{\text{ХИТ}}} (\text{Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}); \quad W_V = \frac{W}{V_{\text{ХИТ}}} (\text{Вт} \cdot \text{ч} / \text{л}). \quad (3.7)$$

Удельная ёмкость и энергия ХИТ связаны между собой соотношениями: $W_m = q_m \cdot U_{\text{ср}}$; $W_V = q_V \cdot U_{\text{ср}}$, (3.8)

где $U_{\text{ср}}$ – *среднее разрядное напряжение* ХИТ, В. Значения удельных ёмкости и энергии в значительной мере зависят от режима разряда ХИТ, который влияет на величину отдаваемой ёмкости и на величину рабочего напряжения. Поэтому для большей сравнимости удельных ёмкостных и энергетических характеристик разных систем и типов ХИТ чаще пользуются данными «нормального режима» разряда;

– **удельная мощность** (N) ХИТ – это мощность, которую можно получить с единицы массы (N_g) или объема (N_v) источника тока в течение определенного времени разряда: $N_g = \frac{I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{ср}}}{m_{\text{ХИТ}}} (\text{Вт} / \text{кг})$ или $N_v = \frac{I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{ср}}}{V_{\text{ХИТ}}} (\text{Вт} / \text{л})$, (3.9)

где $I_{\text{разр}}$ – сила тока, А; $U_{\text{ср}}$ – среднее разрядное напряжение, В; $m_{\text{ХИТ}}$ – масса источника тока, кг; $V_{\text{ХИТ}}$ – его объем, л.

Степень обратимости аккумулятора (γ) может быть охарактеризована его отдачей по току и по энергии. **Отдачей по току** (γ_τ) называется выраженное в процентах отношение разрядной ёмкости аккумулятора ($Q_{\text{разр}}$) к количеству электричества, принятому им при заряде ($Q_{\text{зар}}$):

$$\gamma_\tau = \frac{Q_{\text{разр}}}{Q_{\text{зар}}} \cdot 100 \%. \quad (3.10)$$

Отдача по энергии (γ_3) – отношение разрядной энергии аккумулятора ($W_{\text{разр}}$) к энергии, затраченной при его заряде ($W_{\text{зар}}$):

$$\gamma_3 = \frac{W_{\text{разр}}}{W_{\text{зар}}} \cdot 100 \% = \frac{I_{\text{разр}} \cdot U_{\text{ср}}^{\text{разр}} \cdot \tau_{\text{разр}}}{I_{\text{зар}} \cdot U_{\text{ср}}^{\text{зар}} \cdot \tau_{\text{зар}}} \cdot 100 \% \quad (3.11)$$

Отдачу по энергии можно выразить через отдачу по току:

$$\gamma_3 = \gamma_T \cdot \frac{U_{\text{ср}}^{\text{разр}}}{U_{\text{ср}}^{\text{зар}}} \quad (3.12)$$

Зарядное напряжение аккумулятора ($U_{\text{зар}}$) всегда выше его ЭДС ($\mathcal{E}_{\text{ХИТ}}$) на величину анодной (η_a) и катодной (η_k) поляризации и омических потерь напряжения в электролите ($I \cdot R^I$), на электродах ($I \cdot R^{II}$) и на контактах ($\Delta U_{\text{конт}}$):

$$U_{\text{зар}} = \mathcal{E}_{\text{ХИТ}} + (\eta_a - \eta_k) + I \cdot R^I + I \cdot R^{II} + \Delta U_{\text{конт}} \quad (3.13)$$

Разрядное напряжение ХИТ ($U_{\text{разр}}$), наоборот, меньше его ЭДС ($\mathcal{E}_{\text{ХИТ}}$) на те же составляющие, что и в уравнении (3.13):

$$U_{\text{разр}} = \mathcal{E}_{\text{ХИТ}} - (\eta_a - \eta_k) - I \cdot R^I - I \cdot R^{II} - \Delta U_{\text{конт}} \quad (3.14)$$

Для ХИТ обычно объединяют все отдельные факторы, вызывающие смещение напряжения от значения ЭДС общим термином «внутреннее сопротивление» $R_{\text{внутр}}$. Следовательно, $R_{\text{внутр}}$ включает в себя как собственно омическое сопротивление ХИТ, так и «сопротивление поляризации»: $R_{\text{внутр}} = \frac{\Sigma \eta}{I} + R^I + R^{II} + R_{\text{конт}}$.

$$(3.15)$$

На практике $R_{\text{внутр}}$ определяют замерами рабочего напряжения ХИТ при двух (или более) нагрузках:

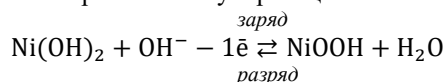
$$R_{\text{внутр}} = \frac{U_2 - U_1}{I_1 - I_2} \quad (3.16)$$

Заметим, однако, что полученное значение $R_{\text{внутр}}$ действительно только для интервала нагрузок ($I_1 - I_2$), т. к. поляризация не имеет прямолинейной зависимости от силы (плотности) тока.

Б) Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения.

1. Электродный ламель щелочного никелевого аккумулятора, в который запрессовано 7,5 г положительного окисно-никелевого активного вещества ($m_{\text{AB}} = 7,5 \text{ г}$), содержит смесь $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, графита, растворов $\text{Ba}(\text{OH})_2$, КОН и солярового масла. Аккумулятор обладает разрядной емкостью $Q_{\text{факт}} = 0,96 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Рассчитайте коэффициент использования ($K_{\text{исп}}$) никеля (II) гидроксида, если активная масса электрода содержит 75,2 % $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ ($\omega = 0,752$).

Решение. Вначале запишем основную электрохимическую реакцию на электроде аккумулятора:



Для изменения степени окисления никеля в этой реакции потребовался один электрон, тогда электрохимический эквивалент $\text{Ni}(\text{OH})_2$ будет равен: $\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ni}(\text{OH})_2)}{n_e \cdot F}$; $\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_2) = \frac{97,2}{1 \cdot 26,8} = 3,63 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right)$.

Теперь рассчитаем массу никеля (II) гидроксида, заложенного в ламели:

$$m(\text{Ni}(\text{OH})_2) = m_{\text{AB}} \cdot \omega(\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}); m(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 7,5 \cdot 0,752 = 5,64 \text{ (г)}.$$

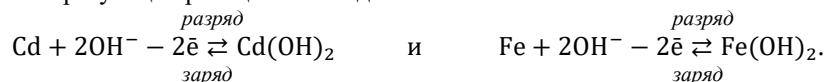
$$\text{Теоретическая емкость ламеля} \quad Q_{\text{теор}} = \frac{m(\text{Ni}(\text{OH})_2)}{\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_2)}; \quad Q_{\text{теор}} = \frac{5,64}{3,63} = 1,55 \text{ (А} \cdot \text{ч)}.$$

$$\text{Коэффициент использования никеля (II) гидроксида: } K_{\text{исп}} = \frac{Q_{\text{факт}}}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100 \% ; \quad K_{\text{исп}} = \frac{0,96}{1,55} \cdot 100 \% = 62,0 \ %.$$

Ответ: коэффициент использования никеля (II) гидроксида в аккумуляторе равен 62 %.

2. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора с кадмиево-железной активной массой, содержащей 38,8 % «общего» кадмия и 39,2 % «общего» железа, должен выдавать фактическую разрядную емкость 2,5 А · ч. Рассчитайте массу активного вещества на электроде, если коэффициент использования кадмия равен 60 %, а железа 31 %. Определите также долю каждого металла в токообразовании.

Решение. 1) Запишем токообразующие реакции на аноде:



2) Электрохимические эквиваленты активных веществ в пересчете на металл будут равны: $\varepsilon(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{2 \cdot F}$, тогда

$$\varepsilon(\text{Cd}) = \frac{112,4}{2 \cdot 26,8} = 2,10 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right), \quad \varepsilon(\text{Fe}) = \frac{55,85}{2 \cdot 26,8} = 1,042 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

3) Определяем удельную емкость (q) активных веществ:

а) вычислим вначале теоретическое значение q для отдельных компонентов по формуле $q(\text{Me}) = 1/\varepsilon(\text{Me})$:

$$q(\text{Cd}) = 1/2,10 = 0,476 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right); \quad q(\text{Fe}) = 1/1,042 = 0,96 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right);$$

б) фактическая величина удельной емкости АВ для смеси компонентов ($q_{\text{см}}$), равная сумме удельных емкостей каждого из компонентов в расчете на единицу его массы $\Delta q(\text{Me})$, определится по формуле

$$q_{\text{см}} = \Delta q(\text{Cd}) + \Delta q(\text{Fe}) = q(\text{Cd}) \cdot \omega(\text{Cd}) \cdot K_{\text{исп}}(\text{Cd}) + q(\text{Fe}) \cdot \omega(\text{Fe}) \cdot K_{\text{исп}}(\text{Fe}), \text{ и тогда}$$

$$q_{\text{см}} = 0,476 \cdot 0,388 \cdot 0,60 + 0,96 \cdot 0,392 \cdot 0,31 = 0,111 + 0,117 = 0,228 \left(\frac{\text{А} \cdot \text{ч}}{\text{г}} \right).$$

$$4) \text{ Необходимая масса активного вещества на электроде } m_{\text{AB}} = \frac{Q_{\text{факт}}}{q_{\text{см}}}; \quad m_{\text{AB}} = \frac{2,5}{0,228} = 10,95 \text{ (г)}.$$

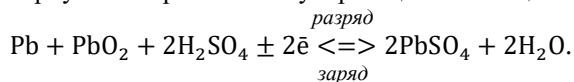
5) Доли участия электродных компонентов в токообразующем процессе определим по формуле

$$\kappa(\text{Me}) = \Delta q(\text{Me})/q_{\text{см}} \text{ и} \quad \kappa(\text{Cd}) = \frac{0,111}{0,228} = 0,487; \quad \kappa(\text{Fe}) = 1 - 0,487 = 0,513.$$

Ответ: масса активного вещества на электроде должна быть равной 10,95 г, кадмий участвует в токообразующем процессе на 48,7 %, а железо – на 51,3 %.

3. Плотность раствора серной кислоты в заряженном кислотном-свинцовом аккумуляторе (ρ_3) должна равняться 1,28 г/см³ (при концентрации H₂SO₄ по массе 36,87 %), а в разряженном (ρ_p) – не менее 1,10 г/см³ (с массовой долей кислоты 14,35 %). Рассчитайте объем электролита, который необходимо залить в полностью разряженный аккумулятор с фактической емкостью 120 А·ч, чтобы изменение плотности электролита в процессе заряда-разряда находилось в указанных пределах. Рассчитайте также коэффициент использования серной кислоты.

Решение. 1) Запишем суммарную электрохимическую реакцию в свинцово-кислотном аккумуляторе:



Согласно суммарной реакции, на участие в ней по 1 моль эквивалентов серной кислоты и воды затрачивается 1 моль электронов, отсюда электрохимические эквиваленты этих веществ $\epsilon = \frac{M}{N_e \cdot F}$ будут равны:

$$\epsilon(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98,1}{1 \cdot 26,8} = 3,66 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right); \quad \epsilon(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,0}{1 \cdot 26,8} = 0,672 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

2) Рассчитаем изменение содержания кислоты и воды в электролите аккумулятора в ходе его заряда по формуле $\Delta m = \epsilon \cdot Q_{\text{факт}}$: $\Delta m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,66 \cdot 120 = 440 \text{ (г)}$; $\Delta m(\text{H}_2\text{O}) = 0,672 \cdot 120 = 80,5 \text{ (г)}$.

3) Обозначим массу электролита в разряженном аккумуляторе m_1 , тогда

– масса H₂SO₄ в электролите разряженного аккумулятора $m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)$ будет равна

$$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_1 \cdot \frac{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{100 \%}; \quad m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_1 \cdot 0,1435;$$

– масса воды в электролите разряженного аккумулятора $m_1(\text{H}_2\text{O}) = m_1 \cdot (1 - 0,1435) = m_1 \cdot 0,8565$.

4) Соответственно, в электролите заряженного аккумулятора содержание этих компонентов будет равно:

$$m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) + \Delta m(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ или } m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1435 \cdot m_1 + 440 \text{ (г)}, \text{ а содержание воды}$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}) = m_1(\text{H}_2\text{O}) - \Delta m(\text{H}_2\text{O}) \text{ или } m_2(\text{H}_2\text{O}) = 0,8565 \cdot m_1 - 80,5 \text{ (г)}.$$

5) С другой стороны, состав электролита заряженного аккумулятора отвечает соотношению $\frac{m_2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega_2(\text{H}_2\text{O})}$.

Подставим в это уравнение известные величины из условия задачи и полученные в пункте 4) значения, и решим его относительно массы электролита в разряженном аккумуляторе m_1 : $\frac{0,1435 \cdot m_1 + 440}{0,8565 \cdot m_1 - 80,5} = \frac{36,87}{100 - 36,87}$; отсюда

$$m_1 = 1365 \text{ (г)}.$$

6) Зная плотность раствора электролита (ρ_p), найдем объем электролита полностью разряженного аккумулятора:

$$V_p = \frac{m_1}{\rho_p}; \quad V_p = \frac{1365}{1,10} = 1240 \text{ (см}^3\text{)}.$$

7) Масса электролита заряженного аккумулятора m_2 определится из уравнения

$$m_2 = m_1 - \Delta m(\text{H}_2\text{O}) + \Delta m(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ или } m_2 = 1365 - 80,5 + 440 = 1724,5 \text{ (г)}, \text{ а объем электролита полностью}$$

$$\text{заряженного аккумулятора } V_3 = \frac{m_2}{\rho_3} \text{ или } V_3 = \frac{1724,5}{1,28} = 1346 \text{ (см}^3\text{)}.$$

8) Для восстановления плотности электролита в аккумулятор необходимо залить объемом $\Delta V = V_3 - V_p$ или

$$\Delta V = 1346 - 1240 = 106 \text{ (см}^3\text{)} = 106 \text{ (мл)} \text{ концентрированного электролита.}$$

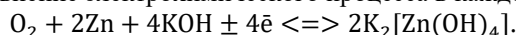
9) Определим коэффициент использования H₂SO₄, равный отношению массы кислоты использованной в процессе работы аккумулятора к её массе в электролите полностью заряженного аккумулятора: $K_{\text{исп}} = \frac{\Delta m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_2(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100 \% \text{ или}$

$$K_{\text{исп}} = \frac{440}{1365 \cdot 0,1435 + 440} \cdot 100 \% = 69,2 \%.$$

Ответ: в разряженный аккумулятор необходимо залить 106 мл концентрированного электролита, коэффициент использования серной кислоты равен 69,2 %.

4. В батарейном колодце прибора установлена батарея из 20 (N = 20) последовательно соединенных воздушно-цинковых элементов, разряжающихся непрерывным током силой 0,5 А (I = 0,5 А). Рассчитайте объем кислорода, израсходованного за час работающей батареей. Определите, через какое время будет израсходовано 10 процентов кислорода, содержащегося в атмосфере герметически укупоренного батарейного колодца с газовым объемом 3,0 м³.

Решение. 1) Запишем суммарное уравнение электрохимического процесса в каждом элементе батареи:



2) Электрохимический эквивалент кислорода в этом процессе необходимо рассчитать по формуле: $\epsilon(\text{O}_2) = \frac{V_m}{N_e \cdot F}$ и

$$\epsilon(\text{O}_2) = \frac{22700}{4 \cdot 26,8} = 212 \left(\frac{\text{мл}}{\text{А} \cdot \text{ч}} \right).$$

3) Расход кислорода за 1 ч батареей из 20 элементов будет равен: $\Delta V(\text{O}_2) = I \cdot \tau \cdot \epsilon(\text{O}_2) \cdot N$,

$$\Delta V(\text{O}_2) = \frac{0,5 \cdot 1 \cdot 212 \cdot 20}{1000} = 2,12 \text{ (л/ч)}.$$

4) Парциальный объем кислорода в батарейном колодце прибора рассчитаем с учетом того, что в воздухе содержится 21 % кислорода: $\check{V}(\text{O}_2) = V_K \cdot \psi(\text{O}_2)$, где $\check{V}(\text{O}_2)$ – парциальный объем O₂ в батарейном колодце, V_K – объем воздуха в колодце, $\psi(\text{O}_2)$ – объемная доля кислорода в единице объема воздуха. Тогда парциальный объем кислорода в колодце будет равен: $\check{V}(\text{O}_2) = 3,0 \cdot 1000 \cdot 0,21 = 630 \text{ (л)}$.

5) Время, за которое израсходуется 10 % кислорода, будет равно $\tau = \frac{\dot{V}(\text{O}_2) \cdot 0,1}{\Delta V(\text{O}_2)}$, $\tau = \frac{630 \cdot 0,1}{2,12} = 29,72 \text{ ч} = 29 \text{ ч } 43 \text{ мин } 12 \text{ с}$.

Ответ: за 1 ч работающая батарея из 20 элементов расходует 2,12 л кислорода, а 10 % всего объема кислорода в батарейном колодце будет израсходовано за 29 ч 43 мин 12 с.

5. Цинковый электрод Ni – Zn аккумулятора, содержащий 4,75 г общего цинка, обладает разрядной ёмкостью $Q_{\text{нач}}$, равной 2,82 А·ч. При полном заряде электрода 97 % общего цинка переходит в металлическое состояние. После периода бездействия при повышенной температуре электрод выдал ёмкость $Q_{\text{кон}} = 1,54 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Анализ активной массы этого электрода после разряда показал содержание в нем металлического цинка 1,53 г. Рассчитайте саморазряд цинкового электрода, и определите долю саморазряда, связанную с коррозией металлического цинка, и долю саморазряда, вызванную ухудшением работоспособности активной массы электрода.

Решение. 1) Саморазряд электрода определяется отношением потерянной ёмкости за период разряда к первоначальной (или номинальной), тогда $S_q = \frac{Q_{\text{нач}} - Q_{\text{кон}}}{Q_{\text{нач}}} \cdot 100 \%$; $S_q = \frac{2,82 - 1,54}{2,82} \cdot 100 \% = 45,4 \%$.

2) Масса металлического Zn, оставшаяся на электроде при разряде: $m(\text{Zn}) = m(\text{Zn})_{\text{общ}} \cdot \omega(\text{Zn}) - \varepsilon(\text{Zn}) \cdot Q_{\text{нач}}$; тогда $m(\text{Zn}) = 4,75 \cdot 0,97 - 1,22 \cdot 2,82 = 1,16 \text{ (г)}$.

3) Потеря ёмкости электродом при хранении за счет понижения электрохимической активности электродной массы рассчитывается по формуле $\Delta Q_{\text{акт}} = \frac{m(\text{Zn})_{\text{кон}} - m(\text{Zn})_{\text{нач}}}{\varepsilon(\text{Zn})}$; тогда $\Delta Q_{\text{акт}} = \frac{1,53 - 1,16}{1,22} = 0,303 \text{ (А} \cdot \text{ч)}$.

4) Доля саморазряда электрода за счет понижения его электрохимической активности $\Delta S_q = \frac{\Delta Q_{\text{акт}}}{Q_{\text{нач}} - Q_{\text{кон}}}$; и $\Delta S_q = \frac{0,303}{2,82 - 1,54} = 0,237$.

5) Доля саморазряда электрода за счет коррозии цинка $\Delta G_q(\text{кор}) = 1 - \Delta S_q$; $\Delta S_q(\text{кор}) = 1 - 0,237 = 0,763$.

Ответ: $S_q = 45,4 \%$; $\Delta S_q(\text{кор}) = 76,3 \%$; $\Delta S_q = 23,7 \%$.

6. Габариты Ag – Zn аккумулятора типа СИ-50 равны 64×49×165 мм, масса аккумулятора 0,84 кг. При разряде током 5,0 А аккумулятор проработал 12 ч 20 мин (τ), из них 1 ч 25 мин (τ^I) – при напряжении $U_{\text{ср}}^I = 1,75 \text{ В}$, а остальное время – при напряжении $U_{\text{ср}}^{II} = 1,51 \text{ В}$. Рассчитайте удельные характеристики этого аккумулятора.

Решение. 1) Разрядная ёмкость аккумулятора $Q_{\text{разр}} = I \cdot \tau$; $Q_{\text{разр}} = 5,0 \cdot (12 + \frac{20}{60}) = 61,7 \text{ (А} \cdot \text{ч)}$.

2) За время работы аккумулятор отдал количество энергии, равное $W_{\text{разр}} = Q_{\text{разр}} \cdot U_{\text{ср}}$, при этом

$$U_{\text{ср}} = \frac{\tau^I}{\tau} \cdot U_{\text{ср}}^I + \frac{\tau - \tau^I}{\tau} \cdot U_{\text{ср}}^{II}, \text{ тогда}$$

$$W_{\text{разр}} = 61,7 \cdot (\frac{1 \cdot 60 + 25}{12 \cdot 60 + 20} \cdot 1,75 + \frac{(12 \cdot 60 + 20) - (1 \cdot 60 + 25)}{12 \cdot 60 + 20} \cdot 1,51) = 61,7 \cdot 1,536 = 94,8 \text{ (Вт} \cdot \text{ч)}$$

3) Объем аккумулятора $V_{\text{ак}} = 6,4 \cdot 4,9 \cdot 16,5 = 517 \text{ (см}^3\text{)} = 0,517 \text{ (л)}$.

4) Удельная ёмкость аккумулятора: – по массе $q_m = Q/m$; $q_m = 61,7/0,84 = 73,4 \text{ (А} \cdot \text{ч/кг)}$;
– по объему $q_v = Q/V_{\text{ак}}$, $q_v = 61,7/0,517 = 119,3 \text{ (А} \cdot \text{ч/л)}$.

5) Удельная энергия аккумулятора: – по массе $W_m = W_{\text{разр}}/m$, $W_m = 94,8/0,84 = 113 \text{ (Вт} \cdot \text{ч/кг)}$;
– по объему $W_v = W_{\text{разр}}/V$, $W_v = 94,8/0,517 = 183,5 \text{ (Вт} \cdot \text{ч/л)}$.

Ответ: все характеристики представлены в пунктах 1-5).

7. Хлор-серебряно-магниевая батарея разряжалась током с плотностью по объему (D_V), равной 1,1 А/см³ объема батареи при среднем напряжении 1,35 В. Определите удельную объемную мощность разряда батареи.

Решение. Удельная объемная мощность батареи равна произведению её объемной плотности тока на среднее напряжение, т. е. $P_V = D_V \cdot U_{\text{ср}}$; $P_V = 1,1 \cdot 1,35 = 1,485 \text{ (Вт} \cdot \text{ч/см}^3\text{)} = 1,485 \text{ (кВт} \cdot \text{ч/л)}$.

Ответ: удельная объемная мощность батареи при разряде равна 1,485 кВт·ч на 1 л электролита.

8. Батарея свинцовых аккумуляторов типа ЗСЕ-80 заряжалась током 7,4 А в течение 14 ч при среднем напряжении 6,8 В. При разряде током 8,0 А батарея отдала свою ёмкость за 10 ч 30 мин при среднем напряжении 5,95 В. Рассчитайте отдачу батареи по току и по энергии.

Решение. Выше было указано, что отдача по току показывает отношение количества электричества, отданного при разряде к количеству электричества, полученному при заряде электрода. Тогда $\gamma_T = \frac{I_p \cdot \tau_p}{I_3 \cdot \tau_3} \cdot 100 \%$ и

$$\gamma_T = \frac{8,0 \cdot 10,5}{7,4 \cdot 14} \cdot 100 \% = 81,1 \%$$

Отдача по энергии связана с отдачей по току через напряжение в сети, а именно $\gamma_3 = \gamma_T \cdot \frac{U_p}{U_3}$; тогда

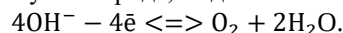
$$\gamma_3 = 81,1 \cdot \frac{5,95}{6,8} = 70,9 \%$$

Ответ: $\gamma_T = 81,1 \%$; $\gamma_3 = 70,9 \%$.

9. При заряде Ni-Fe аккумулятора током 15 А, ограничителем ёмкости которого является окисно-никелевый электрод, за первые 3 ч процесса выделилось 5,1 л газа (объем приведен к нормальным условиям с вычетом паров воды) с относительным парциальным давлением кислорода $\dot{P}^I(\text{O}_2) = 0,192$ и водорода $\dot{P}^I(\text{H}_2) = 0,808$. За последующие 3 ч заряда выделилось 11,35 л газа с $\dot{P}^{II}(\text{O}_2) = 0,395$ и $\dot{P}^{II}(\text{H}_2) = 0,605$. Рассчитайте отдачу

аккумулятора по току за первые и последующие 3 ч заряда, а также общую отдачу по току (глубину разряда электродов принять одинаковой по циклам).

Решение. 1) Так как ограничителем емкости аккумулятора по току является окисно-никелевый электрод (анод), то отдачу по току рассчитываем по количеству кислорода, выделившегося на этом электроде по реакции



Отсюда электрохимический эквивалент кислорода будет равен $\epsilon(\text{O}_2) = 22,7/4 \cdot 26,8 = 0,212$ (л/А·ч).

2) Количество кислорода, выделившееся за первые 3 ч заряда аккумулятора будет равно $V_1(\text{O}_2) = V^I(\text{O}_2) \cdot \rho^I(\text{O}_2)$, отсюда

$$V_1(\text{O}_2) = 5,1 \cdot 0,192 = 0,978 \text{ (л)}.$$

3) Отдача по току за этот период заряда рассчитывается по формуле $\gamma_{\text{T}}^I = \frac{I \cdot \tau - \frac{V_1(\text{O}_2)}{\epsilon(\text{O}_2)}}{I \cdot \tau} \cdot 100 \%$, тогда

$$\gamma_{\text{T}}^I = \frac{15 \cdot 3 - \frac{0,978}{0,212}}{15 \cdot 3} \cdot 100\% = 89,75 \%.$$

4) Отдача по току за последующие 3 ч заряда рассчитывается аналогично: $V_2(\text{O}_2) = 11,35 \cdot 0,395 = 4,48$ (л) и

$$\gamma_{\text{T}}^{II} = \frac{15 \cdot 3 - \frac{4,48}{0,212}}{15 \cdot 3} \cdot 100\% = 53,04 \%.$$

5) Средняя отдача по току за 6 ч заряда $\gamma_{\text{T}} = \frac{\gamma_{\text{T}}^I + \gamma_{\text{T}}^{II}}{2}$; $\gamma_{\text{T}} = \frac{89,75 + 53,04}{2} = 71,395 \%$.

Ответ: $\gamma_{\text{T}}^I = 89,75 \%$; $\gamma_{\text{T}}^{II} = 53,04 \%$; $\gamma_{\text{T}} = 71,395 \%$.

10. Определите, каким будет внутреннее сопротивление Ni-Cd аккумулятора с номинальной емкостью 125 А·ч в середине его разряда, если в этот момент его напряжение при 20-часовом режиме разряда равно 1,22 В, а при 2-часовом режиме 1,07 В.

Решение. 1) Рассчитаем силу тока разряда аккумулятора при разной длительности процесса:

а) при 20-часовом режиме $I_{20} = Q_n/\tau$; $I_{20} = \frac{125}{20} = 6,25$ А; б) при 2-часовом режиме $I_2 = \frac{125}{2} = 62,5$ А.

2) Теперь рассчитаем внутреннее сопротивление аккумулятора по формуле $R = \frac{U_{20} - U_2}{I_2 - I_{20}}$;

$$R = \frac{1,22 - 1,07}{62,5 - 6,25} = 0,00267 \text{ (Ом)}.$$

Ответ: внутреннее сопротивление аккумулятора в середине его разряда составляет $2,67 \cdot 10^{-3}$ Ом.

7.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

по темам № 23–26: «Основные характеристики химических источников тока», «Первичные ХИТ: устройство, принцип действия, перспективы модернизации и применения. Топливные элементы», «Вторичные ХИТ. Классификация. Основные электрохимические характеристики», «Механизмы процессов в АКБ. Производство аккумуляторов и перспективы их модернизации».

1. Кадмиево-железная активная масса для электродов щелочных аккумуляторов изготовлена смешением 96 кг CdO , 112 кг Fe_2O_3 и 6,3 кг солярового масла. Рассчитайте массу активного вещества, которую необходимо заложить в анод, чтобы его фактическая емкость составила 30 А·ч, если при указанном составе АВ коэффициент использования кадмия равен 62 %, а железа – 30 %. Определите также доли кадмия и железа в токообразующем процессе.
(Ответ: $m_{\text{AB}} = 136$ г, $\eta(\text{Cd}) = 52,5$ %, $\eta(\text{Fe}) = 47,5$ %)

2. Положительная активная масса цинк-йодатного гальванического элемента $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{KIO}_3(\text{C})$ состоит (без связующего компонента) из 57,1 % KIO_3 , 40,8 % графита и 2,1 % сажи. Электролитом служит 8 н. раствор серной кислоты. Рассчитайте объем электролита, необходимый для последовательно соединенной батареи с номинальной ёмкостью 1,5 (А · ч), состоящей из 102 элементов, если коэффициент активного использования кислоты равен 55 %. Определите конечные концентрации H_2SO_4 , ZnSO_4 , I_2 , K_2SO_4 в электролите, если 6 % кислоты тратится на химическое взаимодействие с цинком (обозначьте их как $K_{\text{потерь}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$). Объем электролита в ходе разряда батареи считать неизменным.

(Ответ: $V(\text{эл} - \text{та}) = 1560$ мл; концентрация $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в отработанном электролите 153 г/л; $m(\text{ZnSO}_4)$, с учетом взаимодействия с кислотой, 521,3 г, $\text{C}(\text{ZnSO}_4)$ в отработанном электролите 334 г/л; $\text{C}(\text{I}_2) = 92,8$ г/л; $\text{C}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 63,8$ г/л)

3. Окисно-никелевый электрод Ni-Cd аккумулятора отдал при разряде 2,38 (А·ч) емкости. При анализе активной массы этого электрода после разряда установлено, что в ней содержится 7,10 г общего никеля и «активного кислорода» (реагирующего с KI) в количестве вещества эквивалентов $n_3(\text{O}_2) = 60$ мг – экв. Объясните, какой условной формуле никеля оксида NiO_m соответствует активное вещество электрода в заряженном и разряженном состояниях. Рассчитайте коэффициент использования активного вещества электрода.

(Ответ: активное вещество электрода соответствует формуле $\text{NiO}_{1,25}$ в разряженном состоянии и $\text{NiO}_{1,62}$ – в заряженном; коэффициент использования активного вещества окисно-никелевого электрода $K_{\text{исп}} = 73,5$ %)

4. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора $\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2$ по значениям равновесных потенциалов его электродов при плотности раствора серной кислоты 1,28 г/см³ (при полном заряде аккумулятора) и при $\rho = 1,12$ г/см³, в конце разряда аккумулятора.
(Ответ: $\mathcal{E}_{\text{н}} = 2,025$ В; $\mathcal{E}_{\text{к}} = 1,988$ В)

5. Разрядная емкость окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора должна быть равной 1,5 А · ч. Положительная активная масса, из которой изготовлен электрод, содержит 45,6 % никеля в пересчете на металл. Коэффициент использования никеля при разряде равен 60 %. Рассчитайте количество активной массы, которую необходимо заложить в электрод, и напишите основную электродную реакцию.
(Ответ: $m = 6,0$ г)

6. Электродная ламель, внутри которой 7,0 г железной активной массы с содержанием «общего» железа 69,8 %, отдала ёмкость 1,18 А · ч. Рассчитайте коэффициент использования железа и напишите основную электродную реакцию.
(Ответ: $K_{\text{исп}} = 25,35$ %)

7. Железный электрод щелочного аккумулятора содержит 22,8 г активной массы. В её состав входит 69,3 % «общего» железа. Коэффициент использования железа при разряде электрода равен 23 %. Определите разрядную ёмкость электрода.
(Ответ: $Q_{\text{разр}} = 3,5$ А · ч)

8. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора, содержащий 7,2 г чисто кадмиевой (без железа) активной массы с 79,2 % «общего» кадмия, обладает разрядной емкостью 1,70 А·ч. Рассчитайте коэффициент использования кадмия.
(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{Cd}) = 62,6$ %)

9. Отрицательный электрод щелочного аккумулятора изготовлен из Cd-Fe активной массы, содержащей 57,8 % «общего» кадмия и 21,3 % «общего» железа. При таком составе массы коэффициент использования кадмия – 65 %, а железа – 18 %. Определите, какой ёмкостью будет обладать этот электрод, если масса активного вещества в нем составит 10,2 г. Рассчитайте долю каждого компонента активной массы в токообразовании.
(Ответ: $Q_{\text{н}} = 2,2$ А · ч; $\eta(\text{Cd}) = 82,9$ %; $\eta(\text{Fe}) = 17,1$ %)

10. В качестве положительной активной массы для электродов свинцового аккумулятора применена паста следующего состава: 100 кг «свинцового» порошка (состоящего из 60 % PbO и 40 % металлического свинца); 10 л волю и 7,5 л раствора серной кислоты ($\rho = 1,32$ г/см³). Рассчитайте количество пасты, необходимой для изготовления положительных электродов для 100 аккумуляторов, каждый ёмкостью 120 А · ч, если коэффициент использования свинца в активной массе электродов равен 60 %, а потери пасты при изготовлении электродов равны 0,7 %. Определите удельный расход «свинцового» порошка на 1 А·ч емкости аккумуляторов. Напишите основную электродную реакцию.
(Ответ: $m_{\text{AB}} = 1708$ кг на 100 аккумуляторов; $\Delta q_m = 1,108$ г на 1 А · ч)

11. Ограничителем емкости Ag-Zn аккумулятора, обладающего фактической разрядной емкостью 8,0 А · ч, является серебряный электрод. Коэффициент использования серебра при разряде электрода равен 60 % (в расчете на изменение степени окисления, равное двум). Рассчитайте массу серебряного порошка, используемую

для изготовления этого электрода.

(Ответ: $m(\text{Ag}) = 26,8 \text{ г}$)

12. Серебряный электрод Ag-Zn аккумулятора, содержащий 6,27 г металлического серебра, отдал при разряде емкость 1,98 А · ч. Определите коэффициент использования серебра в расчете на получение в качестве продукта электролиза при разряде Ag_2O .

(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{Ag}) = 78,7 \%$)

13. Порошковый цинковый электрод свинцово-цинкового аккумулятора содержит 5,67 г отрицательной активной массы (не подсушенной). Фактическая емкость электрода 2,22 А·ч. Активная масса изготавливалась смешиванием 100 вес. ч. сухой смеси с 20 вес. ч. связующего. Сухая смесь, в свою очередь, приготовлена из 25 % цинковой пыли (содержащей 10 % оксида цинка) и 75 % чистого ZnO. Рассчитайте коэффициент использования цинка в электроде. Напишите основную электродную реакцию.

(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{Zn}) = 56,8 \%$)

14. Сухой Mn-Zn элемент, ограничителем емкости которого является положительный электрод, обладает емкостью 18,5 А · ч. На изготовление одного элемента расходуется положительной активной массы 225 г (без учета потерь). Положительная активная масса готовится смешиванием угле-марганцевой смеси с нашатырем (NH_4Cl) и электролитом. Угле-марганцевая смесь содержит 81,5 % активированного пиролизита (с содержанием 71,2 % MnO_2), 15,2 % графита и 3,3 % сажи. Для получения сухой смеси к 100 г угле-марганцевой смеси добавляется 14 г NH_4Cl , а на каждые 100 г сухой смеси добавляется 27 г электролита, выполняющего роль связующего. Напишите основную токообразующую реакцию на этом электроде и рассчитайте коэффициент использования марганца (IV) оксида.

(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{MnO}_2) = 16,6 \%$)

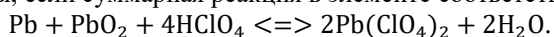
15. В ртутно-цинковом элементе положительная активная масса равна 16,0 г, она состоит из 95 % оксида ртути (II) и 5 % графита. Определите коэффициент использования HgO в расчете на номинальную емкость элемента, равную 2,6 А · ч, если ограничитель емкости элемента – окисно-ртутный электрод. Напишите электродную реакцию.

(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{HgO}) = 69,15 \%$)

16. Фактическая ёмкость медно-окисного элемента составляет около 270 А · ч. На изготовление его положительного электрода (ограничителя ёмкости элемента) используется активная масса, состоящая из 100 вес. ч. оксида меди (II), содержащей 8 % примеси, и 11 вес. ч. связующего. Рассчитайте массу активного вещества, наносимого на электрод при его изготовлении, если коэффициент использования CuO на нормальном режиме разряда равен примерно 97 %. Определите также, каким должен быть в элементе объем электролита – раствора едкого натра плотностью 2,16 г/см³ (или 216 г/л NaOH), если коэффициент использования щелочи равен 70 %. Напишите основную токообразующую реакцию в элементе при его работе.

(Ответ: $m_{\text{AB}} = 498,4 \text{ г}$, $V_{\text{эл}} = 0,374 \text{ л}$)

17. В резервном свинцовом элементе с хлорной кислотой строения $\text{Pb}|\text{HClO}_4|\text{PbO}_2$ на 1 А · ч фактической емкости расходуется около 20 г 50 %-го раствора кислоты HClO_4 . Рассчитайте коэффициент использования хлорной кислоты, если суммарная реакция в элементе соответствует уравнению

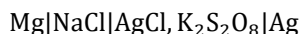


(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{HClO}_4) = 18,7 \%$)

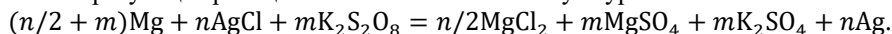
18. Резервная 18-элементная последовательно соединенная батарея $\text{Mg}|\text{NaCl}|\text{CuCl}$ обладает емкостью 1,5 А · ч. Средний коэффициент использования хлорида меди (I) при разряде батареи равен 60 %. Рассчитайте массу CuCl (без учета потерь), необходимую для изготовления положительных электродов батареи, если элементная реакция в ней соответствует при разряде уравнению: $\text{Mg} + 2\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 2\text{Cu}$.

(Ответ: $m(\text{CuCl}) = 9,225 \text{ г}$)

19. В резервном магниевом гальваническом элементе смешанной депolarизации



в качестве положительной активной массы используется смесь из 23 вес. ч. AgCl и 76,7 вес. ч. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (без учета связующего). На батарею из 15 последовательно соединенных элементов израсходовано 232 г смеси AgCl и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Рассчитайте коэффициент использования $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, если фактическая емкость батареи составляет 2,65 А · ч, а коэффициент использования AgCl при разряде равен 98 %. Определите доли AgCl и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в токообразовании. Для справки, суммарная токообразующая реакция в элементе соответствует уравнению:



(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 8 \%$; $\kappa(\text{AgCl}) = 80,3 \%$; $\kappa(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 19,7 \%$)

20. В сухом магниевом элементе в качестве положительного активного вещества использован метадинитробензол (ДНБ) с формулой $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$. С 2 вес. ч. ДНБ смешивалась 1 вес. ч. электропроводной добавки (графит и сажа). На 100 вес. ч. такой смеси добавлялось 3 вес. ч. хромата бария BaCrO_4 . Агломератная масса изготавливалась смешиванием 2 вес. ч. полученной сухой смеси с 3 вес. ч. электролита. Рассчитайте коэффициент использования ДНБ в элементе, если его агломератная масса составляет 47 г, а отданная емкость при разряде 18,0 А · ч. Электрохимическая схема элемента $\text{Mg}|\text{MgBr}_2|\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2|\text{C}$. Полная реакция при разряде элемента: $4\text{Mg} + 2\text{MgBr}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 6\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 2\text{Br}_2$.

(Ответ: $K_{\text{исп}}(\text{ДНБ}) = 62,6 \%$)

Глава VIII. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

8.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В этом разделе изучается тема 27 «ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ЭХП». Усвоив весь курс Основ электрохимического производства со всеми его успехами и перспективами дальнейшего развития, нельзя было не заметить, что ЭХП пока еще остается одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом, поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентных способов обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме. Например, соединения металлов, выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему водоем – почва – растение – животный мир – человек. Так, соединения Cd даже в малых концентрациях оказывают резко выраженное токсическое действие на рыб и другие водные организмы. Очень вредны соединения Cr(VI), которые при концентрации в воде больше 0,01 мг/л оказывают токсическое действие на микрофлору водоемов. Да и многие другие неорганические соединения даже в очень малых концентрациях оказывают вредное воздействие на рыб и их кормовые ресурсы.

Большинство водных организмов более чувствительно к действию токсичных веществ, чем человек и теплокровные животные. Причем, разные виды организмов неодинаково переносят действие неорганических загрязнителей. Так, ЛК₅₀ (летальная концентрация, при которой гибнет 50 % особей) Cd составляет для циклопов 3,8 мг/л, а для дафний – 0,055 мг/л. Икра лососевых рыб более чувствительна чем взрослые особи к действию Cu и Zn. Кумуляция вредных неорганических соединений тканями рыб создает угрозу отравления людей, употребляющих рыбу в пищу. Hg накапливается микроорганизмами, рыбами и их кормовыми ресурсами до высоких концентраций. Например, в тканях рыб обнаружено кадмия в 200 раз больше, чем содержалось в воде, что подтверждено в опытах на молоди окуня, продолжавшихся 6 месяцев, при концентрации Cd в воде 0,0005–0,85 мг/л. Ткани устриц из водоемов аккумулируют катионы Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, Co.

Некоторые химические вещества, поступающие в окружающую среду, в том числе через питьевую воду и в организм человека, помимо токсического действия обладают канцерогенным (способны вызвать злокачественные новообразования), мутагенным (могут вызвать изменения наследственности) и тератогенным действием (способны вызвать уродства у рождающихся детей). Канцерогенное действие на теплокровных животных при поступлении в организм с питьевой водой оказывают As, Se, Zn, Pd, а при поступлении в организм другими путями – Cr, Be, Pb, Hg, Co, Ni, Ag, Pt. Тератогенное действие на животных в экспериментальных условиях оказали Cd, Pb, As, Co, Al, Li. В опытах с радужной форелью описано мутагенное действие сульфида цинка, т. е. изменения в генах, которые могут проявляться не только в том поколении, когда возник новый признак, но и в последующих поколениях. Некоторые неорганические соединения, например, соединения Cr(VI), оказывают на людей аллергенное действие.

В крупных городах и промышленных центрах вредные вещества поступают в водоемы в виде различных соединений и смесей, оказывающих совместное, или т.н. комбинированное действие на организм человека, теплокровных животных, флору и фауну водоемов, на микрофлору очистных сооружений и канализаций. Это может быть:

- 1) синергизм или потенцирование, когда эффект действия больше простого суммирования;
- 2) антагонизм, когда действие нескольких ядов бывает меньше суммированного;
- 3) аддитивное или простое суммирование.

Нередко наблюдаются и отступления от этой схемы. Так, Cd в сочетании с Zn и CN⁻ в воде усиливает их действие, а вот As является антагонистом Se. В опытах с радужной форелью токсичность смеси ZnS и CuS в малых концентрациях была примерно такая же, как и каждого компонента в отдельности, а при высоких концентрациях наблюдался синергизм.

Физико-химические свойства воды – температура, содержание O₂, жесткость, pH – влияют на токсичность многих неорганических веществ. С повышением температуры воды увеличивается обмен веществ водных организмов и они получают больше яда. При увеличении общей жесткости воды с 20 до 260 мг/л по CaCO₃ средние летальные концентрации (ЛК₅₀) различных соединений Cd, Cu, Sn и Pb увеличиваются примерно в 100 раз. Увеличение pH с 6,6 до 8,0, также снижает токсичность многих веществ. Таким образом, в водоемах с малой жесткостью воды ядовитое действие металлов, как правило, больше. Поэтому снижение жесткости водопроводной воды может повысить токсичность содержащихся в ней металлов.

Некоторые неорганические соединения оказывают губительное действие на микроорганизмы очистных сооружений, прекращают или замедляют процессы биологической очистки сточных вод и сбрасывание осадков в метан-тенках. Токсичные металлы в водоемах не подвергаются самоочищению, а наоборот, губительно действуют на флору и фауну и тормозят процессы самоочищения водоемов. Концентрация их в водоемах может уменьшаться

за счет разбавления, осаждения на дно и частичного усвоения флорой и фауной. Количество выпадающих в осадок веществ увеличивается при понижении скорости течения жидкости.

При использовании воды загрязненных водоемов для орошения цветные металлы выносятся на поля и концентрируются в верхнем наиболее плодородном гумус-содержащем слое почвы. **Концентрация металлов в этом слое приводит к снижению азотфиксирующей способности почвы и урожайности сельскохозяйственных культур**, накоплению металлов выше ПДК в кормах и других продуктах.

По прогнозу до конца 2025 года **тяжелые металлы займут одно из первых мест среди опасных факторов в общем загрязнении окружающей среды.**

Остановимся подробнее на оценке экологической опасности электрохимического производства. Как уже было сказано выше, экологическая опасность электрохимического производства определяется главным образом вредным воздействием сточных вод, содержащих компоненты технологических растворов, и на поверхностные водоемы. Наиболее уязвимы водоемы рыбохозяйственного назначения. Для оценки степени воздействия сточных вод на окружающую среду введено понятие «**экологический критерий ЭК**», который определяется как отношение конечной концентрации компонента раствора в сбрасываемой (но очищенной) воде ($C_{\text{кон}}$) к его ПДК в рыбохозяйственных водоемах:

$$\text{ЭК} = \frac{C_{\text{кон}}}{\text{ПДК}}. \quad (8.27.1)$$

Концентрация компонентов в сбрасываемой в водоемы воде $C_{\text{кон}}$ зависит от эффективности работы очистных сооружений, которая определяется **степенью очистки (α)** сточных вод от того или иного компонента раствора и зависит от концентрации компонентов в сточной воде, подаваемой на очистку:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{ст}} - C_{\text{кон}})}{C_{\text{ст}}}, \quad (8.27.2)$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация компонента в сточной воде, подаваемой на очистку, в г/л; $C_{\text{кон}}$ – концентрация компонента в очищенной воде, в г/л.

Концентрация компонента технологического раствора в сточной воде, подаваемой на очистку ($C_{\text{ст}}$), в свою очередь, зависит от **расхода воды (Q , л/ч)** на промывные операции по всему цеху и **скорости уноса технологического раствора (q , л/ч)** деталями из технологической ванны и определяется **кратностью разбавления (q/Q)**:

$$\frac{q}{Q} = \frac{C_{\text{ст}}}{C_{\text{max}}^0} \quad \text{или} \quad C_{\text{ст}} = C_{\text{max}}^0 \cdot \frac{q}{Q}, \quad (8.27.3)$$

где C_{max}^0 – максимальная концентрация компонента в технологическом растворе, г/л. Преобразовав уравнение (8.27.2) и подставив в него выражение (8.27.3), получаем: $C_{\text{кон}} = C_{\text{ст}} \cdot (1 - \alpha) = C_{\text{max}}^0 \cdot (1 - \alpha) \cdot \frac{q}{Q}$. (8.27.4)

$$\text{Объединив полученное выражение с уравнением (8.27.1), получим: } \text{ЭК} = \frac{C_{\text{max}}^0}{\text{ПДК}} \cdot \frac{q}{Q} \cdot (1 - \alpha). \quad (8.27.5)$$

Таким образом, экологический критерий прямо пропорционален концентрации компонента в технологическом растворе, кратности разбавления промывными водами выносимого из ванны раствора и обратно пропорционален степени очистки сточных вод. **Чем выше экологический критерий, тем большую экологическую опасность представляет тот или иной технологический раствор.**

Следует отметить, что **кратность превышения максимальной концентрации компонента в технологическом растворе (C_{max}^0) над его ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов ($\frac{C_{\text{max}}^0}{\text{ПДК}}$)** определяет **степень**

$$\text{экологической опасности (ЭО) компонента раствора: } \text{ЭО} = \frac{C_{\text{max}}^0}{\text{ПДК}}. \quad (8.27.6)$$

ЭО характеризует потенциальную опасность компонентов технологических растворов. Наибольшей экологической опасностью обладают **ионы тяжелых цветных металлов ИТЦМ**: $\frac{C_{\text{max}}^0}{\text{ПДК}}$ от $(20 \div 85) \cdot 10^6$ для Cu до $0,2 \cdot 10^6$ для Mo. Среди кислотных остатков и лигандов **наибольшей ЭО обладают I^- , F^- и CN^-** $(4,3 \div 2,0) \cdot 10^4$, наименьшей – **SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-** $(9 \div 1) \cdot 10^3$, а **NH_4^+** $(2 \cdot 10^5)$ и **$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$** $(1,1 \div 4,3) \cdot 10^4$ занимают **промежуточное положение**. **Экологическую опасность** растворов и электролитов определяют суммированием значений степени экологической опасности каждого компонента в растворе: $\text{ЭО} = \sum [\frac{C_{\text{max}}^0}{\text{ПДК}} \cdot \frac{q}{Q} \cdot (1 - \alpha)]$ (8.27.7)

Полученная зависимость позволяет проводить сравнение технологий нанесения покрытий и очистки сточных вод и выбирать такие растворы, электролиты, способы промывки, а также средства и методы очистки, которые позволяют сократить вредное воздействие электрохимического производства на окружающую среду. Так, например, при сравнении технологии цинкования из цианистого и сернокислотного электролитов при одинаковой концентрации Zn^{2+} в обоих электролитах и системе промывки (q/Q для обеих технологий одинаковы) экологические критерии будут отличаться значениями $\text{ЭО} \cdot (1 - \alpha)$ для CN^- и SO_4^{2-} ионов:

$$\frac{\text{ЭК}(\text{CN}^-)}{\text{ЭК}(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{\text{ЭО}(\text{CN}^-) \cdot (1 - \alpha)}{\text{ЭО}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot (1 - \alpha)} = 1 \div 700, \quad (8.27.8)$$

т. е. из-за практически полной очистки стоков от цианидов (до ПДК) и незначительной степени очистки сточных вод от сульфатов (до 30 %) замена цианистого электролита цинкования на кислотно-сульфатный определяется не столько с точки зрения воздействия на окружающую среду, сколько санитарно-гигиеническими условиями труда при приготовлении и эксплуатации этих электролитов, а также необходимостью организации отдельных систем обезвреживания цианосодержащих сточных вод и другими технико-экономическими моментами. Если же заменять цианистые электролиты на аммиачные, это может вызвать дополнительные трудности при очистке сточных вод, содержащих Cu. Замена же цианистых электролитов серебрения на йодистые и роданидные с точки зрения экологической опасности не имеет смысла.

Другим *примером использования экологического критерия может служить выбор очистного оборудования*, например, для очистки цинкосодержащих сточных вод расходом (Q) 10 м³/ч при осуществлении цинкования в кислотном электролите, содержащем 20 г/л Zn²⁺, со скоростью уноса электролита (q) 0,5 л/ч. Экологический критерий должен быть не более 1, т. е. очистка стоков должна осуществляться до ПДК (см. формулу 8.27.1). В этом случае: $ЭК = \frac{C_{\max}^0}{\text{ПДК}} \cdot \frac{q}{Q} \cdot (1 - \alpha) = \frac{20}{0,01 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{0,5}{10^4} \cdot (1 - \alpha) = 100 \cdot (1 - \alpha) \leq 1$. (8.27.9)

Значит, необходимо применить такое очистное оборудование, у которого степень очистки (α) будет более 0,99 или 99 %, в противном случае понадобится увеличить расход промывной воды, например, при $\alpha = 0,95$ (95 %), до $5 \cdot 10^4$ л/ч или 50 м³/ч.

Как видим, снижение отрицательного воздействия ЭХП на окружающую среду достигается повышением эффективности очистки сточных вод, рационализацией водопотребления, и, в первую очередь, снижением экологической опасности применяемых растворов и электролитов.

Снижение экологической опасности технологических растворов достигается двумя путями:

- заменой токсичных компонентов на менее токсичные,
- снижением концентрации токсичных компонентов.

При этом необходимо учитывать условие выполнения требований по достижению необходимого качества получаемой продукции.

Как уже было отмечено, наибольшей экологической опасностью обладают электролиты для нанесения металлических покрытий, которую определяют основные ионы металлов и некоторые комплексообразователи и добавки. При этом замена основного иона металла возможна лишь в очень ограниченных случаях, т. к. это приводит к изменению качества и свойств покрытия.

В то же время, замена комплексообразователей, блескообразователей и др. добавок не так сильно влияет на качество и свойства покрытий, поэтому здесь возможностей больше. Например, в подавляющем большинстве случаев допустима замена цианистого электролита цинкования на слабокислотные или щелочные цинканные электролиты с выравнивающими и блескообразующими добавками. Применение же этилендиаминовых электролитов (в качестве альтернативы цианистым) не выдерживает критики с точки зрения экологической опасности. Так же как и применение синтанол ДС-10 в процессах обезжиривания вообще не оправдано в виду наличия большого количества его более дешевых и менее опасных заменителей.

Из всего перечня особо опасных для окружающей среды компонентов растворов и электролитов замена на менее токсичные вызывает **наибольшие затруднения для ионов металлов, ионов фтора и цианистых электролитов кадмирования, серебрения и золочения**. В то же время снижение концентрации токсичного компонента прямо пропорционально снижает экологическую опасность электролита.

Следует отметить, что уменьшая вредное воздействие сточных вод ЭХП на природные водоемы, *система очистки стоков, в свою очередь, в той или иной степени приводит к появлению другого фактора, оказывающего вредное воздействие на окружающую среду, – отходов очистных сооружений*.

Поэтому экологический критерий ЭХП следует дополнить **коэффициентами утилизации и надежности захоронения**. В этом случае экологический критерий принимает следующий вид:

$$ЭК = \Sigma \left[\frac{C_{\max}^0}{\text{ПДК}_{\text{водн}}} \cdot \frac{q}{Q} \cdot (1 - \alpha) \right] + \Sigma \left[\frac{C_{\max}^0}{\text{ПДК}_{\text{грунт}}} \cdot \frac{q}{M} \cdot \alpha \cdot (1 - \eta) \cdot (1 - \beta) \right]. \quad (8.27.10)$$

В этом уравнении ПДК_{водн} – предельно допустимая концентрация *i*-го компонента раствора в воде, г/л; ПДК_{грунт} – предельно допустимая (ориентировочно допустимая) концентрация *i*-го компонента раствора в почве, г/кг; М – скорость образования отходов на очистных сооружениях, кг/ч; η – коэффициент утилизации отходов (относительная доля утилизированных отходов к общему объему отходов); β – **коэффициент надежности захоронения отходов**.

Первое слагаемое определяет **экологическую опасность сточных вод**, сбрасываемых после очистных сооружений в городскую канализацию, т. е. экологическую опасность оставшихся в стоках компонентов технологических растворов. **Второе слагаемое** определяет **экологическую опасность шламов, элюатов, кубовых остатков, экстрактов** и т. п., образующихся при очистке стоков, т. е. экологическую опасность выделенных из стоков компонентов технологических растворов, которые не были утилизированы, а были направлены на захоронение.

Из формулы (8.27.10) видно, что даже при 100 % очистке сточных вод ($\alpha = 1$) экологический критерий не равен нулю, т. е. не достигается полная экологическая безопасность ЭХП. В этом случае экологическую опасность ЭХП будет определять **степень эффективности технологий утилизации и захоронения отходов**.

Остановимся на базовых принципиальных схемах очистки промывных и сточных вод ЭХП, а также на перспективах перехода на экологическое электрохимическое производство. Понятно, что **сокращение поступления ЭХП отходов в окружающую среду является важнейшей народнохозяйственной и социальной задачей**. Экологические проблемы ЭХП привлекают к себе пристальное внимание общественности в основном из-за продолжающегося загрязнения окружающей среды **ионами тяжелых металлов (ИТМ)**. По данным Минприроды России в 2020 году общий объем сточных вод составил 28 км³, с которыми в природные водные объекты сброшено 20 тыс. т нефтепродуктов, 8,4 тыс. т хлоридов, 5,7 тыс. т сульфатов, 815 т меди, 585 т хрома, 581 т никеля, 487 т железа, 120 т алюминия, 116 т свинца, 74 т кадмия, 55,7 т общего фосфора, 12,4 т ртути, 7 т олова, 1,2 т висмута, 1,15 т цинка, 1,0 т серебра.

По фазовому состоянию загрязняющих веществ в растворах, все загрязнения делят на 4 группы:

- *взвеси* в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий;
- *коллоиды и ВМС* в виде устойчивых гелей;
- *водные растворы* органических веществ (**ОВ**);
- *водные растворы* неорганических веществ (**НВ**).

Для каждой из групп загрязнений используются свои методы очистки:

- для загрязнителей 1-й группы наиболее эффективны методы гравитации, флотации, адгезии;
- для 2-й группы – коагуляционные методы;
- загрязнения 3-й группы наиболее эффективно извлекаются в процессе адсорбционной очистки;
- загрязнения 4-й группы удаляют переводом ионов в ограниченно растворимые соединения (*реагентный метод* или *обессоливание*).

Если за основу классификации методов избрать превалирующий процесс (или основное устройство) того или иного метода, то все методы очистки можно разбить на 7 групп:

- 1) механические;
- 2) химические;
- 3) коагуляционно-флотационные;
- 4) электрохимические;
- 5) сорбционные;
- 6) мембранные;
- 7) биологические.

Однако ни один из указанных методов самостоятельно не обеспечивает в полной мере выполнение современных требований:

- очистку до норм ПДК, особенно по ИТМ и ИТЦМ;
- возврат 90–95 % воды в оборотный цикл;
- невысокую себестоимость очистки;
- малогабаритность установок для очистки;
- утилизацию ценных компонентов (металлов, кислот, щелочей).

Нереальность достижения экологических норм усугубляется плохим финансовым положением многих предприятий. Одними из путей выхода из этой ситуации являются совершенствование средств и методов очистки стоков и оптимизация организации очистных систем.

При больших объемах производства на локальных системах очистки целесообразно использовать электрохимические и мембранные методы (*электролиз, электродиализ, электрофлотацию*), а общую систему очистки основывать на сочетании нескольких методов: *реагентный и ионообменный; реагентный и электрофлотационный; реагентный и электродиализ*.

При небольшом объеме производства предпочтение следует отдать *химическим и сорбционным методам*.

Электрохимические методы очистки имеют ряд преимуществ перед химическими:

- упрощенная технологическая схема при эксплуатации производственных установок;
- легкая автоматизация их работы;
- меньшие производственные площади, необходимые для размещения очистных сооружений;
- возможность обработки сточных вод без их предварительного разбавления;
- не увеличение солесодержания стоков и уменьшение количества осадков после обработки сточных вод.

Однако **дороговизна оборудования** для небольших очистных сооружений **резко повышает себестоимость ЭХМ** в сравнении с ХМ.

Дадим наиболее общую характеристику **современным методам очистки**.

1. РЕАГЕНТНЫЙ МЕТОД

1.1. Реагентная очистка сточных вод от ИТМ осуществляется путем перевода ИТМ в ограниченно растворимые соединения (гидроксиды, основные карбонаты) *при нейтрализации сточных вод щелочными реагентами* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; NaOH ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; CaO ; CaCO_3 ; Na_2CO_3 ; MgCO_3). В таблице 8.27.1 представлены значения pH осаждения ИТМ и остаточные их концентрации в сточной воде.

Таблица № 8.27.1

Значения pH осаждения ИТМ и остаточная концентрация ИТМ в сточной воде

Форма гидроксида	pH начала осаждения при $\text{C}_0 = 0,01 \text{ M}$.	pH полного осаждения при $\text{C}_{\text{окон}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.	pH начала растворения гидроксида	Остаточная концентрация Mtn^+ , мг/л при $\text{pH} + 8,5 = 9,0$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	7,5	9,4	13,5	0,3–1,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,3	4,1	14,0	0,3–0,5
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,4	8,0	10,5	0,1–0,05
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4,9	6,8	12,0	0,1–0,05
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,7	9,5–10,0	–	0,25–0,75
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0	5,2	7,8	0,1–0,5
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,2	9,7–10,5	–	2,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,5	8,0–10,0	–	0,1–0,15
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8,8	10,4	14,0	1,8–2,0

Так, *при нейтрализации кислотных сточных вод известковым молоком*, содержащим значительные количества известняка, а также *растворами соды*, некоторые ИТМ (Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.) осаждаются в виде основных карбонатов $(CuOH)_2CO_3$, $(ZnOH)_2CO_3$, менее растворимых в воде, чем соответствующие гидроксиды. Поэтому при образовании основных карбонатов осуществляется более полный переход ИТМ в малорастворимую фазу. Кроме того, гидроксокарбонаты осаждаются при более низких значениях pH, чем гидроксиды. Практикой очистки сточных вод установлено также, что при совместном осаждении гидроксидов двух или нескольких металлов при одной и той же величине pH достигаются лучшие результаты, чем при раздельном осаждении каждого из металлов.

Осаждение образующихся в результате реагентной обработки нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках, продолжительность отстаивания не менее 2-х часов. Влажность осадка после отстойника составляет 98–99,5 %, для её снижения проводится затем обезвоживание на центрифугах, или вакуум-фильтрацией, или вакуум-прессованием до влажности 72–60 %.

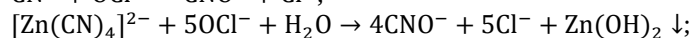
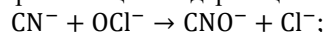
1.2. Реагентная очистка цианосодержащих сточных вод. Технологические сточные воды процессов цинкования, меднения, кадмирования, серебрения содержат высокотоксичные простые и комплексные соединения циана: $NaCN$; KCN ; $CuCN$; $Fe(CN)_2$ – *простые цианиды*; $[Cu(CN)_2]^-$; $[Cu(CN)_3]^{2-}$; $[Cu(CN)_4]^{3-}$; $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[Cd(CN)_4]^{2-}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Ag(CN)_2]^-$ – *комплексные цианиды*. Количество цианидов в сточных водах ЭХП варьируется в широких пределах: при наличии ванн улавливания – 2–30 мг/л, без ванн улавливания – до 150–300 мг/л.

Для обезвреживания цианосодержащих сточных вод используются различные модификации реагентного метода, основанные на *химическом превращении высокотоксичных цианидов в нетоксичные, легко удаляемые продукты: окисление цианидов в щелочной среде до цианатов с последующим гидролизом до карбонатов и аммония*. В качестве **реагентов-окислителей** могут использоваться соединения, содержащие **активный хлор** (*хлорная известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, жидкий хлор*), а также, **озон, перманганат калия, пероксид водорода**. В таблице 8.27.2 указано содержание активной части в реагентах-окислителях.

Таблица 8.27.2

Содержание активной части реагента и условия поставки реагентов-окислителей		
Реагент-окислитель	Содержание активного вещества, %	Условия поставки, емкость
Хлорная известь $CaOCl_2$	32–35	Стальные барабаны емкостью 100 л или 2-хслойные гудронированные пакеты
Гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O$	50–55	Барабаны, полиэтиленовые мешки до 30 кг
Гипохлорит натрия $NaOCl \cdot 5H_2O$	120–190 г/л	Гуммированные цистерны, бочки емкостью до 60 л.
Жидкий хлор Cl_2	99,6	Специальные цистерны, контейнеры емкостью 400,800 и 1000 л
Пероксид водорода H_2O_2	35–40	Стеклянные бутылки емкостью 10–20 л, полиэтиленовые канистры до 70 л
Калия перманганат $KMnO_4$	98–99	Стальные барабаны (брутто не более 60 кг), стальные банки (брутто не более 25 кг).
Хлорная известь $CaOCl_2$	32–35	Стальные барабаны емкостью 100 л или 2-хслойные гудронированные пакеты

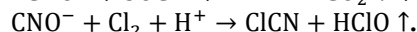
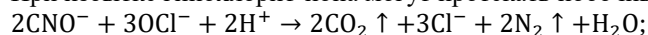
При обработке цианосодержащих стоков *гипохлоритами* протекают следующие реакции окисления:



Реакции окисления простых и комплексных цианидов **активным хлором** протекают *в щелочной среде* при **pH = 10,5 ÷ 12,5**: $CN^- + Cl_2 + OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H^+$.

Оксо-цианат-ионы CNO^- при разбавлении *гидролизуются* при **pH ≤ 6,5**: $CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+$ и раствор **обезвреживается**.

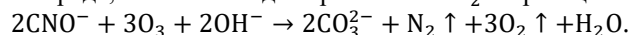
При избытке гипохлорит-иона могут протекать побочные реакции: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$;



Для устранения побочных реакций образования токсичного хлорциана *выделяемую кислоту HClO необходимо нейтрализовывать постоянным добавлением щелочи*.

Продолжительность окисления цианидов активным хлором составляет 5-15 мин, при механическом или гидравлическом перемешивании время обработки сточных вод сокращается до 3-5 мин. Оптимальное значение **pH ≥ 7**, точное поддержание pH не требуется.

Обезвреживание больших объемов цианосодержащих сточных вод с концентрацией менее 100 мг/л можно проводить *методом озонирования*. В слабощелочной среде O_3 быстро реагирует с CN^- , образуя цианаты, которые, в свою очередь, окисляются до карбонатов и N_2 по реакциям: $CN^- + O_3 \rightarrow CNO^- + O_2 \uparrow$;



При окислительной деструкции цианистых комплексов образуются также гидроксиды тяжелых металлов. Реакционная среда имеет $\text{pH} = 9 - 10$. Для полноты и интенсификации реакции, уменьшения расхода озона необходимо непрерывное удаление выпадающих гидроксидов. В присутствии **катализаторов** (солей Cu , Fe , V) эффективность использования озона повышается в 1,5–2 раза. *Основные преимущества этого метода:*

- высокая степень очистки;
- отсутствие промежуточных токсичных соединений;
- возможность повторного использования очищенной воды;
- окисление значительного количества органических соединений, присутствующих в стоках, что почти неосуществимо в других методах. **Недостатками** являются высокая энергоемкость получения озона и громоздкость оборудования.

1.3. Реагентная очистка сточных вод от хрома (VI).

Соединения хрома (VI) – хромовая кислота и её соли – применяются при нанесении хромовых покрытий, при химической обработке (травление, пассивирование), при электрохимической обработке (анодирование), при электрополировании стальных изделий.

Сточные воды, содержащие Cr(VI) , обрабатываются в 2 стадии:

- 1) **восстановление шестивалентного хрома** до трехвалентного;
- 2) **осаждение трехвалентного хрома** в виде гидроксида.

В качестве *реагентов-восстановителей* наибольшее применение получили натриевые соли: сульфит Na_2SO_3 , бисульфит NaHSO_3 , пиросульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, дитионит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Восстановление Cr(VI) до Cr(III) происходит по следующим реакциям:

- а) восстановление сульфитом натрия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;
- б) восстановление бисульфитом натрия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;
- в) восстановление пиросульфитом натрия $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Cr}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$;
- г) восстановление дитионитом натрия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Теоретические дозы реагентов-восстановителей составляют в мг/л мг Cr(VI) : для сульфита 3,63; бисульфита 3,0; пиросульфита 2,88; дитионита – 1,67. Наибольшая скорость реакций восстановления достигается при $\text{pH} = 2 - 2,5$, что обычно требует дополнительного подкисления сточных вод 10-15 %-м раствором H_2SO_4 .

Передозирование восстановителя недопустимо, т. к. перерасход даже на 10 % приводит к образованию комплексных солей трехвалентного хрома и серной кислоты, которые не полностью разрушаются при последующей нейтрализации сточных вод. После окончания реакции восстановления сточные воды подвергаются *нейтрализации* с целью осаждения Cr^{3+} : $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3$.

На **установках непрерывной очистки** *нейтрализацию кислотных вод проводят после предварительного смешивания с другими кислотными и щелочными сточными водами ЭХП.*

Для *нейтрализации* обычно используют **известковое молоко**, в более редких случаях – *соду и едкий натр*. Оптимальная величина pH для осаждения Cr(OH)_3 составляет **8,5–9**, при выходе за эти пределы растворимость гидроксида хрома увеличивается и, как следствие, ухудшается полнота извлечения хрома из сточных вод.

2. **ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД.** На **нерастворимых электродах** коагуляция может происходить в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образованием в растворе веществ (хлора, кислорода), разрушающих сольватные оболочки на поверхности частиц загрязнений. Такой процесс можно использовать для очистки сточных вод **при невысоком содержании коллоидных частиц и низкой устойчивости загрязнений**. Для очистки промышленных сточных вод, содержащих высокоустойчивые загрязнения, проводят **электролиз с использованием растворимых стальных или алюминиевых анодов**. Под действием тока происходит растворение металла анодов, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев, и наступает интенсивная коагуляция.

Для очистки сточных вод от шестивалентного хрома и других металлов при концентрации Cr(VI) до 100 мг/л, концентрации взвешенных веществ до 50 мг/л применяются **электрокоагуляторы со стальными электродами**. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. С уменьшением расстояния между электродами расход энергии на анодное растворение металла уменьшается. Электрокоагуляцию рекомендуется проводить *в нейтральной или слабощелочной среде* при плотности тока не более 10 А/м², расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с.

Электрохимическое коагулирование также применяется для обработки сточных вод, содержащих *эмульгированные частицы масел, жиров и нефтепродуктов*, а также *хроматы и фосфаты*. На рисунке 8.27.1 представлена схема установки электрокоагуляторов с алюминиевыми электродами, применяемой для очистки концентрированных маслосодержащих сточных вод.

Достоинства электрокоагуляции: отсутствие потребности в реагентах; малая чувствительность к изменениям условий процесса очистки; получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. **Недостаток метода** – повышенный расход металла и электроэнергии.

3. **ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ.** В этом процессе очистка сточных вод проходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. **При**

использовании растворимых электродов происходит образование хлопьев коагулянтов и пузырьков газа, что способствует более эффективной флотации.

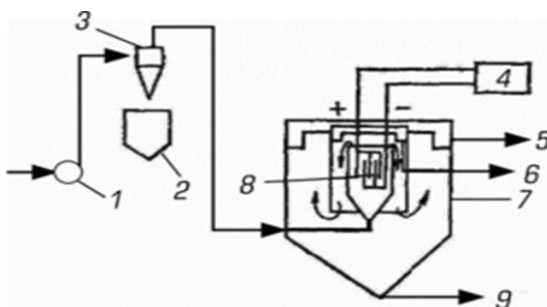


Рис. 8.27.1. Установка электрокоагуляционной очистки сточных вод от нефтепродуктов: 1 – насос; 2 – бункер для осадка; 3 – гидроциклон; 4 – выпрямитель; 5 – выпуск очищенной воды; 6 – уловленные нефтепродукты; 7 – вертикальный отстойник; 8 – электродный блок; 9 – выгрузка осадка

Основную роль при электрофлотации играют пузырьки, образующиеся на катоде. Размер пузырьков водорода значительно меньше, чем при других методах флотации. Диаметр пузырьков меняется в пределах **20...100 мкм**. Мелкие пузырьки водорода обладают большей растворимостью, чем крупные. Из пересыщенных газом растворов сточных вод мельчайшие пузырьки выделяются на поверхности частиц загрязнений, способствуя эффекту флотации. Оптимальные значения плотности тока **200...260 А/м²**, газосодержания – около 0,1%.

Электрофлотация наиболее эффективна при очистке воды от нефтепродуктов, тонкодисперсных коллоидных частиц и растворенных органических соединений. При применении растворимых электродов (обычно железных или алюминиевых) на аноде происходит растворение металла и образование хлопьев гидроксидов. Такие установки называют *электрокоагуляционно-флотационными*. Они могут быть однокамерными и двухкамерными, горизонтального или вертикального типа.

4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ. Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Этот процесс широко *используют для опреснения соленых вод*.

При использовании *электрохимически активных ионообменных мембран* эффективность процесса повышается и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и подвижные ионы. Для обессоливания воды применяют *гомогенные и гетерогенные мембраны*.

Гомогенные мембраны представляют собой порошок ионита, смешанный со связующим веществом. Мембраны должны обладать малым электрическим сопротивлением. Расстояние между мембранами **1...2 мм** оказывает большое влияние на эффективность работы электродиализатора. Расход энергии при очистке воды, содержащей **250 мг/л** примесей, до остаточного содержания солей **5 мг/л** составляет **7 кВт · ч/м³**. С увеличением солесодержания в воде удельный расход энергии возрастает. Электродиализ осуществляется в *многокамерном мембранном аппарате* под действием *постоянного электрического тока* (рис. 8.27.2). Электродиализатор разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими концентрирующие (рассольные) и обессоливающие (дильюатные) камеры.

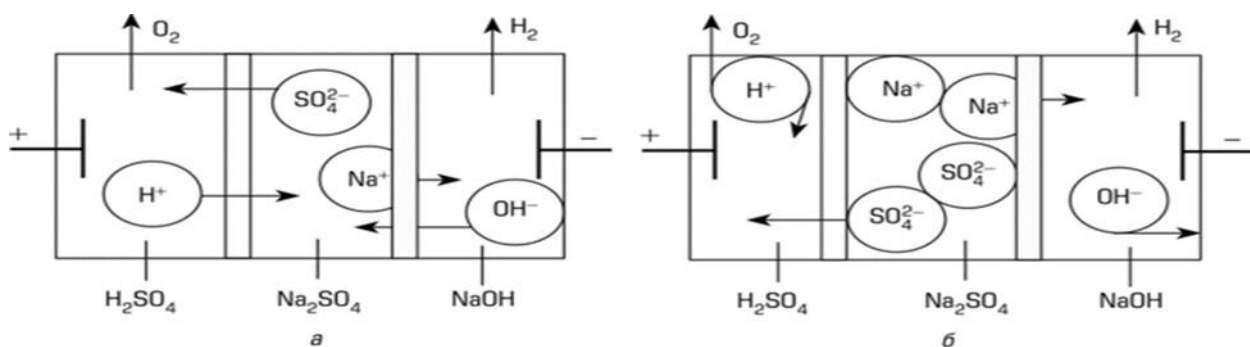


Рис. 8.27.2. Схемы электродиализаторов с пористыми диафрагмами (а) и ионитовыми мембранами (б)

Основным недостатком электродиализа является *концентрационная поляризация*, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ как метод **очистки сточных вод**. Анодное окисление и катодное восстановление составляют основу процесса электролиза, происходящего в электролизере. *Электрохимическую обработку целесообразно применять при очистке концентрированных органических и неорганических загрязнений и небольших расходах сточных вод*. При этом

из воды удаляются **цианиды, роданиды, амины, спирты, альдегиды, нитросоединения, сульфиды, меркаптаны, ИТМ** (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , As^{2+}) и др. В процессах электрохимического окисления вещества, находящиеся в сточной воде, полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 и **воды** или образуют простые и нетоксичные вещества, которые можно удалить другими методами. При электрохимическом восстановлении на катоде могут быть рекуперированы металлы.

В качестве **анодов** используют различные электролитически нерастворимые материалы: **графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносятся на титановую основу**. В качестве **катодов** обычно применяют **легированную сталь, сплавы вольфрама с железом или никелем, цинк, свинец**. Кроме основных процессов анодного окисления и катодного восстановления, одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез, электрокоагуляция. Чтобы предотвратить смешение продуктов электролиза, особенно газов, которые могут образовывать взрывоопасные смеси (водорода и кислорода), применяют **керамические, полиэтиленовые, асбестовые и стеклянные диафрагмы**, разделяющие катодное и анодное пространство.

Процесс **анодного окисления** осуществляется в электролитических ваннах, разделенных на несколько отсеков, в которых обрабатываемые воды перемешиваются сжатым воздухом. При электролизе щелочных вод, содержащих цианиды, на аноде происходит окисление цианид-ионов с образованием цианат-ионов и дальнейшим их электрохимическим окислением до конечных продуктов:

$$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O};$$
$$\text{CNO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}; \quad \text{или} \quad \text{CNO}^- + 4\text{OH}^- - 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

В целях повышения электропроводности сточных вод, снижения расхода электроэнергии и интенсификации процесса окисления в сточные воды добавляют минеральные соли.

Катодное восстановление металлов происходит по схеме: $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$. При этом металлы осаждаются на катоде и **могут быть рекуперированы**. Реакция восстановления хрома (VI), например, протекает по схеме: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr} + 21\text{H}_2\text{O}$.

Частицы металла отрываются от катода под действием сил тяжести и оседают в нижнюю часть аппарата. На процесс электролиза влияет анодная плотность тока, межэлектродное пространство (3 см для анодного окисления), скорость движения воды, pH, конструкция электродов. Различают *плоские и объемные электроды*. Последние имеют преимущество при проведении процессов извлечения металлов из сильно разбавленных по ионам металла растворов. **Объемные электроды бывают пластинчатыми, объемно-пористыми и псевдо-сжиженными**. В электродах первых двух типов раствор проходит через каналы электродов из блока пластин или камеры, заполненной электропроводным материалом. Электроды третьего типа представляют собой подвижные слои электропроводного дисперсного материала (графита, металла), контактирующие с расположенными в объеме слоя токо-сборниками.

Эффект очистки всеми рассмотренными методами (1–5) составляет 80–100 %. Локальные установки по электрохимическому окислению и восстановлению применяются на предприятиях машиностроительной, приборостроительной, химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности.

Регенерация работоспособности отработанных электролитов.

Обезвреживание отработанных растворов при их сбросе в очистные сооружения может применяться лишь как временная мера или вынужденное решение при отсутствии других возможностей, и эти технологии не соответствуют современному уровню ЭХП.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭХП требуют не борьбы с отходами производства, а *создания мало- и безотходных производств*, включающих регенерацию отработанных растворов и электролитов и утилизацию их ценных компонентов. Известно, что регламенты ЭХП предполагают определенную периодичность замены электролитов на всех циклах производства. Так, щелочные электролиты обезжиривания и травления Al, кислотные электролиты травления Fe, Cu, пассивирования Zn, Cd составляют от **5 до 20 суток**, наименьшей периодичностью смены характеризуются электролиты гальваноосаждения Cr, Ni, Zn и др. Me покрытий. При условии соблюдения высокого уровня технологической дисциплины, а также специальных приемов очистки и корректировки электролиты сохраняют работоспособность **от года до 5 лет**.

Способы обработки **вышедших из строя концентрированных электролитов ЭХП** включают в себя методы: а) регенерации; б) утилизации; в) нейтрализации (обезвреживания).

Методы регенерации восстанавливают работоспособность растворов и электролитов за счет удаления из них примесей. Такие методы наиболее предпочтительны, т. к. позволяют неоднократно использовать вещества после очередной регенерации. При непрерывной регенерации рабочий раствор циркулирует в системе «основной процесс-регенерируемый процесс», что обеспечивает значительное увеличение срока службы оборудования, экономии химикатов, затраты на обезвреживание стоков.

Методы утилизации применяются для целей:

- использования отработанных растворов на том же производстве для других технологических нужд (рекуперация);
- переработки отработанных растворов для получения «смежных» продуктов (например, из осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ получить цеолит);
- выделение из отработанного раствора отдельных компонентов (цветных Me, кислот, и т. п.) и использование их на других производствах.

Обезвреживание (нейтрализация) может применяться для получения ограниченно растворимых осадков с последующим их обезвреживанием. В последующем эти твердые отходы можно утилизировать путем производства глазурей, эмалей, стекла, битума и т. п. При этом предотвращается выброс вредных веществ в окружающую среду.

В таблице 8.27.3 приведены методы обработки жидких растворов отработанных электролитов, **не пригодных для дальнейшего использования.**

Таблица 8.27.3

Классификация методов обработки жидких отходов ЭХП

Методы обработки		Технологические процессы обработки
<i>Реагентно-химические</i>		Нейтрализация Кристаллизационное осаждение Окислительно-восстановительная обработка Каталитические процессы
<i>Физико-химические</i>	<i>Электрохимические</i>	Электролиз Селективная электрохимическая проработка Диафрагменный электролиз Электролиз на сетчатых и пористых электродах Электрофлотация
	<i>Сорбционные</i>	Ионный обмен Адсорбция Ионообменная жидкостная экстракция Сорбция импрегнированными сорбентами
<i>Физико-механические</i>	<i>Мембранные</i>	Ультрафильтрация Обратный осмос (гиперфильтрация)
	<i>Термическая дистилляция</i>	Дозированное выпаривание
<i>Механические</i>		Отстаивание Микро- и макрофильтрация Центрифугирование

Перспективы создания экологически безопасного электрохимического производства.

Современные тенденции роста народонаселения и ускорения индустриализации ведут к тому, что **отходы и загрязняющие вещества образуются быстрее, чем Земля может их переработать и усвоить, а природные ресурсы потребляются более быстрыми темпами, чем воспроизводятся.**

В таких условиях достижение устойчивого развития жизни на планете Земля возможно лишь путем **переориентации процессов производства товаров и услуг на новые модели**, способствующие снижению нагрузки на окружающую среду и повышению эффективности промышленного производства. Нужны экологические технологии, обеспечивающие создание чистых и безопасных для окружающей среды производств, предотвращающих загрязнение природы и обеспечивающих более эффективное использование сырья.

Все эти обстоятельства и привели к созданию **ЮНЕП** (Программа ООН по окружающей среде, 1972 г) и принятию Декларации 1990 г о формировании условий по **реализации программы экологически чистого производства**. К этой программе подключились 197 государств мира, за 35 лет принято свыше 15 международных соглашений о координации законодательной базы стран в области защиты и охраны окружающей среды, в том числе путем перехода на экологически чистое производство.

Экологичная технология – это предупредительная стратегия, призванная **не допускать появления загрязняющих веществ уже на самом этапе производства и экономно использовать сырьевые материалы, включая энергию и воду**. Существует коренное различие между этой стратегией и традиционными формами охраны окружающей среды, часто называемыми «борьба с загрязнением» или «удаление отходов». Она предполагает **принятие превентивных мер в самой системе производства**, тогда как традиционная борьба с загрязнением подразумевает **нейтрализацию или удаление загрязняющих веществ, когда они уже произведены** или, хуже того, попали в окружающую среду.

Экологически безопасное производство при минимальном объеме отходов и предотвращении загрязнения – единственный путь к преодолению антагонистического противоречия между такими процессами, как **защита окружающей среды и экономическое развитие государств**.

Усилия по снижению экологической опасности ЭХП должны быть в первую очередь направлены **на проведение** (в технически обоснованных случаях) следующих **мероприятий, снижающих объем и токсичность образующихся отходов.**

1. Замена токсичных растворов и электролитов менее токсичными:

- цианистых на бесцианистые;
- кадмирования на цинкование с дополнительной обработкой или на нанесение покрытий сплавами;
- электролитов хромирования на основе Cr(VI) на электролиты на основе Cr(III), а также на электролиты на основе сплавов, не содержащих в своем составе хром;
- пассивирующих растворов на основе Cr(VI) на растворы на основе Cr(III);

– добавки хромсодержащих компонентов на другие добавки в процессах электрохимического и химического полирования;

- меднения на никелирование стальных деталей в качестве первого слоя;
- высококонцентрированных растворов и электролитов на менее концентрированные.

2. Продление сроков службы растворов и электролитов:

– внедрение средств и методов очистки технологических растворов от загрязняющих веществ;

– организации схем рекуперации, т. е. повторного использования отработанных технологических жидкостей в ЭХП;

– внедрения средств контроля технических параметров гальванообработки и анализа составов растворов и электролитов;

- повышения культуры производства.

3. Сокращение расходов воды на промывочные операции:

– замены прямотока на противоток;

– замена количества ступеней (каскадов) промывок;

– изменения последовательности операций промывок;

– вторичного использования промывной воды для промывки после предыдущих и/или менее ответственных операций с помощью обвязки трубопроводами с эрлифтами, сифонами и т. п.;

– организации периодически непроточного режима работы промывных ванн;

– сокращения величины уноса технологических растворов с поверхностью деталей;

– использования охлаждающей воды (в отсутствии оборотной системы).

4. Улучшение условий для последующей очистки сточных вод путем:

– рационализации водопотребления с целью адаптации ЭХП и очистных систем;

– унификации растворов и электролитов, в т. ч. их ионного состава;

– замены компонентов, мешающих или не подвергающихся очистке (например, высокоэффективные лиганды мешают реагентной очистке от ИТМ, биологически жесткие ПАВы плохо разлагаются на станциях биологической очистки, высокое содержание хлоридов приводит к разрушению анодных материалов и образованию токсичных продуктов при электрохимических методах очистки).

Во вторую очередь необходимы работы по направлениям, связанным с переработкой отходов.

5. Организация систем локальной обработки промывных вод на основе средств и методов:

– концентрирования компонентов технологических растворов;

– выделения ИТМ и ценных компонентов в виде, пригодном для возврата в технологический процесс, в т. ч. воды для организации водооборота;

– выделения тяжелых цветных металлов и других компонентов в виде, пригодном для утилизации в других процессах производств.

6. Организация систем очистки сточных вод, в первую очередь с использованием таких средств и методов, которые образуют отходы, годные либо для утилизации, либо для выделения из них ценных компонентов.

7. Внедрение средств и методов переработки нерегенерируемых отработанных технологических растворов и твердых отходов (шламов) с выделением ценных компонентов в виде, пригодном для утилизации, и/или образованием нетоксичных продуктов, годных для захоронения.

8. Внедрение средств и методов контроля технологических параметров обработки отходов, а также контроля за предельно допустимыми величинами сбросов и выбросов.

Вместе с тем, события последних двух десятилетий убеждают нас в том, что реальный переход на экологически чистое не только электрохимические, но и любое другое производство, не будет осуществлен в течение ближайших 50–100 лет. Остается лишь воплощать в жизнь новые технологии по очистке природных экосистем от антропогенного воздействия на них.

8.2. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ VIII

Тест № 10

к теме 27: «Воздействие электрохимического производства на окружающую среду. Утилизация отходов ЭХП».

Трудоемкость теста 5 баллов

Выбрать правильный ответ.

1. К основным принципам экологической безопасности электрохимического производства относятся
 - а) сохранение естественных экосистем;
 - б) презумпция опасности электрохимического производства;
 - в) соблюдение прав человека на благоприятную окружающую среду;
 - г) защита оборудования, зданий, сооружений.
2. Фактором прямого воздействия производства на здоровье и жизнь человека является ...
 - а) применение несовершенных технологий;
 - б) процесс производства непосредственно на рабочем месте;
 - в) проживание в неблагоприятной окружающей среде;
 - г) использование готовой продукции.
3. Отходы производства в зависимости от степени их воздействия на окружающую среду делятся на следующие классы опасности:
 - а) I класс – высокоопасные отходы; II класс – опасные отходы; III класс – умеренно опасные отходы; IV класс – малоопасные отходы; V класс – практически неопасные отходы;
 - б) I класс – чрезвычайно опасные отходы; II класс – высокоопасные отходы; III класс – умеренно опасные отходы; IV класс – опасные отходы; V класс – малоопасные отходы;
 - в) I класс – чрезвычайно опасные отходы; II класс – высокоопасные отходы; III класс – умеренно опасные отходы; IV класс – малоопасные отходы; V класс – практически неопасные отходы;
 - г) I класс – чрезвычайно опасные отходы; II класс – сильноопасные отходы; III класс – умеренно опасные отходы; IV класс – неопасные отходы; V класс – отходы, годные к повторному употреблению.
4. Сброс концентрированных щелочных стоков в магистральную сеть канализации без предварительной очистки или другой обработки допускается при условии ...
 - а) когда магистральная сеть является специальной щелочной канализацией;
 - б) при применении флотаторов с косвенной флотацией;
 - в) при наличии станции биологической очистки;
 - г) не допускается ни при каких условиях.
5. Временное отключение источника энергоснабжения гальванической ванны не должно приводить к таким последствиям ...
 - а) невыполнению уже выданной команды на остановку;
 - б) падению и выбрасыванию подвижных частей технического устройства и закрепленных на нем деталей, заготовок, инструмента;
 - в) снижению эффективности защитных устройств;
 - г) самопроизвольному пуску электролизера при восстановлении энергоснабжения;
 - д) верны все утверждения.
6. Материальный баланс для действующего электрохимического производства составляется на основе следующих данных ...
 - а) технологического проекта;
 - б) технологического проекта с учетом внесенных в проект изменений, включения или исключения дополнительных операций или стадий;
 - в) достигнутых показателей производства в последний год перед составлением технологического регламента;
 - г) фактического производства и технологического регламента.
7. Безотходная технология – это такой способ электрохимического производства, при котором ...
 - а) отходы являются сырьем для других производств;
 - б) наиболее рационально и комплексно используется сырье и энергия в цикле сырьевые ресурсы – производство – потребление – вторичные ресурсы;
 - в) отходов нет;
 - г) количество отходов минимизировано.
8. Под малоотходным понимается такой способ электрохимического производства, при котором ...
 - а) вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня допустимого санитарно-гигиеническими нормативами;
 - б) часть сырья и материалов переходит в отходы и направляется на длительное хранение или захоронение;
 - в) отходов нет;
 - г) отходы малоопасные.

9. Чистое электрохимическое производство – это такое производство, при котором ...
- а) рационально используется сырье и энергия;
 - б) исключается использование токсичного сырья и материалов;
 - в) оказывается минимальное воздействие на окружающую среду в течение всего жизненного цикла продукта от добычи сырья до утилизации после его использования;
 - г) все варианты ответов являются верными.
10. К недостаткам электрохимических производств относится ...
- а) высокий расход электрической энергии;
 - б) продукты получаются низкой степени чистоты;
 - в) скорости процессов чрезвычайно низкие;
 - г) затраты сырья и материалов превышают объем полученного продукта.
11. Электродвижущая сила гальванического элемента равна ...
- а) $\mathcal{E} = \varphi_k + \varphi_a - IR$;
 - б) $\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a - IR$;
 - в) $\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a + IR$;
 - г) $\mathcal{E} = \varphi_k + \varphi_a + IR$.
12. Метод, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе и после введения известного объема стандартного раствора, называется ...
- а) метод градуирования электрода;
 - б) метод градуировочного графика;
 - в) метод стандартов;
 - г) метод добавок.
13. Если в каждой из окислительно-восстановительных пар переносится одинаковое число электронов, то реакцию называют ...
- а) сопоставимой;
 - б) соразмерной;
 - в) эквивалентной;
 - г) комплиментарной.
14. Масса вещества, выделившегося на электроде в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, называется ...
- а) массовым эквивалентом;
 - б) электрохимической единицей;
 - в) электрохимическим эквивалентом;
 - г) эквивалентом массы.
15. Электрохимическая ячейка, в которой при замыкании цепи со 100 %-м выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии, называется ...
- а) кондуктометр;
 - б) кулонометр;
 - в) гальванометр;
 - г) потенциостат.
16. Коренное отличие стратегии экологически безопасного производства от традиционной стратегии охраны окружающей среды заключается в том, что ...
- а) первая предполагает принятие превентивных мер по недопущению появления загрязняющих веществ на самом этапе производства, а вторая – подразумевает нейтрализацию или удаление загрязнителей, когда они уже произведены и попали в окружающую среду;
 - б) первая предполагает экономное использование сырьевых ресурсов, а вторая – только борьбу с загрязнениями или удаление отходов производства;
 - в) первая нацелена на преодоление антагонистического противоречия между развитием производства и защитой окружающей среды, а вторая вообще не ставит такой задачи;
 - г) первая продвигает вперед новейшие технологии безвредного производства, а вторая нацелена лишь на усовершенствование действующих.
17. Снижение экологической опасности ЭХП обеспечивается путем ...
- а) замены токсичных электролитов и растворов менее токсичными;
 - б) продления сроков службы рабочих электролитов и растворов;
 - в) сокращения расходов воды на промывочные операции;
 - г) улучшения условий для последующей очистки сточных вод;
 - д) совершенствования технологий переработки отходов производства.
18. Технологии обработки вышедших из строя концентрированных электролитов ЭХП включают методы:...
- а) отстаивания, осаждения, разведения, смешения с другими электролитами;
 - б) регенерации, утилизации, нейтрализации, обезвреживания;
 - в) очистки от примесей, фильтрования, декантации;
 - г) реагентно-химические, физико-химические, физико-механические, механические.

- 19.** К современным методам очистки сточных вод ЭХП относятся:
- а) выделение из отработанных отходов ценных компонентов, сохранение работоспособности электролитов и растворов;
 - б) рекуперация, переработка отходов для их дальнейшего использования;
 - в) электрофлотация, электрокоагуляция, электродиализ, электрохимическое окисление и восстановление;
 - г) регенерация работоспособности отработанных электролитов, обезвреживание отработанных растворов, их нейтрализация.
- 20.** Экологический критерий (ЭК) безопасности электрохимического производства представляет собой ...
- а) коэффициент оценки экологической опасности ЭХП, определяемый как отношение конечной концентрации компонентов раствора в сбрасываемой очищенной воде к их ПДК;
 - б) степень очистки сточных вод от того или иного компонента раствора, определяемая как отношение концентрации компонента в сточной воде после очистки к ее концентрации до попадания в очистные сооружения;
 - в) кратность разбавления сточной воды, определяемая как расход воды на промывные операции по отношению к скорости уноса технологического раствора деталями из электролитической ванны;
 - г) степень экологической опасности рабочих растворов, определяемая как кратность превышения максимальной концентрации опасного компонента в сточной воде к его ПДК.

8.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ОБУЧАЮЩИЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ С АЛГОРИТМОМ ИХ РЕШЕНИЯ

А) Методические указания к решению химических задач

по теме 27: «Воздействие электрохимического производства на окружающую среду. Утилизация отходов ЭХП».

Народонаселение планеты Земля неуклонно растет, ускоряется индустриализация производства, а это приводит к ситуации, когда отходы жизни и загрязняющие вещества образуются быстрее, чем сама планета в состоянии их переработать и усвоить. Более того, природные ресурсы потребляются темпами, значительно превосходящими их воспроизводство. В таких условиях достижение устойчивого развития экосистемы возможно лишь путем *переориентации процессов производства товаров и услуг на новые модели*, способствующие *снижению нагрузки на окружающую среду*, повышению эффективности промышленного производства. Нужны экологические технологии, обеспечивающие создание чистых и безопасных для окружающей среды производств, предотвращающих загрязнение природы и обеспечивающих более эффективное использование сырья.

Для обеспечения экологически безопасного электрохимического производства необходимо, в первую очередь, заменять токсичные сырьевые ресурсы и технологии менее токсичными; продлевать сроки службы электролитов и материалов, создавать условия их рекуперации; сокращать расходы природной воды на производственные операции, обеспечивать высокую степень очистки сточных вод *с использованием таких средств и методов, которые образуют отходы, годные либо для утилизации, либо для выделения из них ценных компонентов*.

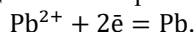
Среди первоочередных мер безопасного производства особого внимания требует внедрение средств и методов контроля технологических параметров предельно допустимых величин сбросов и выбросов отходов, загрязняющих окружающую среду.

Для характеристики степени токсичности веществ введено понятие **ПДК – предельно допустимых концентраций** химических соединений, простых веществ в продуктах производства, твердых, жидких и газообразных отходах, которые при ежедневном воздействии на организм человека и животных в течение длительного времени не вызывают каких-либо патологических отклонений, а также не нарушают биологического оптимума для экосистемы. Для санитарной оценки окружающей среды используются несколько видов ПДК – ПДВ (предельно допустимые выбросы из промышленных источников в атмосферу); ОДУ (ориентировочные допустимые уровни загрязнения природных вод сточными водами); ОБУВ (ориентировочные безопасные уровни воздействия вредных веществ в денатурированных водах); ПДК твердых отходов в рабочей зоне; ДОК (допустимые остаточные количества вредных веществ в почве) и др. В приложении приведена таблица некоторых показателей ПДК электрохимического производства. В данном разделе будут представлены качественные и количественные задачи по некоторым экологическим способам защиты окружающей среды от опасного воздействия электрохимических технологий.

Б) Обучающие примеры качественных и расчетных задач с алгоритмом их решения

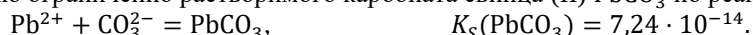
1. В сточной воде имеются ионы свинца (II) и цианида CN^- . Предложите способы очистки воды для снижения содержания вредных компонентов или их полного удаления из сточной воды.

Решение. Эффективным электрохимическим способом полного удаления катиона Pb^{2+} является его электроосаждение на металлических электродах с высокоразвитой поверхностью по реакции:



Можно также использовать реакцию ионного обмена на катионите с водородным наполнителем, однако удаление катиона свинца в этом случае будет неполным: $2\text{R}^{\text{n-}} \cdot \text{nH}^+ + \text{nPb}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}_2^{\text{n-}} \cdot \text{nPb}^{2+} + 2\text{nH}^+$.

Третий способ очистки сточной воды от канцерогенных ионов свинца (II) – его химическое осаждение в виде ограниченно растворимой соли, но при поиске аниона – осадителя следует использовать таблицу значений коэффициентов растворимости солей свинца (см. Приложение) и экологическую безопасность для воды вводимой соли – осадителя. Например, в сточную воду можно ввести кальцинированную соду – карбонат натрия, что приведет к образованию ограниченно растворимого карбоната свинца (II) PbCO_3 по реакции:



Цианид-ионы CN^- можно частично (до значений ПДК) удалить на анионитах с гидроксильными анионами по реакции: $\text{R}^{\text{n+}} \cdot \text{nOH}^- + \text{nCN}^- \rightleftharpoons \text{R}^{\text{n+}} \cdot \text{nCN}^- + \text{nOH}^-$.

Можно также использовать метод химического окисления, например, хлорированной водой, содержащей гипохлорит-анион: $2\text{CN}^- + 5\text{OCl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 5\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$. В этом случае окисление может оказаться полным, а продукты окисления не засоряют воду.

И, наконец, электрохимическое окисление как наиболее эффективное с полным удалением вредных веществ, на инертном (угольном) аноде по реакции: $2\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}^+$.

Ответ: наиболее эффективным способом очистки сточной воды является электрохимический, обеспечивающий одновременную очистку от вредных катионов и анионов: электроосаждение катионов свинца на стальном катоде с развитой поверхностью, и окисление цианид-ионов на угольном аноде.

2. Ионы кадмия (II) удаляют из сточных вод методом электроосаждения. Рассчитайте количество электричества, необходимое для удаления из 100 л сточной воды ионов Cd^{2+} с концентрацией 0,01 г/л, при выходе по току Cd 60 %.

Решение. Рассчитаем массу катионов кадмия в 100 л сточной воды: $m(\text{Cd}^{2+}) = C_m(\text{Cd}^{2+}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$;
 $m(\text{Cd}^{2+}) = 0,01 \cdot 100 = 1,0 \text{ (г)}$.

Теперь рассчитаем электрохимический эквивалент кадмия для реакции $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$: $\varepsilon(\text{Cd}) = \frac{M(\text{Cd})}{n_e \cdot F}$, и
 $\varepsilon(\text{Cd}) = \frac{112,4}{2 \cdot 26,8} = 2,097 \left(\frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{ч}}\right)$.

Тогда количество электричества, необходимого для осаждения 1,0 г катионов кадмия будет равно

$$Q = \frac{m(\text{Cd}^{2+})}{\varepsilon(\text{Cd}) \cdot B_T(\text{Cd})} \quad \text{или} \quad Q = \frac{1,0}{2,097 \cdot 0,6} = 0,795 \text{ (А} \cdot \text{ч)}.$$

Ответ: Для удаления 1,0 г катионов кадмия из 100 л сточной воды потребуется 0,795 А · ч электричества.

3. В сточной воде содержатся ионы бериллия с концентрацией 0,003 моль/л. Рассчитайте, во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, чтобы её можно было слить непосредственно в водоём.

Решение. Содержание вредных примесей в воде, сливаемой непосредственно в водоём, не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК), которая для Be^{2+} составляет 0,0002 мг/л (см. Приложение). Поскольку молярная концентрация ионов бериллия равна 0,003 моль/л, то в пересчете на массу она будет равна $C_m(\text{Be}^{2+}) = C_\mu(\text{Be}^{2+}) \cdot M(\text{Be}^{2+})$ и $C_m(\text{Be}^{2+}) = 0,003 \cdot 9 = 0,027 \text{ (г/л)} = 27 \text{ (мг/л)}$.

Для достижения ПДК воду необходимо разбавить в $C_m/\text{ПДК}$ раз или в $27/0,0002 = 135000$ раз. Для очистных сооружений такое действие практически неосуществимо.

Ответ: сточную воду необходимо разбавить в 135000 раз, что технически невозможно, поэтому Be^{2+} необходимо удалить электрохимическим способом до сливания сточной воды в водоём.

4. В промывной воде гальванического производства содержатся соли теллура в количестве (в пересчете на Te^{2+}) 0,01 г/л. Рассчитайте массу ионов натрия, которые должны перейти в раствор из Na-катионита, чтобы по реакции ионного обмена удалить из 200 л промывной воды все ионы теллура.

Решение. Ионный обмен на Na-катионите протекает по схеме: $\text{Na}_2 - \text{R} + \text{Te}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{Te} - \text{R}$. причем, согласно закону эквивалентов, обмен катионами происходит в эквивалентных количествах, т. е.

$$n_3(\text{Te}^{2+}) = n_3(\text{Na}^+).$$

Молярная масса эквивалентов теллура равна $M_3(\text{Te}) = M(\text{Te})/z(\text{Te})$, $M_3(\text{Te}) = 127,6/2 = 63,8 \text{ (г/моль)}$. Тогда молярная концентрация эквивалентов теллура в промывной воде равна $C_N(\text{Te}^{2+}) = \frac{C_m(\text{Te}^{2+})}{M_3(\text{Te}^{2+})}$ и

$$C_N(\text{Te}^{2+}) = \frac{0,01}{63,8} = 0,000157 \text{ (моль – экв/л)}.$$

Общее количество вещества эквивалентов теллура (II) в 200 л воды составляет $n_3(\text{Te}^{2+}) = C_N(\text{Te}^{2+}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$, или
 $n_3(\text{Te}^{2+}) = 0,000157 \cdot 200 = 0,0314 \text{ (моль – экв)}$.

При ионном обмене $n_3(\text{Na}^+) = n_3(\text{Te}^{2+}) = 0,0314 \text{ моль – экв}$. Тогда масса ионов натрия, перешедших в раствор, составит $m(\text{Na}^+) = n_3(\text{Na}^+) \cdot M_3(\text{Na}^+)$, или $m(\text{Na}^+) = 0,0314 \cdot 23 = 0,722 \text{ (г)} = 722 \text{ (мг)}$.

Ответ: при очистке 200 л промывной воды от вредных катионов Te^{2+} по методу ионного обмена в раствор перейдут 722 мг катионов Na^+

5. В 1000 л сточной воды содержится пероксид водорода с концентрацией 0,34 г/л. Предложите способ очистки сточной воды от этого окислителя и рассчитайте количество реагентов, необходимое для полного удаления H_2O_2 .

Решение. Самый эффективный способ удаления пероксида водорода – это его восстановление газообразным водородом по реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Выясним, является ли эта реакция самопроизвольной при стандартных условиях, воспользовавшись законом Гесса: $\Delta G_{298}^0(\text{х.р.}) = 2\Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_2)$. Используя справочные данные термодинамических величин продукта и реагента (см. Приложение), получим:

$$\Delta G_{298}^0(\text{х.р.}) = 2 \cdot (-237,2) - (-120,4) = -354 \text{ (кДж/моль)}.$$

Поскольку $\Delta G_{298}^0(\text{х.р.}) < 0$, то реакция протекает самопроизвольно и может быть применена для очистки сточной воды от пероксида водорода. Молярная концентрация вредного вещества равна $C_\mu(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{H}_2\text{O}_2)}$ и

$C_\mu(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,34}{34} = 0,01 \text{ (моль/л)}$. Тогда количество вещества H_2O_2 в 1000 л сточной воды равно

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = C_\mu(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) \text{ и } n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \cdot 1000 = 10 \text{ (моль)}.$$

Согласно приведенному выше уравнению реакции восстановления H_2O_2 , количество вещества водорода также будет равно 10 моль. Тогда необходимый объем газообразного водорода при стандартных условиях будет равен $V^0(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m(\text{H}_2)$ или $V^0(\text{H}_2) = 10 \cdot 22,7 = 227 \text{ (л)}$.

Ответ: для полного удаления пероксида водорода из 1000 л сточной воды потребуется 227 л газообразного водорода.

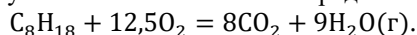
6. Определите, на сколько снизится объем (при н. у.) выбрасываемого с выхлопными газами углекислого газа CO_2 на расстоянии 120 км при движении со скоростью 60 км/ч, если заменить автомобиль

мощностью 40 кВт, работающий на бензине (условный состав C_8H_{18}) с КПД 20 %, на электромобиль на топливных элементах, работающий на том же топливе, но с КПД 40 %.

Решение. Расстояние в 120 км оба автомобиля пройдут за время (τ), равное 2 ч (120 км/60 км/ч). При мощности (N) двигателя 40 кВт теоретическая потребность в энергии (W) составит $W = N \cdot \tau$ или

$$W = 40 \cdot 2 = 80 \text{ (кВт}\cdot\text{ч)} = 80 \cdot 3600 = 288000 \text{ (кДж)}.$$

Реакцию горения бензина условного состава можно представить уравнением:



Тепловой эффект этой реакции $\Delta H(x.p.)$ рассчитаем по закону Гесса, используя значения энтальпий продуктов и реагентов из справочных термодинамических таблиц (см. Приложение):

$$\Delta H^0(x.p.) = 8\Delta H^0(CO_2) + 9\Delta H^0(H_2O_r) - \Delta H^0(C_8H_{18});$$

$$\Delta H^0(x.p.) = 8 \cdot (-393,51) + 9 \cdot (-291,85) - (-250,0) = 5525 \text{ (кДж/моль)}.$$

Определим теперь мольный расход топлива обоими автомобилями, учитывая их КПД (η), по уравнению:

$$n = \frac{W}{\Delta H^0(x.p.) \cdot \eta}, \text{ и получим: } n_{(A)} = \frac{288000}{5525 \cdot 0,2} = 260,63 \text{ (моль)}; n_{(Э)} = \frac{288000}{5525 \cdot 0,4} = 130,32 \text{ (моль)}.$$

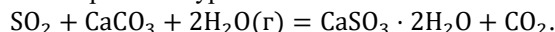
Как видим, мольная разница в количестве расходуемого топлива составила $\Delta n = n_{(A)} - n_{(Э)}$ или $\Delta n = 260,63 - 130,32 = 130,31 \text{ (моль)}$.

Уравнение реакции горения топлива показывает, что из 1 моля углеводорода выделяется 8 моль углекислого газа, при этом 1 моль газа при н. у. занимает объем 22,7 л, следовательно, уменьшение объема CO_2 в выхлопных газах составляет $\Delta V^0(CO_2) = n(CO_2) \cdot \Delta n(CO_2) \cdot V_m(CO_2)$, или

$$\Delta V^0(CO_2) = 8 \cdot 130,31 \cdot 22,7 = 23664,3 \text{ (л)} = 23,664 \text{ м}^3.$$

Ответ: при замене автомобиля на электромобиль с большим КПД использования мощности двигателя объем CO_2 в выхлопных газах за 2 ч снижается на 23,664 m^3 .

7. В отходящих газах металлургического производства содержится большое количество оксида серы (IV) в связи с переработкой сульфидных металлических руд. Для нейтрализации SO_2 предприятия используют технологию карбонизации вредных выбросов по уравнению:



Определите, возможна ли эта реакция при стандартном состоянии веществ и температуре 298 К, а также температурный интервал, в котором реакция может протекать самопроизвольно.

Решение. Рассчитаем стандартную энергию Гиббса, энтальпию и энтропию приведенной в условии задачи реакции при температуре 298 К с использованием закона Гесса и стандартных значений термодинамических величин продуктов и реагентов (см. Приложение):

$$\Delta G_{298}^0(x.p.) = \Delta G_{298}^0(CaSO_3 \cdot 2H_2O) + \Delta G_{298}^0(CO_2) - \Delta G_{298}^0(SO_2) - \Delta G_{298}^0(CaCO_3) - 2\Delta G_{298}^0(H_2O)(г);$$

$$\Delta G_{298}^0(x.p.) = -1565,2 + (-394,38) - (-300,4) - (-1128,76) - 2(-228,61) = 2456,4 \text{ (кДж/моль)}.$$

Если $\Delta G_{298}^0(x.p.) > 0$, то при стандартной температуре реакция невозможна. Температуру начала процесса определим по 2-му закону термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ от точки $\Delta G = 0$. Тогда $\Delta H = T\Delta S$, а поскольку энтальпия и энтропия слабо зависят от температуры, то $T = \frac{\Delta H_{298}^0(x.p.)}{\Delta S_{298}^0(x.p.)}$. Рассчитаем эти величины по закону Гесса.

$$\Delta H_{298}^0(x.p.) = (-1762,3) + (-393,51 - (-296,9)) - (-1207,1) - 2(-241,82) = -128,17 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right);$$

$$\Delta S_{298}^0(x.p.) = 184,1 + 213,68 - 248,1 - 92,88 - 2 \cdot 188,7 = -320,6 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right) = -0,321 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right).$$

$$T = \frac{(-128,17)}{(-0,321)} = 399,3 \text{ (К)} = 126,3 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Для нахождения температурного интервала задаем второе условие: $\Delta G < 0$. Тогда $\Delta H - T\Delta S < 0$; $\Delta H < T\Delta S$; а $T > \Delta H/\Delta S$, следовательно, $T > 126,3 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Ответ: при стандартных условиях процесс невозможен, но при температуре выше 126,3 $^\circ\text{C}$ или 399,3 К реакция идет самопроизвольно.

8. Электрохимическое обессоливание сточной воды химического производства осуществляется в трех-камерном электродиализаторе, катодное пространство которого заполнено слабым раствором NaOH, а анодное пространство – слабым раствором H_2SO_4 . В среднюю камеру подается сточная вода, содержащая 14,0 г/л солей (для простоты считать, что солевая примесь полностью состоит из Na_2SO_4). Определите, какую амперную нагрузку должен нести электродиализатор, чтобы за час работы произвести 20 л воды, содержащей половину первоначального содержания примесей. Для справки приведем числа переноса ионов на границах раздела камер: а) на границе катода и средней камеры $n(OH^-) = 0,82$; $n(Na^+) = 0,18$; б) на границе анода и средней камеры $n(SO_4^{2-}) = 0,18$; $n(H^+) = 0,82$.

Решение. 1. В соответствии числам переноса отдельных ионов через границы раздела камер электродиализатора делаем следующие выводы: при прохождении через камеры количества электричества, равного 1F, из катодного пространства в камеру со сточной водой мигрирует 0,82 моль-экв ионов OH^- , в обратном направлении перейдет 0,18 моль-экв ионов Na^+ ; в это же время из анодной камеры в камеру со сточной водой перейдет 0,82 моль-экв ионов H^+ , а в обратном направлении мигрирует $\frac{1}{2} \cdot 0,18$ моль-экв ионов SO_4^{2-} . Суммарное изменение содержания количества вещества эквивалентов компонентов в средней камере после прохождения 1F электричества составит:

$$\Delta n_3 = 0,82 \text{ моль}(OH^-) - 0,18 \text{ моль}(Na^+) + 0,82 \text{ моль}(H^+) - \frac{1}{2} \cdot 0,18 \text{ моль}(SO_4^{2-}) = 0,82 \text{ моль}(H_2O) - 0,18 \text{ моль}(Na_2SO_4).$$

2. Если за 1 ч работы электродиализатора концентрация солей в воде должна уменьшиться в 2 раза, то убыль массы солей в пересчете на Na_2SO_4 должна составить $\Delta m(Na_2SO_4) = V(H_2O) \cdot C(Na_2SO_4)$; значит,

$\Delta m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20 \cdot \frac{1}{2} \cdot 14,0 = 140 \text{ (г)}$, что соответствует количеству вещества эквивалентов соли

$$n_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{\Delta m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 2}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \text{ или } n_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{140 \cdot 2}{142} = 1,97 \text{ моль.}$$

3. Поскольку при прохождении 1F электричества количество вещества эквивалентов соли уменьшилось на 0,18 моль, то для уменьшения содержания Na_2SO_4 на 1,97 моль понадобится количество электричества

$$Q = \frac{1,97 \cdot 1F}{0,18} = \frac{1,97 \cdot 96500}{0,18} = 1056139 \text{ (А} \cdot \text{с)}.$$

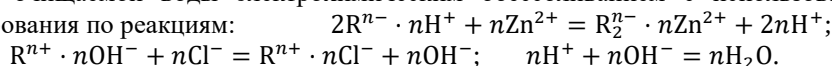
Отсюда необходимая амперная нагрузка на электродиализатор составит $I = Q/\tau$; или

$$I = 1056139/3600 = 293,4 \text{ (А)}.$$

Ответ: при токе силой 293,4 А электродиализатор за 1 ч работы производит 20 л воды с концентрацией примесных солей, уменьшенной в 2 раза.

9. В 20 м³ сточной воды растворен газообразный хлор концентрации 0,00709 г/л. Предложите способ очистки воды от хлора и рассчитайте массу реагентов для этого способа.

Решение. Хлор – сильный окислитель, поэтому наиболее эффективным способом его удаления является реакция восстановления, например, металлом цинком: $\text{Cl}_2 + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Затем продукты этой реакции могут быть удалены из очищаемой воды электрохимическим обессоливанием с использованием Н-катионирования и ОН-анионирования по реакциям:



Эквивалентами хлора и цинка в реакции их взаимодействия являются $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ и $\frac{1}{2}\text{Zn}$, молярные массы эквивалентов хлора и цинка: $M_3(\text{Cl}_2) = M(\text{Cl}_2)/n(\text{Cl}^-)$; $M_3(\text{Cl}_2) = 70,9/2 = 35,45 \text{ (г/моль экв)}$;

$$M_3(\text{Zn}) = M(\text{Zn})/z(\text{Zn}^{2+}), M_3(\text{Zn}) = 65,4/2 = 32,7 \text{ (г/моль экв)}.$$

Нормальная концентрация хлора в сточной воде равна $C_N(\text{Cl}_2) = \frac{C(\text{Cl}_2)}{M_3(\text{Cl}_2)}$, $C_N(\text{Cl}_2) = \frac{0,00709}{35,45} = 0,002 \text{ (моль экв/л)}$,

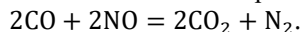
а в 20 м³ воды содержится $n_3(\text{Cl}_2) = C_N(\text{Cl}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$, $n_3(\text{Cl}_2) = 0,002 \cdot 20000 = 40 \text{ моль экв } \text{Cl}_2$. Поскольку вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то количество вещества эквивалентов цинка также будет равно $n_3(\text{Zn}) = 40 \text{ моль экв}$ или в пересчете на массу $m(\text{Zn}) = n_3(\text{Zn}) \cdot M_3(\text{Zn})$, $m(\text{Zn}) = 40 \cdot 32,7 = 1208 \text{ (г)}$. И такое же количество вещества эквивалентов ионов необходимо для регенерации воды: $n_3(\text{H}^+) = n_3(\text{OH}^-) = 40 \text{ моль экв}$ или в пересчете на массы ионов

$$m(\text{H} - \text{катионит}) = 40 \cdot 1,0 = 40 \text{ (г)}, \quad m(\text{OH} - \text{анионит}) = 40 \cdot 17,0 = 680 \text{ (г)}.$$

Ответ: для очистки от хлора 20 м³ сточной воды понадобится 1208 г цинка, 40 г Н-катионита и 680 г ОН-анионита.

10. В современных автомобилях для снижения вредных выбросов в атмосферу выхлопных газов используются каталитические нейтрализаторы. Поскольку температура выделяющихся при работе двигателя газов достигает 77 °С, докажете, что при стандартных состояниях компонентов и данной температуре возможна окислительно-восстановительная реакция между СО и NO с образованием нетоксичных продуктов.

Решение. 1. Рассчитаем по закону Гесса стандартные энергию Гиббса, энтальпию и энтропию реакции, которая может протекать между компонентами выхлопных газов с образованием нетоксичных веществ:



$$\Delta G_{298}^0 = 2\Delta G_{298}^0(\text{CO}_2) - 2\Delta G_{298}^0(\text{CO}) - 2\Delta G_{298}^0(\text{NO}); \Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) - 2\Delta H_{298}^0(\text{CO}) - 2\Delta H_{298}^0(\text{NO});$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{298}^0(\text{CO}_2) + S_{298}^0(\text{N}_2) - 2S_{298}^0(\text{CO}) - 2S_{298}^0(\text{NO}).$$

Подставим в эти уравнения значения стандартных термодинамических величин (см. Приложение) и произведем расчеты: $\Delta G_{298}^0 = 2 \cdot (-394,6) - 2 \cdot (-137,2) - 2 \cdot 86,71 = -688,22 \text{ (кДж/моль)}$;

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot (-393,8) - 2 \cdot (-110,6) - 2 \cdot 90,37 = -747,14 \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 213,8 + 51,45 - 2 \cdot 197,7 - 2 \cdot 210,62 = -337,59 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)} = -0,338 \text{ (кДж/моль} \cdot \text{К)}.$$

2. Поскольку $\Delta G_{298}^0 = -688,22 \text{ (кДж/моль)} < 0$, то в стандартных условиях реакция возможна. При температуре 77 °С (или 350 К) энергию Гиббса находим по 2-му закону термодинамики:

$$\Delta G_{350}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \text{ В результате находим:}$$

$$\Delta G_{350}^0 = -747,14 - 350 \cdot (-0,338) = -628,84 \text{ (кДж/моль)}, \text{ т. е. } \Delta G_{350}^0 < 0 \text{ и реакция возможна.}$$

Ответ: каталитический нейтрализатор в современных автомобилях действительно позволяет получать экологически безопасные выхлопные газы.

8.4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ НАВЫКОВ РЕШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

по теме 27: «Воздействие электрохимического производства на окружающую среду. Утилизация отходов ЭХП».

1. Если принять, что каменный уголь содержит (массовые доли в %): углерода – 85, водорода – 7, серы – 3 и воды – 5, то определите, какие вредные компоненты и в каких объемных соотношениях они будут присутствовать в продуктах горения: а) при недостатке кислорода; б) при полном сгорании угля.

(Ответ: а) CO ($\varphi = 64,6\%$); SO_2 ($\varphi = 0,9\%$); H_2O_2 ($\varphi = 32,0\%$), всего $97,5\%$ от продуктов горения;
б) CO_2 ($\varphi = 64,6\%$); SO_3 ($\varphi = 0,9\%$), всего $65,5\%$ от продуктов горения)

2. Рассчитайте, во сколько раз необходимо разбавить сточную воду, содержащую $0,001$ моль/л Hg^{2+} , чтобы её можно было сливать в водоем, если ПДК (Hg^{2+}) = $0,0005$ мг/л. (Ответ: в 401 раз)

3. Рассчитайте уменьшение количества нитрит-ионов NO_2^- в 10 м^3 сточной воды, в которую при OH^- -анионировании перешло $17,0$ г ионов OH^- . (Ответ: $\Delta m(NO_2^-) = 4,6 \cdot 10^{-3}$ г)

4. Рассчитайте уменьшение концентрации радиоактивного иона Sr^{2+} после Na^+ -катионирования, при котором концентрация катиона Na^+ в воде возросла на 92 мг/л. (Ответ: $\Delta C_m(Sr^{2+}) = 175,24$ мг/л)

5. Определите количество электричества, необходимое для электроосаждения катионов свинца из 20 м^3 сточных вод, содержащих $0,03$ г/л Pb^{2+} при выходе по току 70% . (Ответ: $Q = 221,7\text{ А} \cdot \text{ч}$)

6. В 10 м^3 сточной воды содержится гидразин N_2H_4 с концентрацией $0,032$ г/л. Определите объем воздуха (при н. у.), продуваемого через сточную воду, и необходимого для полного окисления гидразина.

(Ответ: $V_0(\text{возд}) = 1080,95$ л или $1,081\text{ м}^3$)

7. В 5000 л сточной воды химического производства содержится фенол с концентрацией $0,094$ г/л и метиловый спирт с концентрацией $0,032$ г/л. Рассчитайте массу пероксида водорода, необходимого для полного окисления этих примесей. (Ответ: $m(H_2O_2) = 2,89$ кг)

8. Рассчитайте теоретический часовой расход натрия гипохлорита на окисление цианид-ионов в сточных водах, содержащих 26 г/л ионов CN^- , при сбросе 45 т воды в час (плотность воды $1,02$ г/см³).

(Ответ: $\Delta m(NaClO) = 16\text{ т } 435\text{ кг}$)

9. Определите количество электричества, необходимого для электрохимического окисления фенола с целью снижения его концентрации с $0,01$ мг/л до ПДК ($0,001$ мг/л) в сточной воде объемом 1000 л при условии 100% выхода по току. (Ответ: $Q = 0,072\text{ А} \cdot \text{ч}$)

10. В сточной воде содержится в виде примеси комплексная соль $Na_2[HgCl_4]$ с концентрацией $0,0388$ г/л. Рассмотрите возможность удаления этой примеси из воды методом химического обессоливания. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в электролизаторе. Рассчитайте количество вещества воды, которое можно получить при обессоливании 1 м^3 воды, а также теоретические массы кислоты (H_2SO_4) и щелочи ($NaOH$), необходимые для регенерации ионитов.

(Ответ: $n(H_2O) = 55,562$ Кмоль; $m_{\text{теор}}(H_2SO_4) = 19,6$ г; $m_{\text{теор}}(NaOH) = 8,0$ г)

11. Тепловая электростанция мощностью 1000 МВт ежемесячно выбрасывает в атмосферу 4388 т SO_2 , 1800 т NO_2 и $6,7$ т CO . Оцените, какие полезные продукты можно было бы получить при рекуперации этих выбросов. Напишите уравнения соответствующих реакций и рассчитайте теоретические массы полезных продуктов.

(Ответ: при аммиачной рекуперации (обработке вредных выбросов смесью NH_3 с воздухом во влажной среде) образуется 7953 т $(NH_4)_2SO_3$; 3130 т NH_4NO_3 , 23 т $(NH_4)_2CO_3$)

12. Предприятие выбрасывает в атмосферу NO , CO и SO_2 , в промывные воды – CH_3OH , N_2H_4 , Cd^{2+} , CN^- и H_2O_2 . Предложите схему безотходного процесса утилизации этих веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.

(Ответ: а) выхлопные газы обработать $NH_3 + H_2O + \text{воздух}$;

б) промывные воды обработать H_2 , затем электролиз на пассивных электродах)

13. Предельно допустимая концентрация хлора в воздухе $0,001$ мг/л. Рассчитайте объем хлора, находящегося в лабораторной комнате объемом 60 м^3 , который будет безопасен для находящихся в комнате студентов. (Ответ: $V_0(Cl_2) = 19,2$ мл)

14. Имеющие промышленное значение буровые воды содержат в среднем 30 мг йода в литре. Определите, какой объем буровых вод нужно переработать для получения 1 т йода и какой объем газообразного хлора необходим для этого. (Ответ: $V(\text{буровых вод}) = 33,3 \cdot 10^3\text{ м}^3$; $V_0(Cl_2) = 89,44\text{ м}^3$)

15. Агрегат по производству серной кислоты выбрасывает в течение часа в атмосферу 17 м^3 газов, в которых содержится $16\text{ об. \% } SO_2$. Определите массу оксида серы (IV), выбрасываемого в атмосферу за сутки непрерывного производства, и массу аммиачного поглотителя (в виде $NH_3 \cdot H_2O$), необходимого для поглощения этого опасного вещества. (Ответ: $m(SO_2) = 184,05$ кг/сут; $m(NH_3 \cdot H_2O) = 201,3$ кг/сут)

16. За год в биосфере в результате биологической фиксации образуется 92 млн т связанного азота, а потери его вследствие денитрификации составляют 82 млн т. Рассчитайте количество химических предприятий производительностью 1500 т аммиака в сутки, фактически подменяющих биосинтез.

(Ответ: 18 хим. предприятий)

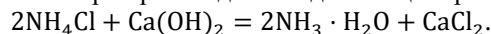
17. Определите концентрацию CO в цехе, если при пропускании в него воздуха объемом 2 л через фильтр, содержащий I_2O_5 , образуется 0,036 мг йода.

(Ответ: $C_\mu(CO) = 1,89 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

18. Рассчитайте, во сколько раз за сутки растение «элодея канадская» массой 200 кг может снизить концентрацию кальция гидрокарбоната в водоеме объемом 1000 м^3 , если 100 кг этого биофильтра за 10 ч вызывают осаждение 2 кг кальция карбоната. Начальная равновесная концентрация CO_2 в водоеме 30 мг/л.

(Ответ: концентрация снизится в 1,2 раза)

19. Процесс регенерации аммиака при производстве соды кальцинированной выражается уравнением



Для выделения аммиака раствор нагревают. Определите, какую массу угля, используемого в качестве топлива для подогрева раствора, можно сохранить за сутки, если гашеную известь заменить на негашеную. Масса аммиака, регенерируемого за сутки, составляет 10 т. Теплота сгорания угля $30,024 \cdot 10^3$ кДж/кг; энтальпия гидратации $CaO \Delta H_{\text{гидр}} = -62,55$ кДж/моль.

(Ответ: $m(C) = 299,37$ кг)

20. Определите, снизится ли концентрация ионов Cu^{2+} до значения их ПДК (0,1 мг/л), если в сточную воду, насыщенную меди (II) гидроксидом, добавить $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов OH^- . При расчетах принять активности ионов равными их концентрациям. Рассчитайте минимальную активность ионов OH^- , чтобы концентрация ионов Cu^{2+} снизилась до значения ПДК.

(Ответ: $a(OH^-) = 1,87 \cdot 10^{-7}$ моль/л)

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия: учебник для хим.-технолог. спец. вузов / Л. И. Антропов. – 4-е изд., пераб. и доп. – Москва : – Высш. шк., 1984. – 519 с.
2. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии: учебник для вузов / В. С. Багоцкий. – Москва : Химия, 1988. – 400 с.
3. Багоцкий, В. С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А. М. Скундин. – Москва : Энергия, 1981.
4. Беляев, В. В. Основы промышленной экологии электрохимических производств. Лабораторный практикум: учебное пособие / В. В. Беляев, В. В. Исаев, В. А. Козырин. – Нижний Новгород : Изд-во НГТУ. – 2015. – 12 с.
5. Блинков, Б. С. Электроосаждение сплавов на основе железа / Б. С. Блинков, В. В. Серебровский, Е. С. Калущий. – Курск : Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2016. – № 3. – С. 12–18.
6. Бомешко, Е. В. Электроосаждение двойных и тройных сплавов на основе железа и хрома: теоретические представления и практические рекомендации / Е. В. Бомешко, Н. И. Корнейчук. – Тирасполь : Вестник Приднестровского университета. Сер.: Физико-математические и технические науки. – № 3. – 2019. – с. 153–165.
7. Бомешко, Е. В. Курс лекций по химии: учебное пособие / Е. В. Бомешко. – Тирасполь : Изд-во Приднестр. ун-та, 2010. – 536 с. – Текст : непосредственный.
8. Бомешко, Е. В. Практикум по общей химии: учебное пособие / Е. В. Бомешко, Н. К. Попова. – Тирасполь: Изд-во Приднестр. ун-та, 2006. – 80 с. – Текст : непосредственный.
9. Бусько, В. И. Электроосаждение железа и его сплавов // Практика противокоррозионной защиты / В. И. Бусько, В. В. Жуликов. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 48–61.
10. Бусько, В. И. Особенности процессов получения порошков сплавов железо-никель и железо-молибден при высоких плотностях тока / Гальванотехника и обработка поверхности / В. И. Бусько, А. А. Зверев, В. В. Кузнецов. – 2014. – № 4. – С. 17–21.
11. Вапиров, В. В. Основы электрохимии / В. В. Вапиров, Е. Я. Ханина, Т. Я. Волкова. – Петрозаводск : ПетрГУ, 2000. – 38 с.
12. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – Москва : Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1998. – 302 с.
13. Вырыпаев, В. Н. Химические источники тока: учебное пособие для хим.-технолог. спец. вузов / В. Н. Вырыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский; под ред. В. Н. Вырыпаева. – Москва : Высш. шк., 1990. – 240 с.
14. Вячеславов, П. М. Электролитические сплавы / П. М. Вячеславов. – Ленинград : Машиностроение. – 1984. – 140 с.
15. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. – Москва : Техносфера, 2006. – 206 с.
16. Гилевич, М. П. Задачи по электрохимии / М. П. Гилевич, Л. М. Володкович, А. А. Савицкий, О. И. Гончар. – Минск : БГУ, 2006. – 139 с.
17. Григорьев, Л. Н. Промышленная экология. Часть 1. Учебное пособие / Л. Н. Григорьев, Т. И. Буренина. – Санкт-Петербург : СПб ГТУ. – 2004. – 104 с.
18. Грилихес, С. Я. Электрохимические и химические покрытия / С. Я. Грилихес, К. Н. Тихонов. – Москва : Химия, 1990. – 288 с.
19. Дамаскин, Б. Б. Практикум по электрохимии / Москва : Высш. шк., 1991. – 288 с.
20. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цырлина. – Санкт-Петербург : Изд-во «Лань», 2015. – 672 с.
21. Данилов, Ф. И. Электроосаждение сплава Ni-Fe из метансульфонатных электролитов / Ф. И. Данилов, И. В. Скляр, Ю. Е. Скляр // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 326–330.
22. Дикусар, А. И. Основы электрохимии и электрохимических технологий: учебное пособие / А. И. Дикусар, Ж. И. Бобанова, С. П. Ющенко. – Тирасполь : Изд-во ПГУ, 2005. – 165 с.
23. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие / Б. И. Адамсон, О. Н. Гончарук, В. Н. Камышова и др.; под ред. Н. В. Коровина. – 3-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2006. – 255 с.
24. Измайлов, Н. А. Электрохимия растворов: учебное пособие. – Москва : Химия, 1986. – 488 с.
25. Кедринский, И. А. Химические источники тока с литиевым электродом / И. А. Кедринский, В. Е. Дмитренко, И. И. Грудянов. – Красноярск : изд. Краснояр. ун-та, 1983. – 247 с.
26. Коровин, Н. В. Общая химия. Теория и задачи: учебное пособие / Н. В. Коровин, Н. В. Кулешов. – Москва : Химия, 2014. – 496 с.
27. Коровин, Н. В. Химические источники тока. Справочник / Н. В. Коровин, А. М. Скундин. – Москва : МЭИ, 2003. – 740 с.
28. Красиков, В. Л. Механизм электроосаждения хрома – частный случай механизма индуцированного соосаждения металлов / В. Л. Красиков, А. В. Красиков. – Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 6. – С. 494–499.
29. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Санкт-Петербург : Изд. Иван Федоров, 2003. – 66 с.
30. Кудрявцев, Н. Т. Прикладная электрохимия: учебник для вузов / Н. Т. Кудрявцев. – Москва : Химия, 1975. – 551 с.

31. Лайнер, В. И. Защитные покрытия металлов: учебное пособие / В. И. Лайнер. – Москва : Металлургия, 1993. – 560 с.
32. Лукомский, Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии: учебное пособие для вузов / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. – Долгопрудный : Изд. Дом «Интеллект», 2013. – 448 с.
33. Михайлов, В. А. Сборник химических задач по ТРИЗ / А. В. Михайлов. – Чебоксары : ЧувГУ. – 2003. – 55 с.
34. Органическая электрохимия: в двух книгах / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ. / Под ред. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. – Москва : Химия, 1988. – 1024 с.
35. Павлов, Л. Н. Электроосаждение Cr-C-W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III) / Автореферат дис. к.х.н. – Москва, 2016. – 32 с.
36. Паршутин, В. В. Повышение коррозионной стойкости гальванических покрытий на основе железа / В. В. Паршутин, В. Г. Ревенко, А. И. Шкурпело, Е. А. Пасинковский // Электронная обработка материалов. – 2003. – № 5. – С. 27–37.
37. Передерина, И. А. и др. Сборник задач и упражнений по химии: учебное пособие / И. А. Передерина, А. С. Галактионов, М. О. Быстрова, М. С. Юсубов. – Томск : Изд-во СибГМУ, 2012. – 100 с.
38. Попова, С. С. Электрохимическое поведение меди в растворах вольфраматов и молибдатов в щелочных растворах / С. С. Попова, А. Е. Гоц, А. В. Россошанский, С. Ю. Савченко. – Саратов : Вестник СГТУ, 2013. – № 1 (69).
39. Практикум по прикладной электрохимии: учебное пособие для вузов / Н. Г. Бахчисарайцыян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Бурка и др. / Под ред. В. Н. Вырыпаева, В. Н. Кудрявцева. – 3-е изд. перераб. – Ленинград : Химия, 1990. – 304 с.
40. Практикум по прикладной электрохимии: учебное пособие / В. П. Полудова. – Калининград, 2000. – 45 с.
41. Прикладная электрохимия: учебное пособие / Под ред. А. Л. Ротиняна. – Санкт-Петербург : Химия, 1984. – 536 с.
42. Прикладная электрохимия: учебник для вузов / Под ред. проф. А. П. Томилова. – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1984. – 520 с.
43. Родионов, А. И. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, Н. С. Торочешников. – 2-е изд. перераб. и доп. – Москва : Химия, 1989. – 512 с.
44. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия: учебник для вузов / А. Л. Ротинян, Н. И. Тихонов, И. А. Шошина. – Ленинград : Химия, 1981. – 412 с.
45. Сборник задач по электрохимии / Под ред. Н. А. Колпаковой. – Москва : Высш.шк., 2003. – 146 с.
46. Сваровская, Н. А. Электрохимия растворов электролитов. Учебное пособие в 2-х частях / Н. А. Сваровская, И. М. Колесников, В. А. Винокуров. – Москва : Издат. центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, 2017. – 66 с.
47. Семиохин, И. А. Сборник задач по электрохимии / И. А. Семиохин. – Москва : Изд-во МГУ, 2006. – 96 с.
48. Серебровская, Л. Н. Электроосаждение сплавов железо-хром / Л. Н. Серебровская, А. В. Серебровский, Д. Л. Шутченко // Региональный вестник. – 2016. – № 1. – С. 46–47.
49. Сосновская, Н. Г. Экологическая безопасность электрохимических производств: учебно-методическое пособие / Н. Г. Сосновская. – Ангарск : Изд. АГТА, 2008. – 94 с.
50. Степин, Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии / Б. Д. Степин. – Москва : Высш. шк., 1990. – 20 с.
51. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 4-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2001. – 527 с.
52. Тамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Тамбург. – Москва : Техносфера, 2006. – 216 с.
53. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные материалы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – Москва : Металлургия. – 1986. – 218 с.
54. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – Москва : Химия, 1967.
55. Флёрв, В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии: учебное пособие для вузов / В. Н. Флёрв. – Москва : Высш. шк., 1987. – 306 с.
56. Хенце, Г. Поляррография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Пер. с нем. – Москва : Бином. Лаб. Знаний. – 2014. – 45 с.
57. Чибисова, Н. В. Практикум по экологической химии: учебное пособие / Н. В. Чибисова. – Калининград: Калинингр. ун-т, 1999. – 94 с.
58. Шишмина, Л. В. Химия нефти и газа: лабораторный практикум / Л. В. Шишмина, О. В. Носова. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2010. – 121 с.
59. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца. – Москва : Бином. Лаб. знаний, – 2009. – 93 с.
60. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. – Москва : Металлургия, 1985. – 288 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ при стандартных условиях

Таблица 1.1

Стандартные энтальпии образования, значения свободной энергии и энтропии неорганических и органических веществ в различных агрегатных состояниях

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
Ag _(т)	0	0	42,69
AgBr _(т)	–99,16	–94,90	107,10
AgCl _(т)	–127,07	–109,70	96,11
AgI _(т)	–64,20	–66,30	144,20
AgF _(т)	–202,90	–184,90	83,70
AgNO _{3(т)}	–120,70	–32,20	140,90
Ag ₂ CO _{3(т)}	–506,10	–437,10	167,40
Ag ₂ O _(т)	–30,56	–10,82	121,81
AgO _(т)	–44,60	–40,80	57,78
Al _(т)	0	0	28,32
Al _(г)	314,00	273,00	164,44
Al ₂ O _{3(т)}	–1676,00	–1580,00	50,94
Al(OH) _{3(т)}	–1275,70	–1139,72	71,10
AlCl _{3(т)}	–697,40	–636,80	167,00
Al ₂ (SO ₄) _{3(т)}	–3434,00	–3091,90	239,20
As _(т)	0	0	35,10
As ₂ O _{3(т)}	–656,80	–575,00	107,10
As ₂ O _{5(т)}	–918,00	–772,40	105,40
Au _(т)	0	0	47,65`
AuF _(т)	–74,30	–58,60	96,40
AuF _{3(т)}	–348,53	–297,48	114,20
AuCl _{3(т)}	–118,40	–48,53	146,40
Au(OH) _{3(т)}	–418,40	–289,95	121,30
B _(т)	0	0	5,87
BBr _{3(ж)}	–221,00	–219,00	229,00
B ₂ O _{3(т)}	–1264,00	–1184,00	53,85
B ₂ H _{6(г)}	31,40	82,80	232,90
Ba _(т)	0	0	64,90
BaCO _{3(т)}	–1202,00	–1138,80	112,10
BaSO _{4(т)}	–1352,00	–1465,00	131,80
BaO _(т)	–557,90	–528,40	70,29
Ba(OH) _{2(т)}	–943,49	–855,42	100,83
Be _(т)	0	0	9,54
Be ₃ N _{2(т)}	–568,00	–512,00	–
BeO _(т)	–598,70	–581,60	14,10
BeCO _{3(т)}	–983,60	–944,70	199,40
Bi _(т)	0	0	56,90
Bi ₂ O _{3(т)}	–577,00	–496,30	151,50
BiCl _{3(г)}	–270,70	–260,20	356,90
BiCl _{3(т)}	–379,10	–318,90	189,50
Bi ₂ S _{3(т)}	–183,30	–164,90	147,70
Br _{2(ж)}	0	0	152,30
Br _{2(г)}	30,92	3,14	245,35
HBr _(г)	–36,23	–53,22	198,48
C _(алмаз)	1,83	2,85	2,38
C _(графит)	0	0	5,74
C _(г)	716,67	671,28	157,99

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
$\text{C}_{2(\text{г})}$	830,86	774,86	199,31
$\text{CF}_{4(\text{г})}$	—	–635,10	—
$\text{CO}_{(\text{г})}$	–110,50	–137,14	197,54
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	–393,51	–394,38	213,68
$\text{COCl}_{2(\text{г})}$	–219,50	–205,30	283,60
$\text{CCl}_{4(\text{г})}$	–106,70	–63,95	309,70
$\text{CS}_{2(\text{г})}$	115,30	65,10	237,80
$\text{CS}_{2(\text{ж})}$	87,80	63,60	151,00
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	–74,85	–50,79	186,19
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	226,75	209,20	200,80
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	52,28	68,11	219,40
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	–84,68	–32,89	229,50
$\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})}$	20,42	62,70	226,90
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	–103,85	–23,49	269,90
$\text{C}_4\text{H}_{8(\text{г})}$	–0,13	71,50	307,40
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	–124,70	–17,15	310,00
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}$	82,93	129,70	269,20
$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$	49,00	124,50	172,80
$\text{H} - \text{C}_8\text{H}_{18(\text{ж})}$	–250,00	6,48	360,80
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	–238,60	–166,23	126,80
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$	–201,20	–161,90	239,70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	–235,30	–167,40	278,00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	–277,70	–174,76	160,70
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	–484,90	–392,46	159,80
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{т})}$	–1274,00	—	—
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{т})}$	–2222,00	—	—
Ca _(т)	0	0	41,42
$\text{CaO}_{(\text{т})}$	–635,10	–604,20	39,70
$\text{CaC}_2_{(\text{т})}$	–62,70	–67,80	70,30
$\text{CaCl}_2_{(\text{т})}$	–785,80	–750,20	113,80
$\text{CaF}_2_{(\text{т})}$	–1214,00	–1161,00	68,87
$\text{Ca}_3\text{N}_2_{(\text{т})}$	–431,80	–368,60	104,60
$\text{Ca}(\text{OH})_2_{(\text{т})}$	–986,20	–896,76	83,40
$\text{CaSO}_4_{(\text{т})}$	–1424,00	–1320,30	106,70
$\text{CaCO}_3_{(\text{т})}$	–1206,68	–1128,80	92,90
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2_{(\text{т})}$	–4125,00	–3899,50	240,90
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7_{(\text{т})}$	–3329,21	–3126,55	189,24
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–4499,41	–4067,27	365,68
$\text{CaSiO}_3_{(\text{т})}$	–1579,00	–1495,40	87,45
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–1762,30	–1565,20	184,10
Cd _(т)	0	0	51,76
$\text{CdO}_{(\text{т})}$	–256,10	–225,00	54,80
$\text{Cd}(\text{OH})_2_{(\text{т})}$	–553,20	–470,20	95,40
$\text{CoO}_{(\text{т})}$	–239,00	–213,00	43,90
$\text{CoCO}_3_{(\text{т})}$	–723,00	–650,00	—
Cl _{2(г)}	0	0	222,96
$\text{Cl}_{(\text{г})}$	–121,39	105,44	165,08
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	–92,30	–95,27	186,70
$\text{HCl}_{(\text{ж})}$	–167,50	–131,20	55,20
$\text{HClO}_{(\text{ж})}$	–116,40	80,00	129,70
$\text{ClO}_2_{(\text{г})}$	105,00	122,30	257,0
$\text{Cl}_2\text{O}_7_{(\text{ж})}$	251,00	—	—
Cr _(т)	0	0	23,76
$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(\text{т})}$	–1440,60	–1046,84	81,10

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
$\text{CrO}_{3(\text{т})}$	–594,50	–505,80	72,00
$\text{Cr}(\text{CO})_{6(\text{т})}$	–1075,62	–982,00	359,40
$\text{Cs}_{(\text{т})}$	0	0	84,35
$\text{CsCl}_{(\text{aq})}$	–415,00	–371,00	188,00
$\text{Cs}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$	–1400,00	–1310,00	283,00
$\text{Cs}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–317,60	–274,50	123,80
$\text{CsOH}_{(\text{т})}$	–406,50	–355,20	77,80
$\text{Cu}_{(\text{т})}$	0	0	33,30
$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–167,36	–146,36	93,93
$\text{CuO}_{(\text{т})}$	–165,30	–127,19	42,64
$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{т})}$	–443,90	–356,90	79,50
$\text{CuF}_{2(\text{т})}$	–530,90	–485,30	84,50
$\text{CuCl}_{2(\text{т})}$	–172,40	–131,40	118,80
$\text{CuCl}_{(\text{т})}$	–133,60	–116,00	91,20
$\text{CuBr}_{(\text{т})}$	–141,42	–126,78	142,34
$\text{CuI}_{2(\text{т})}$	–21,34	–23,85	159,00
$\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{т})}$	–82,01	–86,19	119,24
$\text{CuS}_{(\text{т})}$	–48,50	–48,95	66,50
$\text{CuSO}_{4(\text{т})}$	–771,10	–661,91	133,30
$\text{CuCO}_{3(\text{т})}$	–594,96	–517,96	87,90
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}$	–307,11	–114,22	193,00
$\text{F}_{2(\text{г})}$	0	0	202,90
$\text{HF}_{(\text{г})}$	–268,61	–270,70	173,51
$\text{Fe}_{(\text{т})}$	0	0	27,15
$\text{Fe}_3\text{C}_{(\text{ж})}$	25,02	19,91	107,53
$\text{Fe}_2\text{N}_{(\text{г})}$	–3,77	10,88	101,25
$\text{FeO}_{(\text{т})}$	–263,80	–244,30	58,79
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{т})}$	–822,16	–740,98	89,96
$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(\text{т})}$	–1117,70	–1014,20	146,40
$\text{FeS}_{(\text{т})}$	–95,10	–97,60	67,40
$\text{FeCl}_{2(\text{т})}$	–341,00	–302,08	119,66
$\text{FeCl}_{3(\text{т})}$	–405,00	–336,39	130,10
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{т})}$	–824,25	–694,54	96,23
$\text{FeSO}_{4(\text{т})}$	–922,57	–829,69	107,51
$\text{FeCO}_{3(\text{т})}$	–744,75	–637,88	92,90
$\text{H}_{(\text{г})}$	217,94	203,26	114,60
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	0	130,58
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–241,82	–228,61	188,70
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–285,84	–237,20	70,08
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–291,85	–235,50	44,10
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$	–187,80	–120,40	109,60
$\text{HCN}_{(\text{г})}$	130,50	120,00	201,80
$\text{HNO}_3_{(\text{ж})}$	–174,30	–80,30	156,60
$\text{HNO}_3_{(\text{г})}$	–133,85	–73,60	266,18
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$	–811,30	–690,30	156,90
$\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{ж})}$	–1271,90	–1147,25	200,80
$\text{H}_3\text{PO}_3_{(\text{ж})}$	–972,00	–	–
$\text{H}_3\text{PO}_2_{(\text{ж})}$	–609,00	–	–
$\text{Hg}_{(\text{ж})}$	0	0	77,40
$\text{Hg}_{(\text{г})}$	60,84	–31,76	174,89
$\text{HgO}_{(\text{кп,т})}$	–90,80	–58,30	70,30
$\text{HgCl}_{2(\text{т})}$	–230,12	–185,77	144,35
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{т})}$	–264,85	–210,66	185,81
$\text{HgBr}_{2(\text{т})}$	–170,30	–150,00	162,80
$\text{Hg}_2\text{Br}_{2(\text{т})}$	–206,77	–178,72	213,00

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
HgI ₂ – α _(т)	–105,40	–100,62	176,60
HgS _(кр,т)	–58,16	–48,83	77,80
Hg ₂ SO _{4(т)}	–741,99	–623,92	200,75
I _{2(т)}	0	0	116,73
I _{2(г)}	62,24	19,37	260,58
HI _(г)	25,94	1,30	206,30
K _(т)	0	0	64,35
K ₂ O _(т)	–361,50	–333,50	94,00
KOH _(т)	–425,80	–380,20	59,41
KCl _(т)	–435,90	–408,30	82,70
KBr _(т)	–392,17	–379,20	92,26
KI _(т)	–327,65	–322,31	104,35
KMnO _{4(т)}	–813,40	–713,80	171,72
KNO _{3(т)}	–492,71	–393,13	123,93
KNO _{2(т)}	–370,28	–281,58	117,17
K ₂ SO _{4(т)}	–1433,44	–1316,37	175,73
KHSO _{4(т)}	–1158,10	–1043,49	187,89
K ₂ CO _{3(т)}	–1150,18	–1064,87	155,52
K ₂ CrO _{4(т)}	–1385,74	–1277,84	200,00
K ₂ Cr ₂ O _{7(т)}	–2067,27	–1887,85	291,21
KH _(т)	–56,90	–38,49	67,95
Li _(т)	0	0	28,03
Li ₂ O _(т)	–595,80	–560,20	37,90
LiOH _(т)	–487,80	–443,09	42,81
LiCl _(т)	–408,78	–383,20	59,50
LiNO _{3(т)}	–482,33	–389,50	105,40
Li ₂ CO _{3(т)}	–1215,61	–1132,40	90,30
Li ₂ SO _{4(т)}	–1435,86	–1321,28	114,00
Mg _(т)	0	0	32,55
MgC _(т)	–601,49	–569,27	27,07
MgO _(т)	–601,24	–569,40	26,94
Mg(OH) _{2(т)}	–924,66	–833,80	63,14
Mg(NO ₃) _{2(т)}	–789,60	–588,40	164,00
MgCO _{3(т)}	–1112,90	–1029,30	65,69
MgSO _{4(т)}	–1278,20	–1173,60	91,63
MgCl _{2(т)}	–641,60	–592,10	89,60
MgSiO _{3(т)}	–370,11	–349,33	16,19
Mg ₂ SiO _{4(т)}	–520,24	–491,72	22,73
MgTiO _{3(т)}	–375,50	–354,37	17,80
Mg ₂ TiO _{4(т)}	–517,00	–489,13	27,52
MgAl ₂ O _{4(т)}	–551,20	–521,36	19,27
Mn _(т)	0	0	31,76
MnO _(т)	–384,90	–363,20	60,30
MnO _{2(т)}	–519,40	–464,80	53,14
Mn ₂ O _{3(т)}	–971,11	–896,60	95,80
Mn ₃ O _{4(т)}	–1386,50	–1280,40	148,50
MnCO _{3(т)}	–881,66	–811,40	109,54
MnCl _{2(т)}	–481,16	–440,41	118,24
MnSO _{4(т)}	–1063,74	–956,00	112,13
MnS _(т)	–199,16	–200,90	78,20
Mo _(т)	0	0	28,58
MoO _{3(т)}	–754,50	–677,60	78,20
N _{2(г)}	0	0	191,50
NH _{3(г)}	–46,19	–16,66	192,50

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
$\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})}$	50,40	149,20	121,30
$\text{NH}_2\text{OH}_{(\text{т})}$	–114,20	–	–
$\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{ж})}$	–366,69	–263,80	179,90
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$	–314,40	–203,00	94,60
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{т})}$	–18078,00	–	–
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{т})}$	–1179,30	–900,30	220,30
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2_{(\text{т})}$	–2353,50	–2039,80	216,31
$\text{NOCl}_{(\text{г})}$	53,55	66,99	263,60
$\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$	81,55	103,60	219,99
$\text{NO}_{(\text{г})}$	90,37	86,71	210,62
$\text{NO}_{2(\text{г})}$	33,50	51,80	240,45
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$	9,66	98,28	304,30
$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$	2,51	110,40	342,30
$\text{Na}_{(\text{т})}$	0	0	51,00
$\text{NaAlO}_{2(\text{т})}$	–1133,03	–1069,20	70,29
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{7(\text{т})}$	–3276,70	–3081,80	189,50
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–415,90	–376,60	72,80
$\text{Na}_2\text{O}_{2(\text{т})}$	–513,21	–449,81	94,81
$\text{NaOH}_{(\text{т})}$	–427,80	–381,10	64,18
$\text{NaCl}_{(\text{т})}$	–410,90	–384,00	72,33
$\text{NaBr}_{(\text{т})}$	–359,95	–350,20	84,10
$\text{NaI}_{(\text{т})}$	–288,03	–286,20	94,10
$\text{NaF}_{(\text{т})}$	–569,00	–541,00	58,60
$\text{NaNO}_{3(\text{ж})}$	–446,20	–372,40	207,00
$\text{NaH}_{(\text{т})}$	–56,40	–38,00	188,00
$\text{NaHCO}_{3(\text{т})}$	–947,30	–849,65	102,10
$\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})}$	–1384,60	–1266,80	149,40
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})}$	–1130,90	–1047,70	136,00
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	–4077,00	–3906,00	217,2
$\text{NaH}_2\text{PO}_{4(\text{т})}$	–1544,90	–1394,24	127,57
$\text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{т})}$	–1754,86	–1615,25	150,60
$\text{Na}_2\text{S}_{(\text{т})}$	–374,47	–358,13	79,50
$\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{т})}$	–1089,43	–1001,21	146,02
$\text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{т})}$	–1518,00	–1426,70	113,80
$\text{Nb}_2\text{O}_{5(\text{т})}$	–1897,00	–1764,00	137,00
$\text{Ni}_{(\text{т})}$	0	0	29,86
$\text{NiO}_{(\text{т})}$	–239,70	–211,70	38,00
$\text{NiS}_{(\text{т})}$	–73,22	–221,80	52,93
$\text{Ni}_2\text{S}_{3(\text{т})}$	–215,89	–	133,89
$\text{O}_{(\text{г})}$	247,50	230,10	161,00
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	0	205,04
$\text{O}_{3(\text{г})}$	142,30	163,40	238,80
$\text{OF}_{2(\text{г})}$	25,1	42,5	247,0
$\text{P}_{(\text{белый,т})}$	0	0	41,11
$\text{P}_{(\text{красный,т})}$	–18,40	–13,80	22,80
$\text{P}_2\text{O}_{5(\text{т})}$	–1492,00	–1348,80	114,5
$\text{P}_4\text{O}_{6(\text{т})}$	–1640,00	–	–
$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{т})}$	–2980,00	–2700,00	229,00
$\text{PCl}_{3(\text{г})}$	–306,50	–286,27	311,70
$\text{PCl}_{5(\text{г})}$	–369,45	–324,55	362,90
$\text{HPO}_{3(\text{ж})}$	–982,40	–902,91	150,60
$\text{Pb}_{(\text{т})}$	0	0	64,90
$\text{PbO}_{(\text{т})}$	–217,86	–188,49	67,40
$\text{PbO}_{2(\text{т})}$	–276,86	–218,99	76,44

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
Pb ₃ O _{4(т)}	–734,70	–617,59	211,30
PbCl _{2(т)}	–359,20	–313,97	136,40
PbBr _{2(т)}	–277,02	–260,42	161,50
PbCO _{3(т)}	–700,00	–626,40	130,90
PbSO _{4(т)}	–918,10	–811,20	147,28
PbS _(т)	–94,28	–92,68	91,20
Pt _(т)	0	0	41,90
PtCl _{2(т)}	–	–	130,00
PtCl _{4(т)}	–	–	209,00
RaSO _{4(т)}	–1472,80	–1364,00	142,30
Rb _(т)	0	0	69,50
Rb ₂ O _(т)	–330,12	–290,79	109,60
RbOH _(т)	–413,80	–364,43	70,70
S _(ромб.,т)	0	0	31,88
S _(монокл.,т)	0,30	0,10	32,55
S _{2(г)}	124,94	76,11	227,65
SO _{2(г)}	–296,90	–300,37	248,10
SO _{3(г)}	–395,20	–370,37	256,23
SO ₂ Cl _{2(г)}	–343,26	–309,86	312,10
SO ₂ Cl _{2(ж)}	–381,10	–315,80	217,20
H ₂ S _(г)	–20,15	–33,02	205,64
H ₂ S _(ж)	–39,33	–27,36	122,20
Sb _(т)	0	0	44,00
Sb ₂ O _{3(т)}	–696,60	–	–
Sb ₂ O _{5(т)}	–980,70	–383,90	125,10
Sb ₂ S _{3(т)}	–149,37	–154,52	165,70
SbCl _{3(т)}	–382,16	–324,76	186,20
Se _(т)	0	0	41,90
H ₂ Se _(г)	33,00	19,70	218,80
SeO _{2(г)}	–235,00	–224,3	132,5
SeO _{3(г)}	–260,80	–246,55	147,28
Si _(т)	0	0	18,70
SiO _{2(кварц.,т)}	–859,40	–805,20	41,84
SiH _{4(г)}	–61,90	–39,30	203,80
SiCl _{4(г)}	–609,60	–569,90	331,40
SiCl _{4(ж)}	–687,80	–	239,7
SiF _{4(г)}	–1506,20	–1468,60	284,50
Sn _(белое,т)	0	0	51,55
SnO _(т)	–286,40	–257,30	56,50
SnO _{2(т)}	–580,70	–418,40	52,30
SnCl _{2(т)}	–349,80	–308,40	136,00
SnCl _{4(т)}	–545,10	–474,10	258,50
SnS _(т)	–77,85	–82,45	98,73
Sr _(т)	0	0	25,40
SrO _(т)	–590,40	–559,80	54,40
SrCO _{3(т)}	–1221,30	–1137,60	97,10
SrSO _{4(т)}	–1444,70	–1334,30	121,70
Ta _(т)	0	0	41,40
Ta ₂ O _{5(т)}	–2045,10	–1922,50	143,10
Te _(т)	0	0	49,71
TeO _{2(т)}	–325,05	–270,29	71,08
TeCl _{4(т)}	–323,00	–237,20	209,20
H ₂ Te _(г)	154,39	138,48	234,30
Ti _(т)	0	0	30,60
TiO _{2(рутил,т)}	–941,00	–881,60	50,20

Вещество	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
TiCl _{4(г)}	-758,90	-714,00	353,10
TiCl _{4(ж)}	-804,20	-737,40	252,70
TlI _(г)	33,00	-13,00	274,00
TlI _(т)	-124,00	-124,00	123,00
V ₂ O _{5(т)}	-1573,00	-1428,00	130,96
U _(т)	0	0	50,34
UO _{2(т)}	-1120,60	-1075,30	77,80
U ₃ O _{8(т)}	-3577,30	-3368,10	276,10
UF _{4(г)}	-1853,60	-1761,40	151,00
UF _{6(г)}	-2163,20	-2033,40	227,80
UF _{6(т)}	-2112,90	-2029,20	379,70
UCl _{4(г)}	-1050,00	-962,00	198,00
UCl _{5(г)}	-1100,00	-993,00	259,00
W _(т)	0	0	33,50
WO _{3(т)}	-840,30	-763,40	83,30
Zn _(т)	0	0	41,59
ZnO _(т)	-349,00	-318,20	43,50
ZnS _(т)	-201,00	-239,80	57,70
ZnCl _{2(г)}	-415,90	-369,20	108,40
ZnSO _{4(г)}	-978,20	-870,20	124,60
ZnCO _{3(г)}	-812,60	-731,40	82,40
Zr _(т)	0	0	38,40
ZrO _{2(г)}	-1762,30	-1565,20	184,10
ZrCl _{4(г)}	-962,32	-874,60	186,20

Таблица 1.2

Стандартные энтальпии сгорания некоторых органических веществ

Формула вещества, агрегатное состояние	$\Delta H_{сгор}^0$, кДж/моль	Формула вещества, агрегатное состояние	$\Delta H_{сгор}^0$, кДж/моль
CH _{4(г)}	890,40	C ₁₀ H _{8(г)}	5157,00
C ₂ H _{6(г)}	1560,00	CH ₃ OH _(ж)	726,00
C ₂ H _{2(г)}	1300,00	CH ₃ CHO _(г)	1193,00
C ₂ H _{4(г)}	1411,00	C ₂ H ₅ OH _(ж)	1368,00
C ₃ H _{6(г)}	2058,00	CH ₃ COOC ₂ H _{5(ж)}	2231,00
C ₃ H _{8(г)}	2218,00	C ₆ H ₅ OH _(т)	3054,00
C ₄ H _{10(г)}	2877,00	C ₆ H ₅ NH _{2(ж)}	3393,00
C ₅ H _{12(г)}	3536,00	(NH ₂) ₂ CO _(г)	632,00
C ₆ H _{12(ж)}	3920,00	C ₃ H ₅ (OH) _{3(г)}	964,00
C ₆ H _{14(ж)}	4163,00	α - D - C ₆ H ₁₂ O _{6(г)}	2802,00
C ₆ H _{6(ж)}	3268,00	β - D - C ₆ H ₁₂ O _{6(г)}	2808,00
C ₈ H _{12(ж)}	5512,00	C ₁₂ H ₂₂ O _{11(г)}	5645,00
NH _{3(г)}	316,5	H _{2(г)}	241,8
N ₂ H _{4(ж)}	584,6	B ₂ H _{6(г)}	2017,9
NH ₂ OH _(т)	247,7	SiH _{4(г)}	1426,6

Константы диссоциации сильных и слабых электролитов при стандартных условиях

В таблицах приведены термодинамические константы ионизации кислот (K_a) и оснований (K_b) при температуре 25 °С, подчиняющиеся следующим уравнениям:

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{f(\text{H}^+) \cdot f(\text{A}^-)}{f(\text{HA})},$$

$$K_b = \frac{a(\text{B}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{BOH})} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \cdot \frac{f(\text{B}^+) \cdot f(\text{OH}^-)}{f(\text{BOH})},$$

где $a(\text{H}^+)$, $a(\text{A}^-)$, $a(\text{HA})$, а также $a(\text{B}^+)$, $a(\text{OH}^-)$, $a(\text{BOH})$ – активности ионов или молекул кислот и оснований (в моль/кг); $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$, а также $[\text{B}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{BOH}]$ – молярные концентрации ионов или молекул (в моль/л); $f(\text{H}^+)$, $f(\text{A}^-)$, $f(\text{HA})$, $f(\text{B}^+)$, $f(\text{OH}^-)$, $f(\text{BOH})$ – коэффициенты активности ионов или молекул кислот и оснований.

Таблица 2.1

Константы диссоциации неорганических кислот в водном растворе при температуре 298,15 К

Кислота, название, формула	K_1	K_2	K_3
Азотистая	$6,9 \cdot 10^{-4}$	—	—
Алюминиевая	$2,0 \cdot 10^{-11}$	—	—
Алюминиевая (мета)	$4,1 \cdot 10^{-13}$	—	—
Борная (орто)	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—
Борная (тетра)	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—
Бромноватая	$2,0 \cdot 10^{-1}$	—	—
Бромноватистая	$2,2 \cdot 10^{-9}$	—	—
Ванадиевая (орто)	—	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$
Вольфрамовая	$6,3 \cdot 10^{-5}$	—	—
Вода	$1,8 \cdot 10^{-16}$	—	—
Германиевая	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	—
Дитионистая	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—
Дитионовая	$0,2 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—
Двумолибденовая	$9,5 \cdot 10^{-6}$	—	—
Двухромовая	—	$2,3 \cdot 10^{-2}$	—
Железистосинеродистая	—	—	$K_3 = 2,3 \cdot 10^{-3}$ $K_4 = 4,5 \cdot 10^{-5}$
Иодная	HIO_4 или H_5IO_6	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$
Иодноватая	HIO_3	$0,6 \cdot 10^{-1}$	—
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	—
Кремневая (орто)	$\text{H}_3(\text{HSiO}_4)$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Марганцовистая	H_2MnO_4	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-11}$
Молибденовая	H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Мышьяковистая	$\text{H}_2(\text{HASO}_3)$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$
Оловянистая	H_2SnO_2	$6,0 \cdot 10^{-18}$	—
Оловянная	H_2SnO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	—
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	—
Роданистоводородная	HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$	—
Свинцовистая	H_2PbO_2	$2,0 \cdot 10^{-16}$	—
Свинцовая	H_2PbO_3	$3,5 \cdot 10^{-9}$	—
Селенистая	H_2SeO_3	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Селенистоводородная	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Селеновая	H_2SeO_4	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Серная	H_2SO_4	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Сульфаминовая	HSO_3NH_2	$1,0 \cdot 10^{-1}$	—
Сурьмяная	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—
Теллуристая	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Теллуристоводородная	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Теллуровая	$\text{H}_3(\text{H}_3\text{TeO}_6)$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Тиоцианистая	HCNS	$1,0 \cdot 10$	—
Угольная	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Фосфористая	$\text{H}_2(\text{HPO}_3)$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная (пиро)	$\text{H}_2(\text{H}_2)\text{P}_2\text{O}_7$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Фосфорноватая	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Фосфорноватистая	$\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	—
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	—

Кислота, название, формула	K_1	K_2	K_3
Фторофосфорная $H_2[PO_3F]$	$0,4 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	—
Хлористая $HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
Хлорноватистая $HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	—	—
Хромовая H_2CrO_4	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	—
Цианистоводородная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	—	—
Циановодородная $HCNO$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—	—

Таблица 2.2

Константы диссоциации органических кислот в водном растворе при температуре 298, 15 К

Кислота, название, формула	K_1	K_2	K_3
α -Аминопропионовая (α -Аланин) $CH_3CH(NH_2)COOH$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	—	—
β -Аминопропионовая (β -Аланин) $NH_2(CH_2)_2COOH$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	—	—
Адипиновая $HOOC(CH_2)_4COOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	—
Акриловая $CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Аминоуксусная (глицин) NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	—	—
Аскорбиновая $CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)COOH = C(OH)COO$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-12}$	—
Бензойная C_6H_5COOH	$6,2 \cdot 10^{-5}$	—	—
Валериановая (изо) $(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	—	—
Валериановая (норм) $CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	—
Винная $HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	—
Галловая $C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	—	—
Гидрохинон $1,4 - C_6H_4(OH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	—	—
Гликолевая $CH_2(OH)COOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—	—
Глицериновая $C_2H_3(OH)_2COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
Глутаминовая $HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	—
Глутаровая $HOOC(CH_2)_3COOH$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	—
Глюконовая $CH_2OH(CHON)_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	—
Дихлоруксусная $CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	—
Коричная (транс) $C_6H_5CH=CHCOOH$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	—	—
Коричная (цис) $C_6H_5CH=CHCOOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—	—
м-Крезол $CH_3C_6H_4OH$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	—	—
о-Крезол $CH_3C_6H_4OH$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	—	—
п-Крезол $CH_3C_6H_4OH$	$6,8 \cdot 10^{-11}$	—	—
Лимонная $(CH_2)_2C(OH)(COOH)_3$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Малеиновая $HOOCCH=CHCOOH$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	—
Малоновая $HOOCCH_2COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Масляная (изо) $(CH_3)_2CHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	—
Масляная (норм) $CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Миндальная $C_6H_5CH(OH)COOH$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	—	—
Молочная $CH_3CH(OH)COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	—
Муравьиная $HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—	—
м-Нитробензойная $NO_2C_6H_4COOH$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—	—
о-Нитробензойная $NO_2C_6H_4COOH$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	—	—
п-Нитробензойная $NO_2C_6H_4COOH$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	—
Пикриновая $HO_3C_6H_2(NO_2)_3$	$0,2 \cdot 10^{-1}$	—	—
Пирокатехин $1,2 - C_6H_4(OH)_2$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	—	—
Пропионовая CH_3CH_2COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	—
Резорцин $1,3 - C_6H_4(OH)_2$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	—	—
Салициловая $C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—	—
Себациновая $HOOC(CH_2)_8COOH$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	—
Сульфаниловая $H_2NC_6H_4SO_3H$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	—	—
Сульфосалициловая $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	—	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-12}$
Трихлоруксусная CCl_3COOH	$2,2 \cdot 10^{-1}$	—	—
Уксусная CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	—	—
Фенол (карболовая) C_6H_5OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	—	—
м-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	—
о-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	—
п-Фталевая $C_6H_4(COOH)_2$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	—
Фумаровая $HOOCCH=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	—
Хлоруксусная $CH_2ClCOOH$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—	—
Щавелевая $H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	—
Этилендиаминтетрауксусная $(HOOCCH_2)_2NCH_2 - CH_2N(CH_2COOH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$K_3 = 5,4 \cdot 10^{-7}$ $K_4 = 1,1 \cdot 10^{-11}$
Яблочная $HOOCCH(OH)CH_2COOH$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	—

Кислота, название, формула	K_1	K_2	K_3
Янтарная $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	—

Таблица 2.3

Константы диссоциации неорганических оснований в водном растворе при температуре 298,15 К

Основание, название, формула	K_1	K_2	K_3
Алюминия гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Аммония гидроксид $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—	—
Бария гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,23	—	—
Бериллия гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	—
Ванадия (III) гидроксид $\text{V}(\text{OH})_3$	$8,3 \cdot 10^{-12}$	Не заметна	Не заметна
Висмута (III) гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$
Вода H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	—	—
Галлия (III) гидроксид $\text{Ga}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	—	—
Гидразина гидроксид $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	—	—
Гидроксилламин NH_2OH	$9,6 \cdot 10^{-9}$	—	—
Железа (II) гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	—
Железа (III) гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Кадмия (II) гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—
Калия гидроксид KOH	2,9	—	—
Кальция гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,30	$4,3 \cdot 10^{-2}$	—
Кобальта (II) гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—
Лантана (III) гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	не заметна	не заметна
Лития гидроксид LiOH	0,44	—	—
Магния гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	—
Марганца (II) гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—
Меди (II) гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	—
Натрия гидроксид NaOH	1,5	—	—
Никеля (II) гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	—
Ртуты (II) гидроксид $\text{Hg}(\text{OH})_2$	—	$5,0 \cdot 10^{-11}$	—
Свинца (II) гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	—
Серебра гидроксид AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	—
Скандия (III) гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	—	—
Стронция гидроксид $\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,15	—	—
Хрома (III) гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Цинка гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	—

Таблица 2.4

Константы диссоциации органических оснований в водном растворе при температуре 298,15 К

Основание, название, формула	K_1	K_2	K_3
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	—	—
Гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	$1,35 \cdot 10^{-9}$	—	—
Диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$	—	—
Диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	—	—
Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	—	—
Метиламин CH_3NH_2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	—	—
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	—	—
8-Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	—	—
Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$	—	—
Хинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	$8,71 \cdot 10^{-10}$	—	—
Этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,68 \cdot 10^{-4}$	—	—
Этиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	—	—

Таблица 3

Интервалы pH перехода окраски различных индикаторов в водных растворах

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Лакмус	5,8–8,0	Красная ↔ Синяя
Метиловый красный	4,4–6,2	Красная ↔ Желтая
Метиловый оранжевый	3,0–4,4	Красная ↔ Желтая
Метиловый желтый	2,9–4,0	Красная ↔ Желтая
Фенолфталеин	8,2–10,0	Бесцветная ↔ Малиновая
Тимолфталеин	9,3–10,5	Бесцветная ↔ Синяя
Ализариновый желтый	10,1–12,0	Желтая ↔ Оранжевая
Крезоловый красный	7,2–8,8	Желтая ↔ Пурпурная
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	Желтая ↔ Синяя

Приложение 4

Плотности водных растворов некоторых электролитов при температуре 293,15 К

Таблица 4.1

Плотности водных растворов неорганических и органических кислот (г/см³) при различных массовых концентрациях (%)

Кислота	Массовая доля в водном растворе, ω %														
	2	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90	100
HNO ₃	1,009	1,025	1,054	1,084	1,115	1,146	1,180	1,214	1,246	1,310	1,367	1,413	1,452	1,483	1,513
H ₂ SO ₄	1,012	1,031	1,066	1,102	1,139	1,178	1,219	1,260	1,303	1,395	1,498	1,611	1,727	1,835	1,875
HCl	1,008	1,023	1,047	1,073	1,098	1,124	1,149	1,174	1,198	–	–	–	–	–	–
HBr	1,012	1,040	1,072	1,107	1,158	1,197	1,258	1,315	1,377	1,517	–	–	–	–	–
HF	1,005	1,020	1,036	1,052	1,070	1,086	1,102	1,114	1,128	1,155	–	–	–	–	–
HCN	0,996	0,990	0,982	0,972	0,958	0,943	0,925	0,908	0,892	0,860	–	–	–	–	–
H ₃ PO ₄	1,009	1,025	1,053	1,083	1,113	1,146	1,181	1,216	1,254	1,335	1,426	1,526	1,650	1,775	1,870
HClO ₄	1,010	1,028	1,060	1,093	1,127	1,166	1,206	1,250	1,299	1,408	1,539	1,606 (65 %)	–	–	–
HIO ₃	1,016	1,050	1,090	1,132	1,197	1,247	1,322	1,390	1,464	–	–	–	–	–	–
HCOOH	1,002	1,012	1,025	1,037	1,049	1,061	1,073	1,085	1,096	1,121	1,142	1,166	1,186	1,204	1,221
CH ₃ COOH	1,000	1,005	1,012	1,020	1,026	1,033	1,038	1,044	1,049	1,058	1,064	1,068	1,070	1,066	1,050
H ₂ C ₂ O ₄	1,007	1,019	1,035	1,046	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 4.2

Плотности водных растворов щелочей, аммиака и некоторых органических спиртов (г/см³) при различных массовых концентрациях (%)

Вещество	Массовая доля в водном растворе, ω %														
	2	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90	100
NaOH	1,021	1,054	1,109	1,164	1,219	1,274	1,328	1,380	1,430	1,525	–	–	–	–	–
KOH	1,011	1,041	1,082	1,128	1,176	1,229	1,287	1,348	–	1,538	–	–	–	–	–
Ca(OH) ₂	1,010	1,032	1,061	1,093	1,126	1,162	1,198	1,220 (32,5 %)	1,411	–	–	–	–	–	–
NH ₃ · H ₂ O	0,990	0,977	0,958	0,940	0,923	0,907	0,892	–	–	–	–	–	–	–	–
CH ₃ OH	0,995	0,991	0,982	0,976	0,968	0,962	0,954	0,946	0,937	0,919	0,898	0,875	0,850	0,824	0,796
C ₂ H ₅ OH	0,996	0,990	0,983	0,977	0,971	0,964	0,957	0,948	0,941	0,917	0,894	0,870	0,846	0,810	0,794
C ₃ H ₅ (OH) ₃	1,003	1,010	1,022	1,035	1,047	1,060	1,073	1,086	1,105	1,126	1,153	1,181	1,208	1,235	1,261
C ₆ H ₆ (OH) ₆	1,002	1,018	1,038	1,059	1,081	1,104	1,127	1,151	1,176	1,230	1,287	1,347	1,412	1,445 (85%)	–

Таблица 4.3

Плотности водных растворов некоторых солей (г/см³) при заданных значениях температуры и массовой концентрации (%)

Соль	t °C	Массовая доля в водном растворе, ω %									
		1	2	4	6	8	10	20	30	40	50
AgNO ₃	20°	1,007	1,015	1,032	1,050	1,069	1,088	1,194	1,320	1,474	1,668
AlCl ₃	18°	1,007	1,016	1,034	1,152	1,071	1,090	–	–	–	–
Al ₂ (SO ₄) ₃	19°	1,009	1,019	1,040	1,061	1,083	1,105	1,226	–	–	–
BaCl ₂	20°	–	1,015	1,034	1,052	1,072	1,092	1,203	–	–	–
CaCl ₂	20°	1,007	1,014	1,031	1,048	1,065	1,083	1,177	1,281	1,395	–
CdSO ₄	18°	–	1,018	1,038	1,059	1,080	1,102	1,224	1,371	1,547	–
CoCl ₂	18°	1,008	1,017	1,036	1,055	1,075	1,095	1,205	–	–	–
CuSO ₄	20°	1,009	1,019	1,040	1,062	1,084	1,107	–	–	–	–
FeCl ₃	20°	1,007	1,015	1,032	1,049	1,067	1,085	1,182	1,291	1,417	1,551
FeSO ₄	18°	1,008	1,018	1,037	1,057	1,078	1,100	1,213	–	–	–
Fe ₂ (SO ₄) ₃	18°	1,007	1,016	1,033	1,050	1,067	1,154	1,181	1,307	1,449	1,613
KBr	20°	1,005	1,012	1,027	1,042	1,058	1,074	1,160	1,259	1,374	–
K ₂ CO ₃	20°	1,007	1,016	1,034	1,052	1,071	1,090	1,189	1,301	1,414	1,540
KCl	20°	1,004	1,011	1,023	1,036	1,050	1,063	1,132	–	–	–
KI	20°	1,005	1,013	1,028	1,043	1,059	1,076	1,166	1,281	1,395	1,545
KMnO ₄	15°	1,006	1,013	1,027	1,041	–	–	–	–	–	–
K ₂ SO ₄	20°	1,006	1,014	1,031	1,047	1,064	1,081	–	–	–	–
K ₂ CrO ₄	18°	1,006	1,014	1,031	1,047	1,064	1,082	1,174	1,278	1,396	–
MgSO ₄	20°	–	1,018	1,039	1,060	1,081	1,103	1,219	–	–	–
NH ₄ Cl	20°	1,001	1,004	1,010	1,016	1,022	1,028	1,056	–	–	–
Na ₂ CO ₃	20°	1,008	1,019	1,039	1,060	1,081	1,102	–	–	–	–
Na ₂ SO ₄	20°	1,007	1,016	1,034	1,053	1,072	1,091	–	–	–	–
NaCl	20°	1,005	1,012	1,026	1,041	1,055	1,070	1,147	–	–	–
Pb(NO ₃) ₂	18°	1,007	1,016	1,034	1,052	1,072	1,091	1,203	1,328	–	–
ZnCl ₂	20°	–	1,016	1,035	1,053	1,071	1,089	1,186	1,292	1,417	1,568
ZnSO ₄	20°	–	1,019	1,040	1,062	1,084	1,107	1,232	1,378	–	–

Общие свойства растворов

Таблица 5.1

Криоскопические (k_K) и эбуллиоскопические (k_E) постоянные некоторых растворителей, а также их температуры кипения и кристаллизации

Растворитель		k_K , град.	k_E , град.	$T_{\text{кип}}$, K	$T_{\text{крист}}$, K
Анилин	$C_6H_5NH_2$	5,87	3,22	457,4	267,0
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	2,40	1,48	329,0	178,4
Бензол	C_6H_6	5,12	2,53	353,2	278,4
Вода	H_2O	1,85	0,52	373,0	273,0
Этанол	C_2H_5OH	1,99	1,22	351,4	221,7
Камфора	$C_{10}H_{16}O$	40,00	6,09	477,0	447,4
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	6,90	5,27	483,9	278,7
Фенол	C_6H_5OH	7,30	3,6	455,1	314,0
Хлороформ	$CHCl_3$	4,90	3,88	334,2	209,8
Тетрахлорид углерода	CCl_4	29,8	5,30	349,7	250,0
Пиридин	C_5H_5N	4,97	2,69	388,4	231,0
Сероуглерод	CS_2	–	2,29	319,3	164,4

Таблица 5.2

Давление насыщенных паров воды H_2O при различных температурах

T, K	P , Па	T, K	P , Па	T, K	P , Па	T, K	P , Па
273	610,5	285	1403,0	297	2984,0	333	19916,0
274	656,7	286	1497,0	298	3164,2	338	25003,0
275	705,8	287	1599,0	299	3361,0	343	31157,0
276	757,9	288	1704,9	300	3565,0	348	38544,0
277	813,4	289	1817,0	301	3780,0	353	47343,0
278	872,3	290	1937,0	302	4005,0	358	57809,0
279	935,0	291	2064,0	303	4245,2	363	70101,0
280	1001,6	292	2197,0	308	5622,9	368	84513,0
281	1072,6	293	2337,8	313	7375,9	373	101325,0
282	1147,8	294	2486,0	318	9583,2	–	–
283	1227,8	295	2644,0	323	12334,0	–	–
284	1311,9	296	2809,0	328	15737,0	–	–

Таблица 5.3

Произведение (коэффициент) растворимости ограниченно растворимых в воде соединений при температуре 298,15 К

Формула вещества	K_S или $[[P]$	Формула вещества	K_S или $[[P]$	Формула вещества	K_S или $[[P]$	Формула вещества	K_S или $[[P]$
$Al(OH)_3$	$1,90 \cdot 10^{-33}$	CaC_2O_4	$3,80 \cdot 10^{-9}$	$Mg(OH)_2$	$5,50 \cdot 10^{-12}$	$PbCO_3$	$7,24 \cdot 10^{-14}$
$AgBr$	$6,30 \cdot 10^{-13}$	$CaCrO_4$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	MgS	$2,00 \cdot 10^{-15}$	$PbCrO_4$	$1,77 \cdot 10^{-14}$
$AgCl$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	$Cd(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$MnCO_3$	$5,05 \cdot 10^{-10}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,50 \cdot 10^{-32}$
AgI	$1,50 \cdot 10^{-16}$	CdS	$1,20 \cdot 10^{-28}$	$Mn(OH)_2$	$4,00 \cdot 10^{-14}$	PbS	$6,80 \cdot 10^{-29}$
Ag_2S	$1,60 \cdot 10^{-49}$	$CdCO_3$	$2,50 \cdot 10^{-14}$	MnS	$1,40 \cdot 10^{-15}$	$PbSO_4$	$1,60 \cdot 10^{-8}$
Ag_2CO_3	$6,15 \cdot 10^{-12}$	CuC_2O_4	$2,91 \cdot 10^{-10}$	$NiCO_3$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$Pb(OH)_2$	$6,80 \cdot 10^{-13}$
Ag_2SO_4	$7,70 \cdot 10^{-5}$	$CuCO_3$	$2,36 \cdot 10^{-10}$	NiC_2O_4	$4,20 \cdot 10^{-10}$	$Ti(OH)_2$	$1,00 \cdot 10^{-35}$
Ag_2CrO_4	$1,10 \cdot 10^{-12}$	CuS	$4,00 \cdot 10^{-38}$	$Ni(OH)_2$	$1,60 \cdot 10^{-14}$	$TlBr$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Ag_3PO_4	$1,30 \cdot 10^{-20}$	Cu_2S	$2,60 \cdot 10^{-49}$	NiS	$1,10 \cdot 10^{-27}$	$TlCl$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$AgOH$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$CuBr$	$5,30 \cdot 10^{-9}$	$Sb(OH)_3$	$4,00 \cdot 10^{-42}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
As_2S_3	$4,10 \cdot 10^{-29}$	Cu_2Cl_2	$1,80 \cdot 10^{-7}$	Sb_2S_3	$2,90 \cdot 10^{-59}$	$TlSCN$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$AgBrO_3$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,10 \cdot 10^{-12}$	$Sn(OH)_2$	$5,00 \cdot 10^{-26}$	Hg_2Br_2	$1,30 \cdot 10^{-21}$
$AgIO_3$	$3,00 \cdot 10^{-8}$	$Cu(OH)_2$	$2,20 \cdot 10^{-20}$	SnS	$1,00 \cdot 10^{-27}$	Hg_2CO_3	$9,00 \cdot 10^{-17}$
$BaCrO_4$	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$Cr(OH)_3$	$6,70 \cdot 10^{-31}$	$SrCO_3$	$9,42 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$1,10 \cdot 10^{-18}$
$Ba(OH)_2$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	CoS	$3,10 \cdot 10^{-23}$	SrC_2O_4	$5,60 \cdot 10^{-9}$	Hg_2I_2	$1,20 \cdot 10^{-28}$
$BaCO_3$	$7,00 \cdot 10^{-9}$	$Co(OH)_2$	$2,00 \cdot 10^{-17}$	$SrCrO_4$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	HgS	$4,00 \cdot 10^{-53}$
BaC_2O_4	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$Co(OH)_3$	$2,00 \cdot 10^{-16}$	$Sr(OH)_2$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	Hg_2S	$1,00 \cdot 10^{-45}$
$BaSO_4$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$FeCO_3$	$2,50 \cdot 10^{-11}$	$SrSO_4$	$3,20 \cdot 10^{-7}$	Hg_2SO_4	$2,80 \cdot 10^{-7}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6,00 \cdot 10^{-39}$	$Fe(OH)_3$	$3,80 \cdot 10^{-38}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1,00 \cdot 10^{-31}$	ZnC_2O_4	$7,50 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$4,80 \cdot 10^{-9}$	$Fe(OH)_2$	$1,64 \cdot 10^{-15}$	$PbBr_2$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$ZnCO_3$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
$CaSO_4$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	FeS	$3,70 \cdot 10^{-20}$	PbI_2	$9,80 \cdot 10^{-9}$	$Zn(OH)_2$	$1,30 \cdot 10^{-17}$
$Ca(OH)_2$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$FePO_4$	$1,30 \cdot 10^{-22}$	$Pb(IO_3)_2$	$2,60 \cdot 10^{-13}$	ZnS	$7,40 \cdot 10^{-23}$
CaF_2	$4,00 \cdot 10^{-11}$	MgC_2O_4	$8,57 \cdot 10^{-5}$	$PbCl_2$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$ZnCO_3$	$1,50 \cdot 10^{-11}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1,20 \cdot 10^{-14}$	$MgNH_4PO_4$	$2,50 \cdot 10^{-13}$	PbC_2O_4	$3,40 \cdot 10^{-11}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$

Примечание: над осадками $Hg_3(PO_4)_2$ и $Fe_3(PO_4)_2$ ионы практически отсутствуют, что означает полную нерастворимость этих фосфатов в воде.

Таблица 5.4

Значения коэффициентов активности некоторых ионов в водных растворах при $T = 298,15$ К и различных значениях ионной силы раствора

Ионы	Коэффициенты активности f при ионной силе I раствора (моль/кг)							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
<i>Ионы неорганических соединений</i>								
H^+	0,975	0,967	0,950	0,993	0,914	0,880	0,860	0,830
Li^+, K^+, Na^+	0,975	0,965	0,948	0,929	0,903	0,865	0,825	0,780
$Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+$	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	0,750
$Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-$	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,850	0,805	0,755
$OH^-, F^-, CNS^-, CNO^-, HS^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, ClO_3^-, MnO_4^-$	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
$CdCl^+, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, HSO_3^-, H_2AsO_3^-$	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,860	0,820	0,775
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, S_4O_6^{2-}, S_2O_8^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}$	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
$Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, S_2O_4^{2-}, WO_4^{2-}$	0,903	0,868	0,805	0,743	0,668	0,553	0,460	0,375
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Be^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$	0,905	0,871	0,811	0,752	0,683	0,585	0,510	0,425
$PO_4^{3-}, [Fe(CN)_6]^{3-}, [Co(NO_2)_6]^{3-}$	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nb^{3+}, Sm^{3+}$	0,802	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
$[Fe(CN)_6]^{4-}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}, Ge^{4+}$	0,673	0,579	0,440	0,335	0,230	0,135	0,128	0,053
<i>Ионы органических соединений</i>								
$HCOO^-, CH_3COO^-, (CH_3)_3NH^+, NH_2CH_2COO^-, C_2H_5NH_3^+, CH_3NH_3^+, (CH_3)_4N^+, (CH_3)_2NH_2^+, (COO)_2^{2-}$	0,975	0,964	0,947	0,927	0,901	0,855	0,815	0,770
$(CH_2COO)_2^{2-}, H_2C(COO)_2^{2-}, HC_6H_5O_7^{2-}$	0,904	0,868	0,806	0,744	0,670	0,555	0,470	0,385
$C_6H_5O_7^{3-}$	0,796	0,728	0,616	0,510	0,405	0,270	0,180	0,115

Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы

Таблица 6.1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых простых и сложных веществ, и их ионов (по отношению к стандартному водородному электроду) при температуре 298,15 К

Окисленная форма	Кол-во электронов, участвующих в процессе	Восстановленная форма	Потенциал окислителя $\varphi_0, В$
Активный			
Ac^{3+}	3	Ac	-2,60
Азот			
$NH_3 + 3H^+$	2	$NH_4^+ + N_2$	+1,96
$2NO + 2H^+$	2	$N_2O + H_2O$	+1,68
$2NO_2 + 8H^+$	6	$N_2 + 4H_2O$	+1,52
$2HNO_2 + 6H^+$	6	$N_2 + 4H_2O$	+1,45
$HNO_2 + H^+$	1	$NO + H_2O$	+0,99
$NO_2^- + 7H^+$	6	$NH_3 + 2H_2O$	+0,73
$2NO_2^- + 3H_2O$	4	$N_2O + 6OH^-$	+0,27
$NO_2^- + H_2O$	1	$NO + 2OH^-$	-0,30
$2NO_3^- + 12H^+$	10	$N_2 + 6H_2O$	+1,21
$NO_3^- + 4H^+$	2	$NO + 2H_2O$	+0,94
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,87
$NO_3^- + 10H^+$	8	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,83
$2NO_3^- + 4H^+$	2	$N_2O_4 + 2H_2O$	+0,78
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2 + H_2O$	+0,73
$N_2 + 8H^+$	6	$2NH_4^+$	+0,28
$NO_3^- + H_2O$	2	$NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$NO_3^- + 6H_2O$	8	$NH_3 + 9OH^-$	-0,12
$2NO_3^- + 2H_2O$	2	$N_2O_4 + 4OH^-$	-0,73
$N_2O + 5H_2O$	4	$2NH_2OH + 4OH^-$	-0,85
$N_2 + 4H_2O$	4	$N_2H_4 + 4OH^-$	-1,05
Алюминий			
$AlO_2^- + 2H_2O$	3	$Al + 4OH^-$	-2,35
$Al(OH)_3$	3	$Al + 3OH^-$	-2,31
$[AlF_6]^{3-}$	3	$Al + 6F^-$	-2,07
Al^{3+}	3	Al	-1,66
Барий			
Ba^{2+}	2	Ba	-2,91
$Ba(OH)_2$	2	$Ba + 2OH^-$	-2,81
Бериллий			
$BeO + H_2O$	2	$Be + 2OH^-$	-2,61
$Be_2O_3^{2-} + 3H_2O$	4	$2Be + 6OH^-$	-2,28
Be^{2+}	2	Be	-1,85
Бор			
$H_3BO_3 + 3H^+$	3	$B + 3H_2O$	-0,73
Бром			
$BrO_4^- + 2H^+$	2	$BrO_3^- + H_2O$	+1,76
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,60
$2HBrO + 2H^+$	2	$Br_2 + 2H_2O$	+1,59
$BrO_3^- + 6H^+$	6	$Br^- + 3H_2O$	+1,49
$HBrO + H^+$	2	$Br^- + H_2O$	+1,35
Br_2	2	$2Br^-$	+1,07
$BrO^- + H_2O$	2	$Br^- + 2OH^-$	+0,76
$BrO_3^- + 3H_2O$	6	$Br^- + 6OH^-$	+0,60
$BrO_3^- + 2H_2O$	4	$BrO^- + 4OH^-$	+0,54
$BrO_3^- + 6H_2O$	10	$Br_2 + 12OH^-$	+0,50
$2BrO^- + 2H_2O$	2	$Br_2 + 4OH^-$	+0,43
Ванадий			
V^{2+}	2	V	-1,19
$VO_2^+ + 2H^+$	1	$VO^{2+} + H_2O$	-1,00
V^{3+}	1	V^{2+}	-0,26
$V(OH)_4^+ + 4H^+$	5	$V + 4H_2O$	-0,25
$VO_2^+ + 2H^+$	1	$V^{3+} + H_2O$	+0,32
$VO_2^+ + 4H^+$	3	$V^{2+} + 2H_2O$	+0,37
$VO_2^+ + 4H^+$	2	$V^{3+} + 2H_2O$	+0,66
$V(OH)_4^+ + 2H^+$	2	$VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00
$VO_4^{2-} + 6H^+$	1	$VO^{2+} + 3H_2O$	+1,03
$HVO_3 + 3H^+$	1	$VO^{2+} + 2H_2O$	+1,10
Висмут			
$Bi_2O_3 + 3H_2O$	6	$2Bi + 6OH^-$	-0,46

Bi^{3+}	3	Bi	+0,22
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+$	3	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,32
$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+$	2	$2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+$	2	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
Водород			
$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M.})$	2	H_2	-0,41
2H^+	2	H_2	0,00
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	2	3OH^-	+0,88
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
H_2	2	2H^-	+2,33
Вольфрам			
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,10
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+$	6	$\text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,09
$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,05
Галлий			
$\text{H}_2\text{GaO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1,22
Ga^{3+}	1	Ga^{2+}	-0,65
Ga^{3+}	3	Ga	-0,53
$\text{Ga}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	2	$2\text{Ga} + \text{H}_2\text{O}$	-0,40
Гафний			
$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	4	$\text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-2,50
Hf^{4+}	4	Hf	-1,70
$\text{HfO}^{2+} + 2\text{H}^+$	4	$\text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$	-1,68
Германий			
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
Ge^{2+}	2	Ge	+0,01
Железо			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2	$\text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,50
$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{r})}$	2	$\text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,88
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{r})}$	1	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	2	Fe	-0,44
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+$	8	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,09
Fe^{3+}	3	Fe	-0,04
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	+0,72
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77
$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{FeO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,90
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	3	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,90
Золото			
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	1	$\text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60
$[\text{AuCl}_4]^-$	3	$\text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00
Au^{3+}	2	Au^+	+1,29
Au^{3+}	3	Au	+1,50
Au^+	1	Au	+1,69
Индий			
$\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$2\text{In} + 6\text{OH}^-$	-1,18
$\text{In}(\text{OH})_3$	3	$\text{In} + 3\text{OH}^-$	-1,00
In^{3+}	1	In^{2+}	-0,40
In^{3+}	3	In	-0,34
Иридий			
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	+0,10
$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+$	1	$\text{Ir}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,77
$[\text{IrBr}_6]^{3-}$	1	$[\text{IrBr}_6]^{4-}$	+0,99
Иттрий			
$\text{Y}(\text{OH})_3$	3	$\text{Y} + 3\text{OH}^-$	-2,81
Y^{3+}	3	Y	-2,37
Йод			
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,47
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,51
$[\text{I}_3]^-$	2	3I^-	+0,53
I_2	2	2I^-	+0,54
$\text{HIO} + \text{H}^+$	2	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,02
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+$	8	$\text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$	2	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,60
Калий			
K^+	1	K	-2,92

Кальций			
Ca(OH)_2	2	$\text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3,02
Ca^{2+}	2	Ca	-2,87
Кадмий			
$[\text{Cd(CN)}_4]^{2-}$	2	$\text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
Cd(OH)_2	2	$\text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
$[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$	2	$\text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,44
Cd^{2+}	2	Cd	-0,40
Кислород			
O_2	1	O_2^-	-0,26
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,40
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,68
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M})$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (> 10^{-4} \text{ M})$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,27
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
Кобальт			
$[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$	1	$[\text{Co(CN)}_6]^{4-}$	-0,83
Co(OH)_2	2	$\text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
$[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$	2	$\text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
Co^{2+}	2	Co	-0,28
$[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$	1	$[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$	+0,10
Co(OH)_3	1	$\text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,20
Co^{3+}	3	Co	+0,33
Co^{3+}	1	Co^{2+}	+1,82
Кремний			
$[\text{SiF}_6]^{2-}$	4	$\text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,17
$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,79
$\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{SiH}_4 + 4\text{OH}^-$	-0,73
$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,60
$\text{Si} + 4\text{H}^+$	4	SiH_4	+0,10
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{Si} + 6\text{OH}^-$	+1,73
Лантан			
La(OH)_3	3	$\text{La} + 3\text{OH}^-$	-2,90
La^{3+}	3	La	-2,52
Литий			
Li^+	1	Li	-3,05
Магний			
Mg(OH)_2	2	$\text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
Mg^{2+}	2	Mg	-2,37
Марганец			
Mn(OH)_2	2	$\text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,55
Mn^{2+}	2	Mn	-1,18
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Mn(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
Mn(OH)_3	1	$\text{Mn(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,10
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,54
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Mn^{3+}	1	Mn^{2+}	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,54
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
Медь			
Cu_2S	2	$2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,95
CuS	2	$\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,76
2CuS	2	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$	-0,58
$[\text{Cu(CN)}_2]^-$	1	$\text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2	$2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,36
$\text{CuS} + 2\text{H}^+$	2	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$	-0,26
Cu(OH)_2	2	$\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,22
$[\text{Cu(NH}_3)_2]^+$	1	$\text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,11
2Cu(OH)_2	2	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,09
$[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$	2	$\text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,05
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,16
Cu^{2+}	2	Cu	+0,34
Cu^+	1	Cu	+0,52
Молибден			
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
Mo^{3+}	3	Mo	-0,20
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+$	6	$\text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,00
$[\text{Mo(CN)}_6]^{3-}$	1	$[\text{Mo(CN)}_6]^{4-}$	+0,73
Мышьяк			

$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+$	3	$\text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,25
2AsH_3	3	$2\text{As} + 3\text{H}_2$	+0,54
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	2	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	+0,71
Натрий			
Na^+	1	Na	-2,71
Никель			
NiS	2	$\text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1,07
Ni(OH)_2	2	$\text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72
$[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$	2	$\text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,48
Ni^{2+}	2	Ni	-0,25
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,49
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
Олово			
$[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$	2	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,96
$[\text{Sn(OH)}_5]^-$	2	$\text{HSnO}_2^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
SnS	2	$\text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,87
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	4	$\text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
Sn^{2+}	2	Sn	-0,14
Sn^{4+}	4	Sn	+0,01
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
Осмий			
$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O}$	8	$\text{Os} + 9\text{OH}^-$	+0,02
$[\text{OsCl}_6]^{3-}$	3	$\text{Os} + 6\text{Cl}^-$	+0,60
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+$	8	$\text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,85
Палладий			
Pd(OH)_2	2	$\text{Pd} + 2\text{OH}^-$	+0,07
Pd(OH)_4	2	$\text{Pd(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,80
Pd^{2+}	2	Pd	+0,99
$\text{PdO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{PdO}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,20
$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	2	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,29
Платина			
PtS	2	$\text{Pt} + \text{S}^{2-}$	-0,83
$\text{PtS} + 2\text{H}^+$	2	$\text{Pt} + \text{H}_2\text{S}$	-0,30
$[\text{Pt(OH)}_6]^{2-}$	2	$\text{Pt(OH)}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,16
Pt(OH)_2	2	$\text{Pt} + 2\text{OH}^-$	+0,58
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	2	$\text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0,63
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	2	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,68
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	2	$\text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,73
$\text{Pt(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	2	$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,98
Pt^{2+}	2	Pt	+1,20
Полоний			
$\text{Po} + 2\text{H}^+$	2	H_2Po	-1,00
$\text{PoO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{Po} + 6\text{OH}^-$	-0,49
Po^{2+}	2	Po	+0,65
$\text{PoO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Po}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{PoO}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{PoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,52
Радий			
Ra^{2+}	2	Ra	-2,92
Рений			
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,59
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$	7	$\text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0,58
$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0,57
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,25
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+$	7	$\text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,51
Родий			
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$2\text{Rh} + 6\text{OH}^-$	+0,04
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	3	$\text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	+0,44
Rh^{3+}	3	Rh	+0,80
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	2	$2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{RhO}_2^+ + 2\text{H}^+$	3	$\text{Rh} + \text{H}_2\text{O}$	+1,40
Ртуть			
$[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$	2	$\text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{Hg}_2(\text{CN})_2$	2	$2\text{Hg} + 2\text{CN}^-$	-0,36
Hg_2I_2	2	$2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,04
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	2	$\text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,039

HgO + H ₂ O	2	Hg + 2OH ⁻	+0,10
Hg ₂ O + H ₂ O	2	2Hg + 2OH ⁻	+0,12
Hg ₂ Br ₂	2	2Hg + 2Br ⁻	+0,14
[HgBr ₄] ²⁻	2	Hg + 4Br ⁻	+0,22
Hg ₂ Cl ₂	2	2Hg + 2Cl ⁻	+0,27
Hg ₂ SO ₄	2	2Hg + SO ₄ ²⁻	+0,61
2HgCl ₂	2	Hg ₂ Cl ₂ + 2Cl ⁻	+0,63
Hg ₂ ²⁺	2	2Hg	+0,80
Hg ²⁺	2	Hg	+0,85
2Hg ²⁺	2	Hg ₂ ²⁺	+0,92
HgO + 2H ⁺	2	Hg + H ₂ O	+0,93
Рубидий			
Rb ⁺	1	Rb	-2,99
Рутений			
RuO ₂ + 2H ₂ O	4	Ru + 4OH ⁻	-0,04
RuO ₄ ⁻	1	RuO ₄ ²⁻	+0,60
[RuCl ₅] ²⁻	3	Ru + 5Cl ⁻	+0,61
RuO ₂ + 4H ⁺	4	Ru + 2H ₂ O	+0,79
Свинец			
PbS	2	Pb + S ²⁻	-0,93
PbO + H ₂ O	2	Pb + 2OH ⁻	-0,58
HPbO ₂ + H ₂ O	2	Pb + 3OH ⁻	-0,54
PbSO ₄	2	Pb + SO ₄ ²⁻	-0,36
PbO ₂ + 2H ₂ O	4	Pb + 4OH ⁻	-0,16
Pb ²⁺	2	Pb	-0,13
PbS + 2H ⁺	2	Pb + H ₂ S	+0,07
PbO ₂ + H ₂ O	2	PbO + 2OH ⁻	+0,25
PbO ₂ + 4H ⁺	2	Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,45
PbO ₂ + 4H ⁺ + SO ₄ ²⁻	2	PbSO ₄ + 2H ₂ O	+1,68
Pb ⁴⁺	2	Pb ²⁺	+1,69
Селен			
Se	2	Se ²⁻	-0,78
Se + 2H ⁺	2	H ₂ Se	-0,36
SeO ₄ ²⁻ + H ₂ O	2	SeO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	+0,03
Сера			
2SO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O	2	S ₂ O ₄ ²⁻ + 4OH ⁻	-1,26
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O	2	SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,92
SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O	6	S ²⁻ + 6OH ⁻	-0,60
2SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O	4	S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻	-0,57
S	2	S ²⁻	-0,55
2SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	2	S ₂ O ₆ ²⁻ + 2H ₂ O	-0,10
S ₂ O ₃ ²⁻ + 6H ⁺	8	2[S ₂] ²⁻ + 3H ₂ O	+0,03
S + 2H ⁺	2	H ₂ S	+0,17
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	2	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,17
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	2	SO ₂ + 2H ₂ O	+0,23
2SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺	8	S ₂ O ₃ ²⁻ + 5H ₂ O	+0,29
SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺	6	S + 4H ₂ O	+0,41
2SO ₂ + 2H ⁺	4	S ₂ O ₃ ²⁻ + H ₂ O	+0,42
H ₂ SO ₃ + 4H ⁺	4	S + 3H ₂ O	+0,45
SO ₂ + 4H ⁺	4	S + 2H ₂ O	+0,48
S ₂ O ₃ ²⁻ + 6H ⁺	4	2S + 3H ₂ O	+0,51
S ₂ O ₈ ²⁻	2	2SO ₄ ²⁻	+2,01
Серебро			
Ag ₂ S	2	2Ag + S ²⁻	-0,71
[Ag(CN) ₃] ²⁻	1	Ag + 3CN ⁻	-0,51
[Ag(CN) ₂] ⁻	1	Ag + 2CN ⁻	-0,30
AgI	1	Ag + I ⁻	-0,15
AgCN	1	Ag + CN ⁻	-0,04
Ag ₂ S + 2H ⁺	2	2Ag + H ₂ S	-0,03
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	1	Ag + 2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,01
AgBr	1	Ag + Br ⁻	+0,07
AgCl	1	Ag + Cl ⁻	+0,22
[Ag(SO ₃) ₂] ³⁻	1	Ag + 2SO ₃ ²⁻	+0,30
Ag ₂ O + H ₂ O	2	2Ag + 2OH ⁻	+0,34
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1	Ag + 2NH ₃	+0,37
2AgO + H ₂ O	2	Ag ₂ O + 2OH ⁻	+0,57
Ag ₂ O ₃ + H ₂ O	2	2AgO + 2OH ⁻	+0,74
Ag ⁺	1	Ag	+0,80
Ag ²⁺	1	Ag ⁺	+1,98
Скандий			
Sc(OH) ₃	3	Sc + 3OH ⁻	-2,61
Sc ³⁺	3	Sc	-2,08

Стронций			
Sr^{2+}	2	Sr	-2,89
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	2	$\text{Sr} + 2\text{OH}^-$	-2,88
Сурьма			
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,67
$\text{Sb} + 3\text{H}^+$	3	SbH_3	-0,51
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
Sb^{3+}	3	Sb	-0,20
Таллий			
Tl_2S	2	$2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	-0,97
TlI	1	$\text{Tl} + \text{I}^-$	-0,76
TlI_3	3	$\text{Tl} + 3\text{I}^-$	-0,75
TlBr	1	$\text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,66
TlCl	1	$\text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,56
Tl^+	1	Tl	-0,34
$\text{Tl}(\text{OH})_3$	2	$\text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	-0,05
Tl^{3+}	2	Tl^+	+1,25
Тантал			
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+$	10	$2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,81
Теллур			
Te	2	Te^{2-}	-0,92
$\text{Te} + 2\text{H}^+$	2	H_2Te	-0,69
$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,40
Технеций			
Tc^{2+}	2	Tc	+0,40
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Tc}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,60
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,70
Титан			
Ti^{2+}	2	Ti	-1,75
Ti^{3+}	3	Ti	-1,63
$[\text{TiF}_6]^{2-}$	4	$\text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,19
$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,95
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	4	$\text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
Ti^{3+}	1	Ti^{2+}	-0,37
Ti^{4+}	1	Ti^{3+}	-0,04
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	1	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
Углерод			
$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{HCON} + 3\text{OH}^-$	-1,14
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,97
$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{HCO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-0,95
$\text{HCON} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-0,59
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{CH}_4 + 2\text{OH}^-$	-0,25
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	2	HCOOH	-0,14
$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+$	2	$\text{CH}_3\text{CON} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01
$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+$	2	$\text{HCON} + \text{H}_2\text{O}$	+0,13
$\text{C} + 4\text{H}^+$	4	CH_4	+0,24
$\text{HCON} + 2\text{H}^+$	2	CH_3OH	+0,37
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}^+$	2	C_2H_6	+0,59
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+$	2	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+0,70
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}^+$	2	C_2H_4	+0,73
CCl_4	4	$\text{C} + 4\text{Cl}^-$	+1,18
Фосфор			
H_2PO_2^-	1	$\text{P} + 2\text{OH}^-$	-1,92
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{P} + 5\text{OH}^-$	-1,68
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,56
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,05
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,88
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,59
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+$	1	$\text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+$	3	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,49
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+$	2	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$\text{P} + 3\text{H}^+$	3	PH_3	-0,06
Фтор			
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+$	2	2HF	+3,06
F_2	2	2F^-	+2,87
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+$	2	$\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,25
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+$	4	$2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,10
Хлор			

$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{ClO}_2 + 20\text{H}^-$	-0,45
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{ClO}_2^- + 20\text{H}^-$	+0,33
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{ClO}_3^- + 20\text{H}^-$	+0,48
$2\text{ClO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}_2 + 40\text{H}^-$	+0,52
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$	8	$\text{Cl}^- + 80\text{H}^-$	+0,59
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{ClO}^- + 20\text{H}^-$	+0,63
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{Cl}^- + 60\text{H}^-$	+0,88
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}^- + 20\text{H}^-$	+0,95
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}^- + 20\text{H}^-$	+1,03
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+$	2	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
ClO_2	1	ClO_2^-	+1,21
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,27
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+$	1	HClO_2	+1,36
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	7	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
Cl_2	2	2Cl^-	+1,39
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$	8	$\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	5	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,59
$\text{HClO} + \text{H}^+$	1	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
Хром			
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	3	$\text{Cr} + 30\text{H}^-$	-1,30
$\text{CrO}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Cr} + 40\text{H}^-$	-1,20
Cr^{2+}	2	Cr	-0,86
CrCl_2	3	$\text{Cr} + 2\text{Cl}^-$	-0,74
Cr^{3+}	3	Cr	-0,71
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 50\text{H}^-$	-0,12
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Цезий			
Cs^+	1	Cs	-2,92
Церий			
Ce^{3+}	3	Ce	+2,48
Ce^{4+}	1	Ce^{3+}	+1,74
Цинк			
ZnS	2	$\text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,44
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	2	$\text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	2	$\text{Zn} + 20\text{H}^-$	-1,24
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Zn} + 40\text{H}^-$	-1,21
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2	$\text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
Zn^{2+}	2	Zn	-0,76
Цирконий			
$\text{H}_2\text{ZrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4	$\text{Zr} + 40\text{H}^-$	-2,32
Zr^{4+}	4	Zr	-1,53
$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43

Таблица 6.2

Константы «а» и «b» в уравнении Тафеля для реакции катодного восстановления водорода на металлических электродах при температуре 298,15 К и плотности тока $i = 1 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$

Металл электрода	Константы Тафеля в растворах, <i>B</i>				Металл электрода	Константы Тафеля в растворах, <i>B</i>			
	кислотных		основных			кислотных		основных	
	a	b	a	b		a	b	a	b
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12	Mo	0,66	0,08	0,67	0,14
Al	1,33	0,10	0,64	0,14	Nb	0,80	0,10	–	–
Au	0,40	0,12	–	–	Ni	0,63	0,10	0,65	0,10
Be	1,08	0,12	–	–	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Bi	0,84	0,12	–	–	Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Ge	0,97	0,12	–	–	Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Cd	1,40	0,18	1,05	0,16	Sb	1,00	0,11	–	–
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Cu	0,86	0,12	0,96	0,12	Ti	0,82	0,14	0,83	0,14
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Tl	1,55	0,14	–	–
Hg	1,41	0,11	1,54	0,11	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12
Mn	0,80	0,11	0,91	0,12	W	0,43	0,10	–	–

Таблица 6.3

Приближенные значения перенапряжения водорода и кислорода на электродах при температуре

298,15 К и плотности тока $i = 1 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$

Материал электрода	$\eta, \text{В}$	Материал электрода	$\eta, \text{В}$	Материал электрода	$\eta, \text{В}$
а) Перенапряжение водорода на катоде					
Ag	0,34	Cu	0,48	Pt(блест)	0,07
Al	0,58	Fe	0,36	Pt(гладк)	0,09
Au	0,15	Hg	1,10	Pt(черн)	0,00
Bi	0,40	Ni	0,30	Sb	0,63
Ge	0,39	Pb	1,05	Sn	0,63
Cd	0,51	Mo	0,35	Zn	0,83
Co	0,32				
б) Перенапряжение кислорода на аноде					
Ag	0,97	Fe	1,07	Pb	1,44
C(граф)	1,17	Ni	1,09	Sn	1,21
Cd	1,38	Pt(блест)	0,00	Zn	1,75
Co	1,25	Pt(гладк)	0,45	W	—
Cu	1,05	Pt(черн)	0,25		

Таблица 6.4

Значения химических M_3 (г/моль) и электрохимических $\mathcal{E}$ (г/А·с) эквивалентов некоторых ионов

Катион	$M_3, \text{г/моль}$	$\mathcal{E}, \text{г/А·с}$	Анион	$M_3, \text{г/моль}$	$\mathcal{E}, \text{г/А·с}$
Ag^+	107,88	$1,118 \cdot 10^{-3}$	Br^-	79,92	$0,828 \cdot 10^{-3}$
Al^{3+}	8,99	$0,093 \cdot 10^{-3}$	BrO_3^-	25,58	$0,265 \cdot 10^{-3}$
Au^+	197,20	$2,043 \cdot 10^{-3}$	Cl^-	35,46	$0,368 \cdot 10^{-3}$
Au^{3+}	65,70	$0,681 \cdot 10^{-3}$	ClO_3^-	16,69	$0,173 \cdot 10^{-3}$
Ba^{2+}	68,70	$0,712 \cdot 10^{-3}$	CrO_4^{2-}	19,33	$0,200 \cdot 10^{-3}$
Be^{2+}	4,50	$0,047 \cdot 10^{-3}$	HCOO^-	11,50	$0,117 \cdot 10^{-3}$
Bi^{3+}	69,67	$0,722 \cdot 10^{-3}$	CH_3COO^-	14,75	$1,498 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	20,04	$0,208 \cdot 10^{-3}$	CN^-	5,20	$0,539 \cdot 10^{-4}$
Cd^{2+}	56,20	$0,582 \cdot 10^{-3}$	CO_3^{2-}	30,00	$0,311 \cdot 10^{-3}$
Co^{2+}	29,47	$0,305 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	44,00	$0,456 \cdot 10^{-3}$
Cr^{3+}	17,34	$0,180 \cdot 10^{-3}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	18,00	$0,187 \cdot 10^{-3}$
Cu^+	63,57	$0,659 \cdot 10^{-3}$	F^-	19,00	$0,197 \cdot 10^{-3}$
Cu^{2+}	31,77	$0,329 \cdot 10^{-3}$	I^-	126,42	$1,310 \cdot 10^{-3}$
Fe^{2+}	27,92	$0,289 \cdot 10^{-3}$	IO_3^-	34,88	$0,362 \cdot 10^{-3}$
Fe^{3+}	18,61	$0,193 \cdot 10^{-3}$	NO_3^-	12,20	$0,126 \cdot 10^{-3}$
H^+	1,008	$0,010 \cdot 10^{-3}$	OH^-	17,00	$0,177 \cdot 10^{-3}$
Hg_2^{2+}	200,58	$2,079 \cdot 10^{-3}$	S^{2-}	16,03	$0,170 \cdot 10^{-3}$
Hg^{2+}	100,27	$1,039 \cdot 10^{-3}$	SO_4^{2-}	16,00	$0,166 \cdot 10^{-3}$
K^+	39,10	$0,405 \cdot 10^{-3}$	Se^{2-}	39,50	$0,411 \cdot 10^{-3}$
Li^+	6,94	$0,072 \cdot 10^{-3}$	SiO_3^{2-}	19,02	$0,197 \cdot 10^{-3}$
Mg^{2+}	12,16	$0,126 \cdot 10^{-3}$	MnO_4^-	23,79	$0,247 \cdot 10^{-3}$
Mn^{2+}	27,47	$0,285 \cdot 10^{-3}$	NO_2^-	15,33	$0,159 \cdot 10^{-3}$
Na^+	22,90	$0,238 \cdot 10^{-3}$	FeO_4^{2-}	29,99	$0,310 \cdot 10^{-3}$
Ni^{2+}	29,34	$0,304 \cdot 10^{-3}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	28,00	$0,290 \cdot 10^{-3}$
Pb^{2+}	103,60	$1,074 \cdot 10^{-3}$	SO_3^{2-}	20,0	$0,207 \cdot 10^{-3}$
Sb^{3+}	40,59	$0,421 \cdot 10^{-3}$	SiF_6^{2-}	71,05	$1,473 \cdot 10^{-3}$
Sn^{2+}	59,40	$0,616 \cdot 10^{-3}$	AuCl_4^-	339,0	$3,513 \cdot 10^{-3}$
Sn^{4+}	26,90	$0,308 \cdot 10^{-3}$	WO_4^{2-}	41,31	$0,426 \cdot 10^{-3}$
Sr^{2+}	43,80	$0,454 \cdot 10^{-3}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	13,71	$0,142 \cdot 10^{-3}$
Zn^{2+}	32,69	$0,339 \cdot 10^{-3}$	PO_4^{3-}	31,66	$0,328 \cdot 10^{-3}$

Электрические свойства растворов электролитов

Таблица 7.1

Удельная электрическая проводимость некоторых веществ в растворах электролитов различных концентраций при температуре 298,15 К

Раствор вещества	Химическая формула	Удельная электрическая проводимость κ (См/см), при концентрациях		
		1,0 н.	0,5 н.	0,1 н.
Кислоты				
Соляная	HCl	0,3000	0,1800	0,0380
Серная	H ₂ SO ₄	0,1700	0,1000	0,0250
Плавиковая	HF	-	0,0080	0,0040
Уксусная	CH ₃ COOH	0,0015	0,0011	0,0005
Хромовая	H ₂ CrO ₄	0,3100	0,1700	0,0370
Щелочи				
Калия гидроксид	KOH	0,2000	0,1000	0,0220
Натрия гидроксид	NaOH	0,1720	0,1000	0,0200
Соли				
Аммония хлорид	NH ₄ Cl	0,1070	0,0570	0,0128
Калия хлорид	KCl	0,110	0,0590	0,0128
Натрия хлорид	NaCl	0,0830	0,0450	0,0108
Никеля (II) хлорид	NiCl ₂	0,0171	0,0400	0,0095
Аммония сульфат	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,0800	0,0435	0,0106
Кадмия сульфат	CdSO ₄	0,0273	0,0161	0,0047
Магния сульфат	MgSO ₄	0,0334	0,0202	0,0059
Меди (II) сульфат	CuSO ₄	0,0294	0,0178	0,0062
Натрия сульфат	Na ₂ SO ₄	0,0588	0,0340	0,0090
Никеля (II) сульфат	NiSO ₄	0,030	0,0188	0,0051
Цинка сульфат	ZnSO ₄	0,0300	0,0188	0,0055
Натрия карбонат	Na ₂ CO ₃	0,0525	0,0322	0,0083
Натрия дигидрофосфат	NaH ₂ PO ₄	0,0320	0,0190	0,0050
Свинца (II) тетрафторборат	[Pb(BF ₄) ₂]	0,1090	-	-

Таблица 7.2

Предельная молярная электрическая проводимость эквивалентов некоторых катионов $\lambda_{\text{к}}^{\infty} (1/z_{\text{Cat}}) \cdot 10^{-4}$ и анионов $\lambda_{\text{а}}^{\infty} (1/z_{\text{An}}) \cdot 10^{-4}$ См · м²/моль в водном растворе при различных температурах

Ион-эквивалент	Предельные эквивалентные электропроводности при температурах (в °K)									Температурный коэффициент <i>a</i>
	273	278	288	291	298	308	318	328	373	
Катионы										
H ⁺	225,0	250,1	300,6	315,0	349,8	397,0	441,4	483,1	630,0	0,014
Li ⁺	19,4	22,8	30,2	32,8	38,7	48,0	58,0	68,7	115,0	0,021
Na ⁺	26,5	30,3	39,8	42,8	50,8	61,5	73,7	86,9	145,0	0,021
K ⁺	40,7	46,7	59,7	63,9	73,5	88,2	103,5	119,3	195,0	0,019
Rb ⁺	43,9	50,1	63,4	66,5	77,8	92,9	108,5	124,2	-	0,021
Cs ⁺	44,0	50,0	63,2	67,0	77,2				-	0,019
Ag ⁺	33,1	-	-	53,5	61,9	92,1	107,5	123,7	175,0	0,019
NH ₄ ⁺	40,2	-	-	63,9	73,6	-	-	-	180,0	0,019
½Mg ²⁺	28,9	-	-	44,9	53,0	-	-	-	165,0	0,022
½Ca ²⁺	31,2	-	47,0	50,7	59,5	88,7	-	-	-	0,021
½Sr ²⁺	31,0	-	-	50,6	59,5	-	88,2	-	180,0	0,021
½Ba ²⁺	34,0	-	-	54,6	63,6	73,3	-	-	-	0,020
½Cd ²⁺	28,0	-	-	45,1	54,0	-	-	-	195,0	0,020
½Fe ²⁺	28,0	-	-	44,5	53,5	-	-	-	-	0,024
½Cu ²⁺	28,0	-	-	45,3	56,6	-	-	-	-	0,024
½Zn ²⁺	28,0	-	-	45,0	54,0	-	-	-	-	0,019

$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$					70,0					
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$					68,0					
$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$					63,0					
$\frac{1}{3}\text{Pt}^{3+}$					69,8					
Анионы										
OH^-	105,0	-	-	171,0	198,3	-	-	-	450,0	0,020
F^-	-	47,5	61,4	47,3	55,4	92,2	108,9	126,4	-	0,021
Cl^-	41,0	49,2	63,1	66,0	76,3				212,0	0,019
Br^-	42,6	48,6	62,2	68,0	78,1	94,0		127,9	-	0,019
I^-	41,4	-	-	66,5	76,8	92,4	108,6	125,4	-	0,019
NO_3^-	40,0	-	-	62,3	71,5	85,5	-	-	195,0	0,018
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	41,0	-	-	68,4	80,0	-	-	-	260,0	0,020
$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	42,0	-	-	72,0	85,0	-	-	-	-	0,021
$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$					69,3					
HCO_3^-					44,5					
ClO_4^-					67,3					
$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$					74,0					
$\frac{1}{2}\text{HPO}_4^{2-}$					57,0					
$\frac{1}{3}\text{H}_2\text{PO}_4^-$					12,0					
HCOO^-					54,6					
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$					35,8					
CH_3COO^-					40,9					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$					32,3					
$\frac{1}{4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$					110,5					
$\frac{1}{3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$					100,9					

Таблица 7.3

Значения потенциалов электродов сравнения, измеренных относительно нормального водородного электрода при температуре 298,15 К

№ п/п	Наименование электрода сравнения, графическая формула	Электродная реакция	Формула или значение потенциала, В
1	Каломельный электрод (КЭС), $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ Чаще применяется насыщенный КЭС	$\varphi_{\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 0,1 \text{ н. KCl}}^0 = 0,3341 - 6,0 \cdot 10^{-5}(t - 25)$ $\varphi_{\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1,0 \text{ н. KCl}}^0 = 0,2812 - 2,4 \cdot 10^{-4}(t - 25)$ $\varphi_{\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{\text{насыщ}}}^0 = 0,2415 - 6,5 \cdot 10^{-4}(t - 25)$
2	Хлорсеребряный электрод $\text{Ag} \text{AgCl}, \text{KCl}$	$\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\varphi_{\text{Ag} \text{AgCl}}^0 = 0,2224 - 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg a(\text{Cl}^-)$ применяется в широком диапазоне pH
3	Оксидно-ртутный электрод $\text{Hg} \text{HgO}, \text{KOH}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_{\text{Hg} \text{HgO}}^0 = 0,098 + 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg \frac{\sqrt{a(\text{H}_2\text{O})}}{a(\text{OH}^-)}$ При $a(\text{H}_2\text{O}) = 1,0$ кг/моль $\varphi_{\text{Hg} \text{HgO}}^0 = 0,926 - 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \text{pH}$
4	Ртутно-сульфатный электрод $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$ Применяется в сульфатных электролитах	$\varphi_{\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4}^0 = 0,6641 - 0,0296 \cdot \lg a(\text{SO}_4^{2-})$ В 1 н. р-ре Na_2SO_4 $\varphi_{\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4}^0 = 0,6141 - 8,0 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 25)$
5	Цинковый электрод $\text{Zn} \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{KOH}$; Кадмиевый электрод $\text{Cd} \text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Cd} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{CdSO}_4 + \text{H}_2$ Применяются для измерения $U_{\text{вых}}$ аккумуляторов	$\varphi_{\text{Zn} \text{Zn}(\text{OH})_2 (5 \text{ н.})}^0 = -1,24 \text{ В (для щелочных акк.)}$ $\varphi_{\text{Cd} \text{Zn}^+ (10 \text{ н.})}^0 = -0,40 \text{ В (для кислотных акк.)}$

Физико-химические свойства некоторых металлов

Таблица 8.1

Физические и электрические константы некоторых металлов

Металл, химический символ	Молярная масса, г/моль	Температура плавления, К	Удельное сопротивление, $\rho \cdot 10^{-6}$ (Ом · м)	Эквивалентная электропроводность, $\lambda \cdot 10^{-4}$ ($\frac{\text{см}^2}{\text{моль}}$)	Теплопроводность, Q (МДж/кг·К)	Микротвердость, НВ (Н/мм ²)
Алюминий Al	26,98	933	0,028	0,215	2219,0	147,09-245,15
Бериллий Be	9,01	1558	0,059	0,520	1591,0	588,36-1372,84
Ванадий V	50,94	1993	0,190	0,120	-	2549,56
Висмут Bi	208,98	544	1,010	0,030	83,74	88,25
Вольфрам W	183,85	3653	0,050	0,032	1591,0	3432,10
Железо Fe	55,85	1803	0,097	0,108	728,50	588,36
Золото Au	196,97	1336	0,023	0,031	3140,10	1814,11
Индий In	114,82	429	0,084	0,056	238,65	9,81
Иридий Ir	192,22	2727	0,050	0,031	586,15	-
Кадмий Cd	112,41	594	0,076	0,055	929,47	156,90
Кобальт Co	58,93	1765	0,062	0,093	711,76	1225,75
Магний Mg	24,31	923	0,045	0,243	1716,59	343,21
Марганец Mn	54,94	1520	1,850	0,121	502,42	-
Медь Cu	63,55	1356	0,017	0,092	3914,66	343,21
Молибден Mo	95,94	2895	0,052	0,059	1465,38	1568,96
Никель Ni	58,70	1725	0,068	0,107	900,16	784,48-1176,72
Олово Sn	118,69	505	0,115	0,054	669,89	392,24
Палладий Pd	106,42	1828	0,109	0,054	669,89	-
Платина Pt	195,08	2047	0,098	0,032	711,76	392,24-539,33
Рений Re	186,21	3443	0,198	0,033	-	-
Родий Rh	102,91	2239	0,043	0,059	879,23	1431,68
Рутений Ru	101,07	2773	0,076	0,055	-	-
Свинец Pb	207,20	600	0,207	0,031	355,98	39,22-68,64
Серебро Ag	107,87	1233	0,016	0,056	1418,68	245,15
Сурьма Sb	121,75	903	0,386	0,050	188,41	343,21-392,24
Тантал Ta	180,95	3273	0,144	0,033	544,28	-
Титан Ti	47,90	2093	0,800	0,113	376,81	1568,96-2549,56
Хром Cr	52,00	2163	0,039	0,110	2721,42	686,42
Цинк Zn	65,38	692	0,055	0,092	1256,04	343,21

Таблица 8.2

Плотности некоторых металлов и сплавов при температуре 293,15 К

Металл	Плотность, г/см ³	Металл	Плотность, г/см ³
Алюминий	2,70	Медь	8,90
Висмут	9,82	Натрий	0,97
Вольфрам	19,10	Никель	8,60
Железо	7,87	Олово	7,40
Золото	19,33	Платина	21,15
Кадмий	8,65	Ртуть	13,55
Кальций	1,54	Свинец	11,34
Калий	0,86	Серебро	10,55
Кобальт	8,80	Сурьма	6,69
Магний	1,74	Титан	4,50
Марганец	7,30	Хром	6,70
		Цинк	7,13
СПЛАВ		Плотность, г/см ³	
Бронза алюминиевая БрА7		7,8	
Бронза оловянистая БрО10		8,7	
Латунь Л68		8,60	
Латунь (томпак) Л90		8,78	
Свинцово-сурьмяный сплав (6 % Sb)		10,89	
Сталь Х13 нержавеющая		7,75	
Сталь IX18Н9Т конструкционная		7,80	
Сталь СТЗ многоуглеродистая		7,84	

Предельно допустимые концентрации (ПДК) некоторых загрязняющих веществ в водоемах

Химическое соединение	Формула	ПДК (мг/л)
Аммиак	NH_3	0,05
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,0001
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,05
Бария соединения в пересчете на Ba^{2+}	Ba^{2+}	2,0
Бензол	C_6H_6	0,5
Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,0001
Бериллия соединения в пересчете на Be^{2+}	Be^{2+}	0,0002
Бромнафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	0,000001
Ванадия соединения в пересчете на V(5)	-	0,001
Вольфрамат-ион	WO_4^{2-}	0,0008
Гидразингидрат	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,01
Гранозан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$	0,00001
ДДТ технический	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$	Отсутствие!
Диэтилдитиокарбамат натрия	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCS}_2\text{Na}$	0,0001
Железа (2) катион	Fe^{2+}	0,005
Железа (3) катион	Fe^{3+}	0,05
И-21-Д Ингибитор коррозии металлов	-	0,0001
Кадмия хлорид в пересчете на Cd^{2+}	CdCl_2	0,01
Калия цианид в пересчете на CN^-	KCN	0,01
Калия дихромат	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,05
Карбофос	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$	Отсутствие!
Кобальт-катион	Co^{2+}	0,01
Лития гидроксид в пересчете на Li^+	LiOH	0,0007
Меди сульфат в пересчете на Cu^{2+}	CuSO_4	0,001
Молибдена соединения в пересчете на Mo(6)	MoO_4^{2-}	0,0012
Мышьяка оксид в пересчете на As^{3+}	As_2O_3	0,05
Нафталин	C_{10}H_8	0,004
Соли никеля в пересчете на Ni^{2+}	Ni^{2+}	0,10
Ртuti оксид в пересчете на Hg^{2+}	HgO	0,00005
Ртuti сульфат	HgSO_4	0,00001
Свинца соединения в пересчете на Pb^{2+}	Pb^{2+}	0,0510
Селена соединения в пересчете на SeO_3^{2-}	SeO_3^{2-}	0,001
Серебро	Ag	0,05
Сулема	HgCl_2	0,00001
Сурьмы соединения в пересчете на Sb(5)	-	0,05
Теллура соединения в пересчете на Te^{2+}	Te^{2+}	0,0026
Титана соединения в пересчете на Ti(4)	-	0,10
Трихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	0,001
Уран естественный	U	0,05
Фенолы	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и др.	0,001
Хлор свободный	Cl_2	Отсутствие!
Хлорофос и его производные	-	Отсутствие!
Хлороформ	CHCl_3	0,005
Хрома соединения в пересчете на Cr(6)	-	0,001
Цианистоводородная кислота	HCN	0,10
Цианиды	CN^-	0,05
Циклогексан	C_6H_{12}	0,01
Цинка катион	Zn^{2+}	0,01
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	0,001
Этилцеллюлоза	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 - x (\text{OC}_2\text{H}_5)_x]_n$	7,0
Янтарная кислота	$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$	0,01

Таблица 9.2

Предельно-допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ в воздухе населенных пунктов

№ п/п	Загрязняющее вещество	Формула	ПДК, мг/м³		Класс опасности
			Максимальная разовая	Среднесуточная	
Основные					
1.	Твердые (пыль)	-	0,5	0,15	3
2.	Серы диоксид	SO ₂	0,5	0,05	3
3.	Азота диоксид	NO ₂	0,085	0,04	2
4.	Азота оксид	NO	0,4	0,06	3
5.	Углерода оксид	CO	5,0	3,0	4
Специфические					
6.	Аммиак	NH ₃	0,2	0,04	4
7.	Ангидрид уксусный	(CH ₃ CO) ₂ O	0,5	0,05	3
8.	Ацетальдегид	CH ₃ CHO	0,01	0,01	3
9.	Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	0,35	0,35	4
10.	Ацетофенон	C ₆ H ₅ COCH ₃	0,003	0,003	3
11.	Бензапирен	C ₂₀ H ₁₂	-	0,00001	1
12.	Бензол	C ₆ H ₆	1,5	0,8	2
13.	Бутан	C ₄ H ₁₀	200,0	-	4
14.	Ванадия оксид	V ₂ O ₅	-	0,002	2
15.	Гексан	C ₆ H ₁₄	60,0	-	4
16.	Гексахлорциклогексан	C ₆ H ₆ Cl ₆	0,03	0,03	1
17.	Диметиламин	(CH ₃) ₂ NH	0,005	0,005	2
18.	Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	3,0	1,0	2
19.	Кадмия оксид	CdO	-	0,001	2
20.	Кислота серная	H ₂ SO ₄	0,3	0,1	2
21.	Кислота уксусная	CH ₃ COOH	0,2	0,06	3
22.	Ксилол	C ₈ H ₁₀	0,2	0,2	3
23.	Марганца оксид	MnO ₂	-	0,001	2
24.	Меди оксид	CuO	-	0,002	2
25.	Метилацетат	CH ₃ COOCH ₃	0,07	0,07	4
26.	Мышьяк	As	0,003	0,003	2
27.	Нафталин	C ₁₀ H ₈	0,003	0,003	4
28.	Никель-катион	Ni ²⁺	-	0,001	2
29.	Пентан	C ₅ H ₁₂	100,0	25,0	4
30.	Пиридин	C ₅ H ₅ N	0,08	0,08	2
31.	Пропилен	C ₃ H ₆	3,0	3,0	3
32.	Ртуть	Hg	-	0,0003	1
33.	Свинец	Pb	-	0,0003	1
34.	Сероводород	H ₂ S	0,008	0,008	2
35.	Сероуглерод	CS ₂	0,03	0,005	2
36.	Спирт изобутиловый	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	0,10	0,10	4
37.	Спирт изопропиловый	(CH ₃) ₂ CHOH	0,60	0,60	3
38.	Спирт метиловый	CH ₃ OH	1,0	0,5	3
39.	Спирт этиловый	C ₂ H ₅ OH	5,0	5,0	3
40.	Стирол	C ₈ H ₈	0,003	0,003	3
41.	Толуол	C ₇ H ₈	0,6	0,6	3
42.	Углерод 4-х хлористый	CCl ₄	4,0	2,0	2
43.	Фенол	C ₆ H ₅ OH	0,01	0,003	2
44.	Формальдегид	HCHO	0,035	0,003	2
45.	Фторид водорода	HF	0,02	0,005	2
46.	Фурфурол	C ₅ H ₄ O ₂	0,05	0,05	3
47.	Хлористый водород	HCl	0,2	0,2	3
48.	Хлор	Cl ₂	0,1	0,03	2
49.	Хрома оксид	CrO ₃	0,0015	0,0015	1
50.	Циановодород	HCN	-	0,01	2
51.	Циклогексан	C ₆ H ₁₂	1,4	1,4	4
52.	Циклогексанол	C ₆ H ₁₂ O	0,06	0,06	3
53.	Цинк	Zn	-	0,05	3
54.	Этилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,10	0,10	4
55.	Этилен	C ₂ H ₄	3,0	3,0	3
56.	Этилена оксид	C ₂ H ₄ O	0,30	0,03	3
57.	Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0,02	0,02	3

Таблица 10

Важнейшие физико-химические постоянные

№ п/п	Наименование константы	Обозначение, единицы измерения	Величина константы
1.	Атомная единица массы	а. е. М, кг	$1,66 \cdot 10^{-27}$ кг
2.	Масса электрона	m_e , кг	$9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
3.	Масса протона	m_p , кг	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
4.	Масса нейтрона	m_n , кг	$1,675 \cdot 10^{-27}$ кг
5.	Постоянная Авогадро	N_A , моль ⁻¹	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
6.	Объемная постоянная Авогадро (мольный объем)	v_m , л/моль	22,714 л/моль
7.	Молярная (универсальная) газовая постоянная (постоянная Ридберга)	R , $\frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, или $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, или $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
8.	Элементарный электрический заряд	e , Кл или А·с	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
9.	Постоянная Фарадея	F, Кл/моль	96484,56 Кл/моль
10.	Постоянная Планка	h , Дж·с	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
11.	Постоянная Больцмана	K, Дж/К	$1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

Учебно-методическое издание

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
Учебно-методическое пособие

Часть 1

**Методические рекомендации и указания для закрепления знаний,
организации самостоятельной работы, задания к выполнению лабораторного практикума**

Составители:

Елена Васильевна Бомешко

Елена Анатольевна Яхова

Издается в авторской редакции

Компьютерная верстка: Запорожан Ю. А.

ИЛ № 06150. Сер. АЮ от 21.02.02.

Подписано в печать 10.03.25. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 23,8. Электронное издание. Заказ № 571.