

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

навчальної дисципліни «Хімія»
обов'язкових компонент

освітньої-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
бакалавр з електроенергетики, електротехніки та електромеханіки за

Електромеханіка

за темою 12 – Перетворення електричної енергії на хімічну. Електроліз розчинів і розплавів. Електроліз з інертним і розчинним електродом.

Харків 2022

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 26.09.2022 № 9

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 19.09.2022 № 2

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 23.09.2022 № 9

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 14.09.2022 № 3

Розробник:

1. канд. хім. наук, доцент, спеціаліст вищої категорії, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, Козловська Т. Ф.

Рецензенти:

1. канд. хім. наук, доцент, завідувач кафедри екології та біотехнологій Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, професор Новохатько О. В.

2. канд. техн. наук, доцент, викладач циклової комісії природничих дисциплін Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, викладач-методист, спеціаліст вищої категорії Долударєва Я. С.

План лекції:

1. Перетворення електричної енергії на хімічну. Закони Фарадея. Катодні та електродні процеси.
2. Електроліз розплавів.
3. Електроліз водних розчинів солей. Особливості перебігу процесів електролізу залежно від положення металу в електрохімічному ряду напруги та типу кислотного залишку.
4. Використання електролізу в техніці. Гальваностегія, гальванопластика.
5. Електрохімічні перетворення інформації – хімотроніка.

Рекомендована література:

Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с.
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібн. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с.
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія: Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с.
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с.

Додаткова

1. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с.
2. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ«КПІ», 2013. 332 с.
3. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
4. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
5. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

Текст лекції:

1. Перетворення електричної енергії на хімічну. Закони Фарадея. Катодні та анодні процеси.

Електроліз – це сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються на електродах унаслідок протікання електричного струму крізь розчин або розплав електроліту. Якщо крізь розчин електроліту пропускати постійний електричний струм, то позитивно заряджені частинки (катіони) будуть рухатися до катода (негативно зарядженого електрода), тут відбуватиметься процес відновлення (приєднання електронів). А негативно заряджені частинки (аніони) будуть рухатися до анода (позитивно зарядженого електрода), там відбуватиметься процес окиснення (віддача електронів).

Хімічні реакції на електродах здійснюються за рахунок електричної енергії. На катоді відбувається процес приєднання електронів (відновлення). На аноді – процес окиснення (рис. 1).

На відміну від гальванічного елемента при електролізі катод – негативно заряджений електрод, а анод – позитивно.

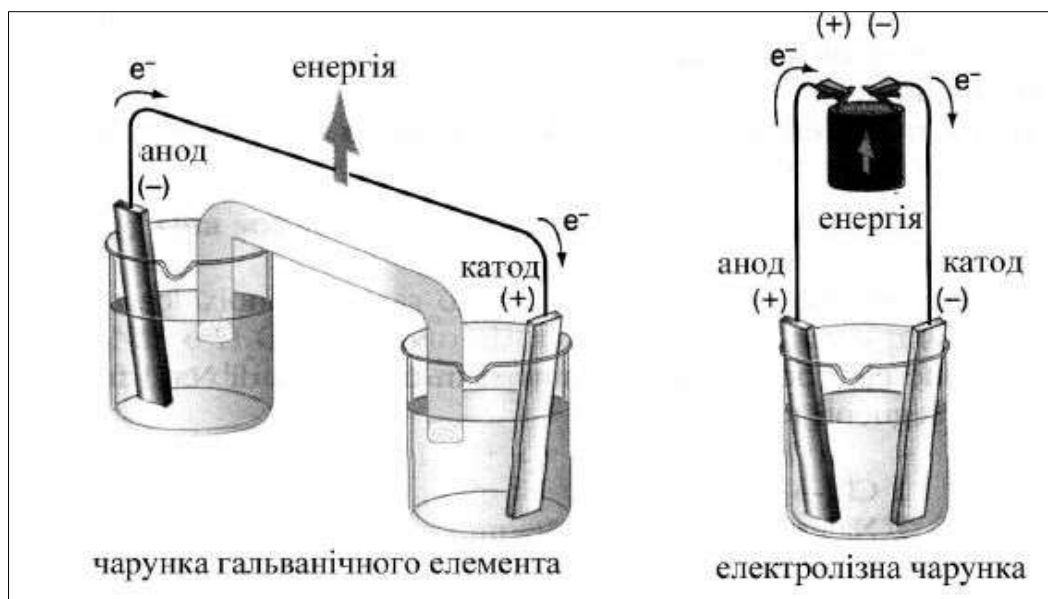


Рисунок 1 – Принципова відмінність між електролізом і гальванічним елементом

Окисно-відновна дія електричного струму сильніша дії хімічних окисників і відновників.

На характер і хід електродних процесів при електролізі впливають:

- склад електроліту;
- природа розчинника;
- матеріал електродів;

– режим електролізу (напруга, густина струму, температура та ін.).

Між кількістю речовини, що виділяється під час електролізу, і кількістю електричного струму, що проходить через електроліт, існує зв'язок, який відображається в двох законах Майкла Фарадея:

I закон: Маса речовин, що виділяються на електродах під час електролізу, прямо пропорційні кількості електрики, яка пройшла через розплав або розчин електроліту.

$$m = \epsilon \cdot Q, \quad (1)$$

де ϵ – коефіцієнт пропорційності, названий електрохімічним еквівалентом.

Його фізичний зміст такий:

ϵ – це маса речовини, що виділилась на катоді або аноді при проходженні одного кулона електрики.

Q – це кількість електрики, що дорівнює добуткові сили струму на час:

$$Q = I \cdot t.$$

Q виражається в Кл, якщо сила струму I в амперах (А), а час в секундах, (с), або в А/год.

$$\epsilon = \frac{E}{F}, \quad (2)$$

де E – еквівалентна маса речовини; F – число Фарадея 96500 Кл/моль (дійсне значення 96483 Кл/моль), або 26,8 А·год/моль.

II закон: Під час електролізу однакові кількості електрики виділяють на електродах еквівалентні маси різних речовин (рис. 2):

$$m = \frac{m_e Q}{F}, \quad \text{або} \quad m = \frac{m_e I t}{F}, \quad (3)$$

де m – маса речовини (g), що утворилась на катоді або на аноді; m_e – еквівалентна маса речовини, Q – кількість електрики (Кл), яка пройшла через електроліт; I – сила струму (А), t – час (с).

Під час проходження однієї й тієї ж кількості електрики через ряд електролітів, маси речовин, відновлених на катоді або окиснених на аноді, пропорційні їх хімічним еквівалентам (рис. 2), а константа Фарадея F дорівнює добуткові числа Авогадро на заряд електрону:

$$F = N e = 6,023 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 9,6488 \cdot 10^4 \approx 96500 \text{ Кл}.$$

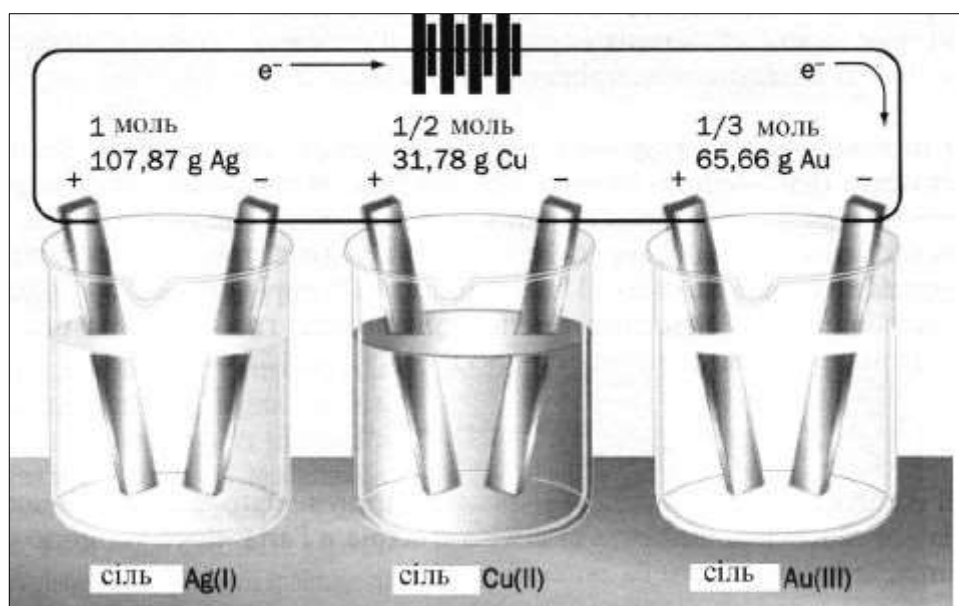


Рисунок 2 – Електрохімічний еквівалент речовин

На практиці під час проведення електролізу дійсні затрати струму I_{np} , внаслідок побічних процесів (взаємодія утворених речовин з електродом або електролітом та ін.), звичайно перевищують теоретичне значення $I_{теор}$, розраховане за законом Фарадея. Відношення маси речовини, одержаної практично (m_{np}) до теоретично розрахованої ($m_{теор}$), називається виходом за струмом (η):

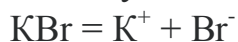
$$\eta = \frac{m_{np}}{m_{теор}} \times 100\%, \quad \text{або} \quad \eta = \frac{m \cdot 96500}{EIt} \times 100\% \quad (4)$$

2. Електроліз розплавів.

Луги і більшість солей у розплавленому стані складаються з іонів, які в електричному полі здатні переміщуватись подібно до гідратованих іонів, що містяться у розчинах. Унаслідок електролізу розплавів електролітів (солей, лугів) на катоді завжди відновлюється метал.

Електроліз розплаву KBr:

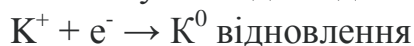
1. Відбувається дисоціація:



2. Йони K^+ переміщуються до катода, а йони Br^- — до анода, де й відбуваються процеси окиснення — відновлення:



3. Записуємо відповідні електронні рівняння:



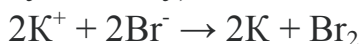


4. Установимо баланс електронів: підставимо «2» і «1» (навхрест, аналогічно схемам електронного балансу):

5) Для одержання сумарного рівняння електролізу:

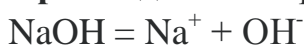
• а) коефіцієнти електронного рівняння процесу відновлення ($\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}^0$) домножують на 2;

• б) до нього додаємо електронне рівняння процесу окиснення (окремо ліву і праву частину):



На основі одержаного йонно-молекулярного рівняння складаємо молекулярне рівняння:

Приклад 2. Електроліз розплаву NaOH:



Приклад 3. Електроліз розплаву CaCl_2 :

Електроліз розплавів має важливе промислове значення. Саме цим методом одержують найактивніші метали: літій, натрій, кальцій та інші речовини (H_2 , O_2 , Cl_2).

6.3. Електроліз водних розчинів солей. Особливості перебігу процесів електролізу залежно від положення метала в електрохімічному ряду напруги та типу кислотного залишку.

У випадку розчинного анода електрони в зовнішній ланцюг посилає сам анод (виготовляють із Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe та ін.). Розчинні аноди використовуються у випадку очищення металів (рафінування міді), або нанесенні гальванічного покриття, наприклад для посріблення виробів. Унаслідок електролізу водних розчинів електролітів, окрім катіонів і аніонів розчиненої речовини, у процесах окиснення і відновлення, що відбуваються на електродах, можуть брати участь молекули води. Тут можуть відбуватися такі процеси:

• на катоді: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ (відновлюється Гідроген з утворенням водню);

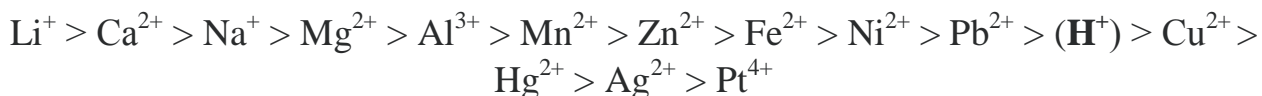
• на аноді: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ (окиснюється Оксиген з утворенням кисню).

Чи утворюються продукти окиснення–відновлення води, залежить від природи розчиненої речовини і відповідно хімічного складу розчину (наявності катіонів, аніонів).

У загальному на хід електролізу і вихід кінцевих продуктів також впливає природа розчинника, концентрація електроліту, матеріал, з якого виготовлені електроди, електродний потенціал, температура, деякі інші умови.

1. Катодні (відновні) процеси

На катоді може відбуватися відновлення катіонів металічного елемента, іонів Гідрогену (у випадку електролізу розчинів кислот або молекул води). Йони металічних елементів відновлюються то легше, що менший їхній електрохімічний потенціал:



Залежно від активності металічного елемента, від якого походить катіон, можна виділити три випадки електролітичних процесів, що відбуваються на катоді:

$\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	H^+	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pt}^{4+}$
Ці катіони, які утворені найактивнішими металами, на катоді не відновлюються. Відновлюється вода з утворенням водню: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^0\uparrow + 2\text{OH}^-$	Ці катіони відновлюються одночасно з молекулами води, утворюючи відповідні метали і водень: $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$		Ці катіони відновлюються легко і практично повністю з утворенням відповідних металів: $\text{Me}^{n+} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Me}^0$

II. Анодні (окисні) процеси

Окисна здатність аніонів залежить від їхнього складу. За здатністю окиснюватися їх також можна розмістити в ряд:



На аноді може відбуватися окиснення аніонів лише безоксигенових кислот (за винятком флуорид-іона F^-):

$\text{S}^{2-}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$	OH^-	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{F}^-$
Аніони безоксигенових кислот (за винятком F^-) легко окиснюються: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$		Аніони оксигеновмісних кислот не окиснюються, замість них окиснюється вода (виділяється кисень): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$

Приклад 4. Електроліз розчину CuSO_4 :

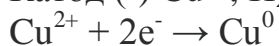
1. Записуємо рівняння електролітичної дисоціації купрум(II) сульфату:



2. Біля катода, крім молекул води, накопичуються іони Cu^{2+} , які й

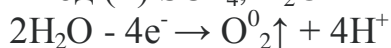
відновлюються:

Катод (-) Cu^{2+} , H_2O



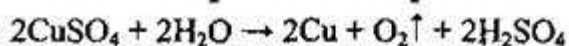
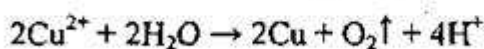
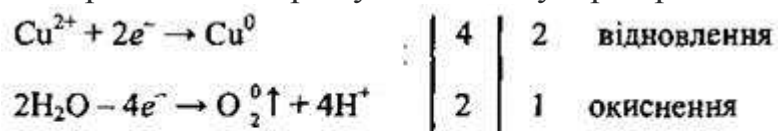
3. Біля анода, крім молекул води, накопичуються сульфат-іони SO_4^{2-} , які, однак, не окиснюються. Окиснюються молекули води:

Анод (+) SO_4^{2-} , H_2O

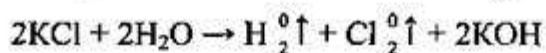
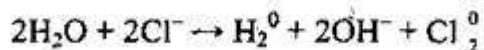
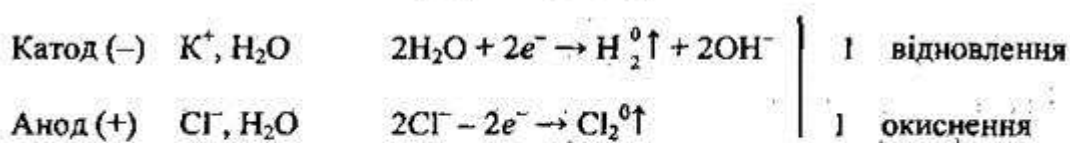
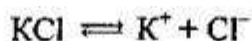


Отже, утворюється сульфатна кислота.

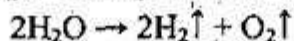
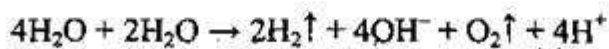
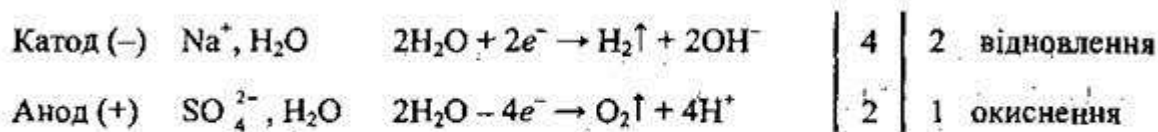
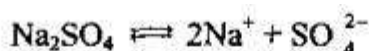
Далі аналогічно до дій 4–5 прикладу 1 проводять електронний баланс, сумують електронні рівняння і отримують молекулярне рівняння електролізу:



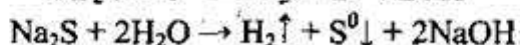
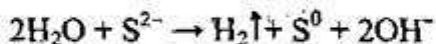
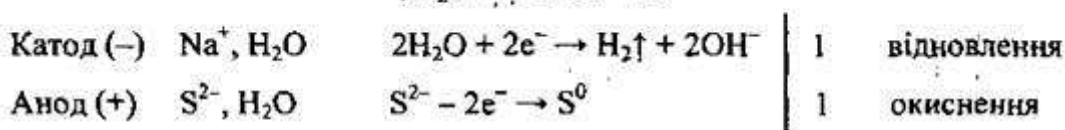
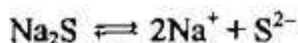
Приклад 5. Електроліз водного розчину KCl :



Приклад 6. Електроліз водного розчину Na_2SO_4 :



Приклад 7. Електроліз водного розчину натрій сульфід:



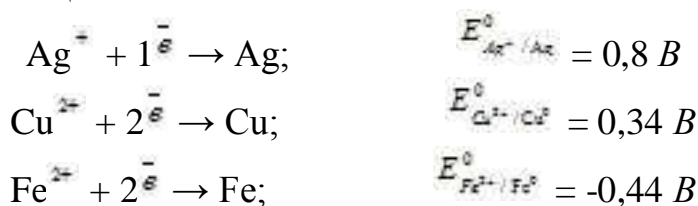
Розряд катіонів. Чим менша алгебраїчна величина стандартного електродного потенціалу, тим важче відновити йони на катоді. Можливі три випадки:

1. катіони металів від Li^+ до Al^{3+} включно у водному розчині не відновлюються (відновлюються молекули води);

2. катіони металів від Mn^{2+} до Pb^{2+} відновлюються на катоді одночасно з молекулами води (питання дискусійне);

3. катіони металів від Cu^{2+} до Au^{3+} практично повністю відновлюються на катоді.

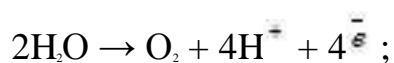
Якщо в розчині буде суміш катіонів Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} то, порівнявши їхні електродні потенціали:



робимо висновок про те, що першими будуть відновлюватися йони Ag^+ , потім Cu^{2+} і нарешті, Fe^{2+} .

Характер реакцій, які відбуваються на аноді, залежить як від наявності молекул води, так і від природи анода. Розрізняють розчинні і нерозчинні аноди.

Нерозчинні аноди виготовляють із вугілля, графіту, платини, при цьому електрони надсилаються в зовнішній ланцюг в результаті окиснення аніонів і молекул води. Аніони безкисневих кислот (при достатній концентрації) легко окиснюються, тоді як аніони кисневмісних кислот SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} та ін. не окиснюються, а окиснюються молекули води. Наприклад, в нейтральному середовищі :



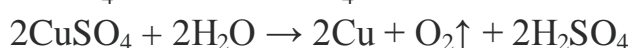
а в лужному:



Зазначимо, що в розглянутих вище прикладах описано електроліз з використанням інертних електродів. Їх виготовляють з графіту, платини, золота, які не беруть участі в електролізі. Електроди, виготовлені з активніших металів, називають розчинними, тому що вони унаслідок електролізу окиснюються.

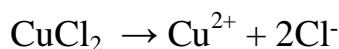
Приклад 8. Електроліз розчину CuSO_4 з використанням мідного анода.

Процеси, які відбуваються, подібні до тих, що описані в прикладі 4:

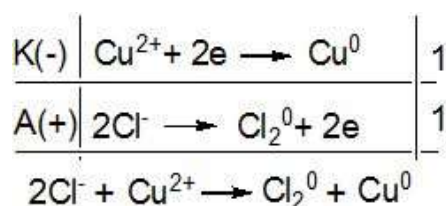


Але якщо використовують не інертний (графітовий) анод, а розчинний (у нашому випадку — мідний), відбувається його розчинення — окиснення міді:

У водному розчині, наприклад, CuCl_2 дисоціює на йони:



Значення стандартного електродного потенціалу мідного електроду позитивне (+0,34 В), отже, йони Купруму будуть легко відновлюватись у водних розчинах. Йони Cl^- , як і більшість аніонів безоксигенових кислот, у водних розчинах окиснюються:



або у молекулярному вигляді:

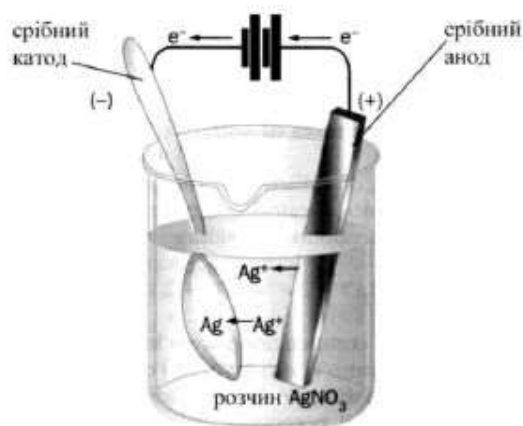
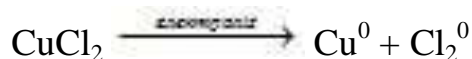


Рисунок 3 – Схема електролізу з розчинним анодом

Кількість міді, яка відновлюється на катоді й окиснюється унаслідок розчинення анода, однакова. Тому концентрація йонів Cu^{2+} у розчині залишається незмінною. На катоді виділяється дуже чиста мідь, а домішки, які є в металі анода, залишаються у розчині або (частіше) випадають в осад (шлам). Такий процес називають *електролітичним рафінуванням* і використовують для очистки міді, нікеля, срібла, свинцю та інших металів від домішок.

4. Використання електролізу в техніці. Гальванопластика, гальваностегія.

Італійський професор анатомії Луїджі Гальвані в 1780 році провів дослід з дії електричного заряду на мускульну тканину жаб. Інший італійський учений

Алессандро Вольта експериментально довів, що електричні явища в дослідах Гальвані пояснюються тільки тим, що певна пара різнорідних металевих провідників, розділених шаром спеціальної електро провідної рідини, служить джерелом електричного струму, який протікає замкнутими провідниками зовнішнього кола. Досліди з електрикою привернули увагу багатьох учених різних країн. Уже в 1802 році російський учений В.В. Петров вперше висловив думку про практичне застосування електричного струму. У 1833 р. англійський фізик М. Фарадей встановив закони електролізу. Ці його роботи поклали початок електрохімії. Електричний струм, проходячи через рідину, викликає її розкладання, тобто електроліз. Наприклад, проходячи через воду, струм розкладає її на кисень і водень. Кисень виділяється в місці входу струму у воду, тобто на позитивному полюсі, а водень – в місці його виходу на негативному полюсі.

Якщо рідина є розчином солі (наприклад мідний купорос – сірчанокисла мідь), то на позитивному полюсі виділяється кисень, а на негативному – метал (мідь), шар якої відкладається на тілі, яким струм виходить з рідини.

Існують два різновиди наведеного явища електролізу – *гальваностегія*, тобто утворення тонкого невідокремлюваного шару осаду одного металу на іншому під дією електричного струму, і *гальванопластика*, тобто відтворення копій різних предметів за рахунок масивних (в основному мідних) відкладень, згодом відокремлюваних від основи. Винахідником гальванотехніки, присвяченої дослідженню можливості металізації предметів за допомогою розкладання електричним струмом солей різних металів, є російський учений Б.С. (Моріц Герман) Якобі. Уже в 1838 р. у Петербурзі він провів перші досліди з гальванопластики. У 1839 р. ці властивості електричного струму Якобі першим використовував для виготовлення мідних зліпків з різних предметів. При цьому він користувався тільки металевими струмопровідними матрицями. Вже рік потому Мюррей став виготовляти матриці з непровідного матеріалу, наприклад гутаперчі. Поверхню такого предмету він робив струмопровідною шляхом покриття її графітовим або бронзовим порошком.

У 1840 р. вийшло написане Якобі керівництво з гальванопластики «Гальванопластика, або спосіб за даними зразками виготовляти мідні вироби з мідних розчинів за допомогою гальванізму». Завдяки енергії Якобі гальванопластика швидко знайшла в Росії практичне застосування – у виготовленні точних і у всьому схожих між собою кліше для друкування державних паперів, зокрема грошових знаків, чого не можна було досягти простим гравіюванням кліше. У 1840 р. за винахід гальванопластики Якобі одержав від уряду Росії Демидовську премію в 25000 рублів. Практичним проведенням в життя винаходу Якобі займалися, з одного боку, Експедиція заготовляння державних паперів, з іншого, Особлива гальванопластична майстерня.

Гальваностегія. Щоб надати малоцінному металу вигляд благородного, його покривають тонким шаром останнього: сріблення і золочення є дуже стародавньою галуззю техніки. Способи, якими користувалися раніше, наприклад для золочення, полягали в тому, що на неблагородний метал клали тонкий листок золота і сполучали його з поверхнею металу тертям і натисканням чи робили шляхом розчинення золота в ртуті золоту амальгаму і покривали цією масою неблагородний метал, після чого ртуть випаровувалася нагріванням, а золото залишалося в досить тісному сполученні з металом. Обидва способи були дорогі та складні, а останній ще і шкідливий для здоров'я внаслідок пари ртуті, що утворюється при ньому; крім того, не можна було змінювати за бажанням товщину золотого шару. Для техніки покриття металом було крупним кроком вперед застосування дії струму, тому що цим значно полегшилася і спростилася робота, а також з'явилася можливість добирати за бажанням товщину шару, що накладається, починаючи від найтоншої шкірочки. Окрім того, застосування струму дозволило вести роботу заводським шляхом, тоді як раніше способи вимагали головним чином ручної праці.

Унаслідок таких вигідних умов покриття металами поступово набуло широкого поширення, і на теперішній час з успіхом проводиться навіть покриття неблагородними металами, а особливо вельми поширене нікелювання.

Ванни і електроди. Перш ніж перейти до подробиць сучасної гальваностегії, розглянемо електричний процес в його головних рисах. Як вже було сказано вище, струм, проходячи через розчин металевої солі, розкладає її і осаджує метал на тому тілі, яким струм виходить з рідини. Оскільки цей осад повинен розташовуватися на предметі, що покривається, то останній можна використовувати для виведення струму з рідини. Для цього його сполучають дротом з негативним полюсом джерела струму і занурюють в рідину. Оскільки предмет, що покривається, зазвичай металевий, то струм з рідини виходитиме в предмет і з нього повертатиметься до генератору сполучним дротом.

Для введення струму в рідину підвішують в ній металеву пластинку і сполучають її з позитивним полюсом джерела струму. Вона не повинна торкатися предмета, що покривається, тому що інакше велика частина струму піде зручнішим шляхом через місце дотику, і ніякого розкладання відбудуватися не буде.

Обидва провідники струму в рідині називаються електродами, хоча у них є ще особливі назви, а саме: той, який вводить струм в рідину, називається *анодом*, а інший, яким струм виходить з рідини, – *катодом*. Отже, предмет, що покривається, служить катодом, а рідина, з якої отримують відкладення металу, називається *електролітом*, або просто ванною.

На катоді відкладається метал, а анод поступово розчиняється. Результат такого процесу полягає тільки в перенесенні металу з анода на катод. При такому способі влаштування електродів ванна не бідніє і може служити як завгодно довго, причому доводиться відновлювати тільки аноди, що витрачаються. Ця проста теорія безперервного користування ванною не завжди відповідає практиці, оскільки відбуваються шкідливі побічні дії, які змінюють в не вигідний бік склад, а, отже, і роботу ванни.

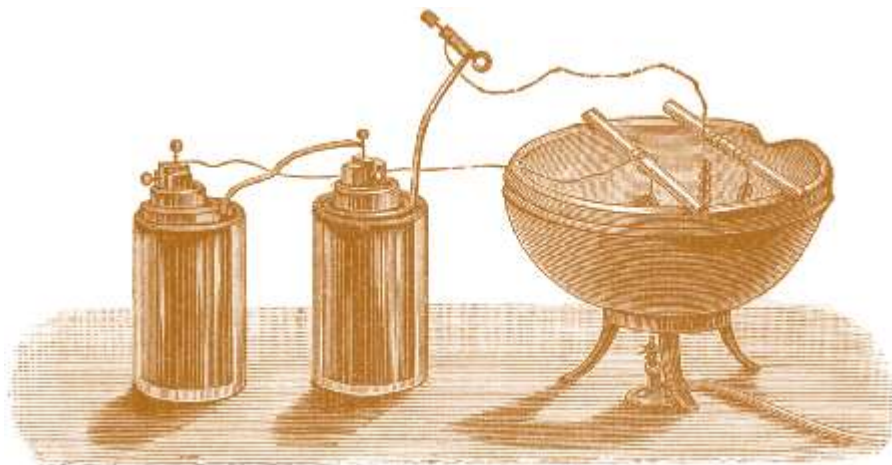


Рисунок 4 – Пристрій для золочення невеликих предметів

Замість розчинного анода можна використовувати також і нерозчинний, причому ванна, звичайно, робиться біднішою за змістом металу і багатшою іншими складовими частинами. Як такі аноди для деяких ванн можна брати листи платини.

На рис. 4 показано пристрій для золочення невеликих предметів. Судиною для ванни служить фарфорова чашка, що підігривається під час процесу золочення (це буває потрібне тільки для дуже небагатьох ванн). На двох скляних паличках, що лежать на краях чашки, підвішується золотий анод, а також предмети, які золотяться і грають роль катода. Для проведення струму служать голі мідні дроти, з яких дріт анода не повинен стикатися з рідиною, щоб не забруднювати своїм металом ванну. Предмети, які покриваються золотом, можна сполучати прямо з мідним дротом; останній обмотується кілька разів навколо скляної палички, щоб зберігати необхідне положення предметів, і потім з'єднується з належним полюсом джерела струму.

Для великих гальванопластичних установок такий примітивний пристрій не придатний, оскільки у цих випадках доводиться мати справу зі значно сильнішими струмами, великими витратами і, крім того, мати на увазі зміни електричних умов внаслідок тривалої експлуатації ванн.

Джерела струму. Для отримання металевих відкладень потрібна незначна напруга на електродах і порівняно велика сила струму, яка залежить від повної поверхні тих предметів, що одночасно знаходяться у ваннах; крім того, дія

струму повинна відбуватися тривалий час. Раніше для невеликих установок користувалися гальванічними елементами, з яких майже винятково вживали елементи Бунзена. Для великих установок незручно користуватися струмом батарей, тому що доводилося брати надто велику кількість елементів, поводження з якими клопітливе вже і при невеликих батареях.

Винахід динамомашини усунув це утруднення, оскільки вона являла собою джерело струму, значно зручніше і вигідніше, ніж елементи Бунзена. Унаслідок цього динамо-машина одержала широке застосування в гальванопластиці.

Оскільки для ванн потрібен струм низької напруги, то динамо-машини для гальванопластики відрізняються за напругою від динамо-машин для електричного освітлення: останнім доводиться розвивати напругу від 65 до 100 В, а при послідовному з'єднанні ламп і значно вищу, тоді як для ванн потрібно всього декілька вольт. Для гальванопластики не можна застосовувати змінний струм, оскільки напрям струму у ваннах не повинен змінюватися.

У динамомашин, які будуються для гальванопластики, якір обмотується (відповідно потрібній від них великій силі струму) товстим дротом, але з невеликим числом витків з причини незначної напруги. Оскільки розкладання у ваннах приводить до такого ж явища, як і в акумуляторах, то треба піклуватися про те, щоб при дещо сповільненому ході машини її не перемагнітив зворотний струм, що з'являється. При неувважності це могло б призвести до небажаного результату: струм у ваннах змінив би напрям, катод став би анодом і почав би розчинятися. Тому такі машини створювалися як машини з відгалуженням, щоб вони не перемагнічувалися зворотним струмом. Або розташовували на якорі дві обмотки, кожна з яких мала особливий колектор, так що машина давала два струми, з яких один використовувався для збудження електромагнітів, а інший відводився у ванни як робочий струм.

Дроти добираються згідно з умовами роботи. З причини великої сили струму доводиться вибирати товсті дроти, а тому в приміщенні ванн прокладають вздовж стін на дерев'яних підпорах масивні мідні прутки (рис. 5), які з'єднуються з відгалуженнями від головних дротів гвинтовими затискачами. На ці прутки вішають за допомогою зігнутих гачком дротин предмети, що покриваються.

Регулювання струму. Для отримання гарного осаду необхідно, щоб підтримувалася належна сила струму і на одиницю поверхні катоду приходилася сила струму певної величини. Але оскільки величина поверхні часто змінюється від введення і виймання предметів, то важко було б підтримувати весь час струм належної сили. Тут застосовували дуже простий і практичний спосіб підтримування постійною напруги на електродах. При зміні поверхні підвішуваних предметів змінюється і опір ванни в зворотному відношенні до поверхні.

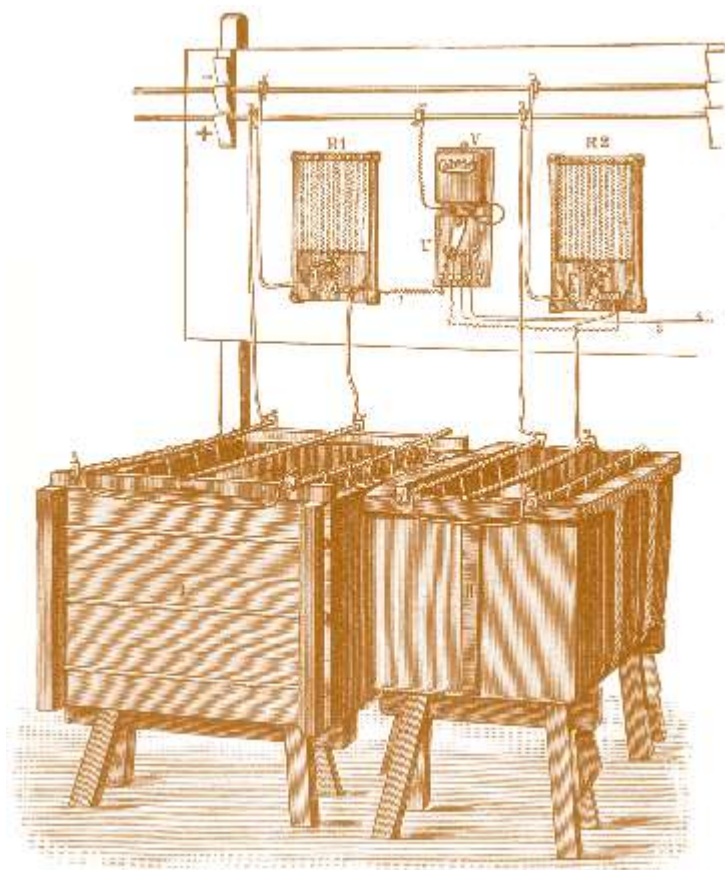


Рисунок 5 – Устаткування гальванопластичної майстерні

Якщо підтримується постійною напруга, то залишається постійною і густина струму. Якщо визначили дослідним шляхом необхідну напругу для ванни, то регулюванням її підтримують постійною і тим забезпечують постійну силу струму у ванні, за якої отримують якнайкраще відкладення.

Для регулювання напруги користуються реостатом, який вводять послідовно в дроти до ванни. На рис. 5 показано два реостати, які за своїм устроєм однакові з регуляторами опору для динамо-машин. Такі реостати встановлювалися для кожної ванни. Щоб знати напругу на електродах, встановлюється вольтметр (на малюнку він розташований між двома реостатами), який можна вводити у вітки різних ванн за допомогою ричагового комутатора, так що ним можна швидко визначити напругу у великого числа ванн.

Підготовка поверхонь, що покриваються. Перш ніж опускати предмети у ванни, треба підготувати їх поверхні для покриття і для того, щоб вони здавалися, дивлячись за бажанням, полірованими, матовими і т. ін. Спочатку треба очистити поверхню, а потім, виходячи з потреби, відшліфувати або відполірувати її, поки вона не буде металево чистою. У невеликих майстернях це виконується вручну, а у великих застосовують круглі щітки із сталевого дроту, які посаджені на вісь токарного або полірувального верстата і приводяться в швидкий обертальний рух. У деяких великих майстернях для

очищення користуються також міхами, що видують пісок. Після цієї операції предмети шліфуються для отримання гладкої поверхні. Після шліфування вони поліруються. Для цього в майстернях користуються полірувальними колесами, які насаджуються на осі та приводяться в швидке обертання ножним або паровим приводом.

Після такої механічної обробки у предметів залишається неочищена поверхня, тому що до неї прилипають жир, бруд та ін., які треба видалити для отримання чистого і міцного осаду. Для цього користуються спеціальним розчином, складеним різним чином залежно від способу обробки металу. Для залізних предметів беруть розведену сірчану кислоту, іноді з додаванням азотної кислоти. Після очищення предмети необхідно добре ополоснути і швидко висушити.

Звільнення від жиру шліфованих і полірованих предметів здійснюється обмиванням нафтою чи бензином або зануренням у луг, який змиває жир. Після цього предмети знову обмиваються, тоді жир, що залишився, видаляється за допомогою каші з їдкого вапна і крейдяного порошку.

Нікелювання. З усіх способів гальванічного покриття металами жоден не досяг останнім часом такого широкого застосування, як нікелювання. Першим одержав осадження нікелю проф. Беттгер у Франкфурті-на-Майні, якому вдалося в 1842 р. виділити нікель за допомогою струму з подвійної солі. Згодом нікелювання знайшло нечуване розповсюдження і в безлічі випадків не тільки витіснило покриття такими речовинами, як, наприклад, лак, але дало можливість забезпечити красивим покриттям велику кількість предметів.

Нікелювання зробилося популярним і набуло великого поширення завдяки приємному, схожому на срібло, кольору полірованого нікелю, його здатності чинити опір окисненню і приймати красиву поліровку.

За основу для приготування нікелевих ванн беруть здебільшого сірчаноокислий нікель або подвійну сіль, до розчину якої додають для збільшення провідності іншу відповідну сіль (сірчаноокислої амонію, хлористого амонію та ін.), а іноді ще слабкої кислоти (лимонної або борної). Кислота додається, щоб у ванні містилась певна кількість вільної кислоти, яка, як було згадано вище, надає білину осаджуваному нікелю. Окрім сірчаноокислої солі, іноді застосовується хлористий нікель, але не для залізних предметів. На застосуванні цих нікелевих сполук засновано приготування найпримітивнішої нікелевої ванни, відомої під назвою американської. Вона складається з 15–20 %-вого розчину хлористого амонію (нашатирю), тобто попередньо зовсім не містить нікелю. Щоб одержати у такій ванні відкладення нікелю, підвішують в ній аноди з нікелю, які зазвичай металеві предмети як катоди і пропускають через неї струм. При цьому звільнюється хлор, який з'єднується з нікелем і надходить в розчин у вигляді хлориду нікелю. Через декілька годин ванна

достатньою мірою насичується нікелевою сполукою, і тоді на катоді починає осідати метал.

Застосування нікелювання набуло вражаючого поширення. Майже всі дрібні металеві вироби покривалися шаром нікелю для надання їм приємнішого для ока зовнішнього вигляду. Частини машин також часто покриваються нікелем, що надає їм дещо «залізаний» вигляд, зате має ту неспростовну перевагу, що полегшує утримання їх в чистоті. Дуже поширене також покриття нікелем інструментів і приладів.

Сріблення. Окрім нікелювання, найбільшого поширення в промисловості набуло сріблення, яке на початку XX століття було найпоширенішою галуззю гальваностегії. Про ступінь розповсюдження електролітичного сріблення можна судити за наступними цифрами: відома фірма «Крістофля і К^о» в Парижі витрачала щорічно на сріблення 6000 кг цього металу і за 50 років свого існування спожила на це близько 200000 кг. Стільки ж витратили брати Елькінгтон в Бірмінгемі та інші крупні фірми. Можна вважати, що на сріблення щорічно витрачалось 110–120 тонн срібла.

Золочення, платикування. Спосіб електричного золочення схожий на сріблення. Для приготування ванни як розчинювальним засобом користуються ціаністим калієм або беруть для цього залізистоціаністий калій, який у порівнянні з ціаністим калієм має ту перевагу, що він неотруйний. Золоті ванни розподіляються на ванни для холодного і гарячого золочення. В останніх відсотковий вміст золота може бути меншим, а тому їм надають перевагу при золоченні дрібних предметів. У випадку великих предметів підігрівання ванни було б надто важким, а тому для них застосовують холодне золочення.

Для позолоти куполів храму Христа Спасителя в Москві, Ісаакієвського собору, Петропавловського собору і декількох інших невеликих куполів і позолоти різних виробів Особлива гальванопластична майстерня за участю Б.С. Якобі витратила 45 пудів 32 фунта (750,2 кг) золота. За участю Б.С. Якобі на статуї і барельєфи Ісаакієвського собору, Ермітажу, Великого театру в Москві, Зимового палацу, Петропавловського собору і на деякі інші вироби Особлива гальванопластична майстерня осадилася гальванічним шляхом 6749 пудів (110,545 т) міді.

При електролітичному золоченні можна одержувати різні відтінки і забарвлення. Користуючись струмами різної сили, можна змінювати тон осаду від світло-жовтого до золотисто-жовтого і потім до темно-жовтого. Додаючи до ванни срібло або мідь, одержують відповідно зеленуватий, червонуватий або навіть рожевий відтінок. Покриваючи предмети відповідною ґрунтовкою, одержують за бажанням матове золочення.

Становить інтерес золочення дротин і ниток, з яких виробляють галуни і т. ін. Для цього дріт пропускають з мотків по катках, які протягують його крізь

золоту ванну. Рух дроту виконується так, щоб кожна його частина залишалася достатньо часу під дією струму. Товщину позолоти можна змінювати, уповільнюючи або прискорюючи проходження дроту через ванну. Струм проводиться у дріт через катки, якими він рухається.

З інших благородних металів іноді використовують для покриття платину і паладій. Покриття платиною є цікавим, оскільки сподівалися замінити великі платинові дистиляційні судини, потрібні, наприклад, при виготовленні сульфатної кислоти, судинами з дешевшого металу, покритими всередині запобіжною оболонкою з платини. Проте способи платикування, що використовуються до цих пір, не дозволили одержати достатньо щільний осад. Ванни для такого покриття складаються з хлористих солей платини і сурми; їх доводиться нагрівати, і вони вимагають напруги, вищої порівняно з описаними вище ваннами (5–6 В). Платинові листи, що використовуються як аноди, не розчиняються у ваннах, так що останні збіднюються за змістом платини.

Покриття паладієм, яке можна проводити подібним же чином, знайшло обмежене застосування при срібленні. Паладій дуже схожий на срібло, але має ту перевагу перед останнім, що на нього не діє гідрогенсульфід повітря. Щоб оберегти від такої дії посріблені предмети, які помітно темнішають від сірководню, їх покривають дуже тонким шаром паладію.

Цинкування, лудіння, покриття свинцем. Цинкування, як відомо, одержало широке застосування для оберігання залізних виробів від іржі, але воно проводиться не електрично, а зануренням протравлених залізних виробів у розплавлений цинк. Подібним же способом можна лудити залізо і покривати свинцем. Луджене листове залізо і сталь знайшли широке застосування під назвою жерсті. Електролітичне лудіння проводиться задовільно і застосовується для покриття залізних, мідних і латунних предметів.

Покриття свинцем застосовується тільки у виняткових випадках для отримання запобіжної оболонки на інших металах. Водночас свинець знаходить собі застосування при інших операціях, наприклад при так званій ірізації (від грецького «іріс» – веселка) металів. Свинець виділяється з деяких розчинів у вигляді перекису свинцю на позитивному полюсі (аноді), й тонкі шари відливають залежно від своєї товщини прекрасними кольорами. Перериваючи в потрібний час дію струму, можна одержувати які завгодно покриття з ряду повторюваних один за одним відтінків.

Покриття міддю і латунню. У гальваностегії часто покривають міддю, щоб одержати на металі належний ґрунтовий шар для подальшого покриття верхнім шаром необхідного металу. Таким чином доводиться спочатку покривати міддю або латунню залізо, нікель і т.п. Покриття нікелем цинкових листів також краще проводити не безпосередньо на цинковий лист, а

забезпечуючи попередньо останній ґрунтовою оболонкою з міді або латуні. Для приготування мідних ванн при гальваностегічному процесі беруть здебільшого як розчинювальний засіб ціанистий калій, хоча застосовуються ванни і без цієї речовини. Покриття міддю застосовується також для декоративних цілей. Так, деякі художні металеві предмети забезпечують полірованими мідними поверхнями. Прагнення здешевити художні вироби покликала до життя досить поширену промисловість з приготування тіла предметів із заліза і цинку і покриття дешевого металу оболонкою з кращого матеріалу. Таким чином застосовується покриття міддю з метою надати предметам вид масивних мідних виробів.

Покриття латунню становить інтерес в тому відношенні, що тут осідає сплав, який утворюється за одночасної присутності у ванні міді та цинку, обох складових частин латуні. У таких ваннах, змінюючи силу струму, можна одержувати осади з переважанням того або іншого металу і таким чином створювати різні відтінки. У художній промисловості цей спосіб одержав широке застосування для вироблення блискучих латунних речей, рамок, блюд і т. ін.

Покриття залізом. Покриття залізом часто застосовується для надання мідним кліше міцної оболонки, яка не змінює їх зовнішньої поверхні, але оберігає їх від зношування і в разі потреби може бути знята і замінена новою.

Гальванопластика міддю. Як вже було сказано вище, гальванопластика має на меті відтворення масивних копій предметів, тобто вона відрізняється від гальваностегії тим, що доводиться робити товщі осади, які знімаються зі своєї основи. Для цієї мети користуються головним чином мідними осадами, оскільки струмом відкладається дуже в'язка і чиста мідь, і такі відкладення виходять легші за інші. У деяких випадках здійснюються гальванопластичні роботи і з іншими металами.

Для отримання мідних осадів можна користуватися як батареєю, так і динамо-машиною; у першому випадку батарею і ванну сполучають в один апарат. Кажучи про елемент Данієля, вже згадувалося (підрозділ 6.1), що в ньому з розчину мідного купоросу осідає мідь на мідному електроді. Отже, при відповідній зміні ним можна безпосередньо скористатися для отримання гальванопластичних знімків. Для цього достатньо поставити в мідну ванну пористу глиняну судину, наповнену розведеною сірчаною кислотою, і опустити в неї цинковий циліндр, який потім сполучають з підвішеним в мідній ванні катодом. Цинк грає при цьому роль аноду і розчиняється в сірчаній кислоті відповідно виділенню міді з мідного купоросу. Оскільки за мідну сіль беруть для цієї мети мідний купорос, то ванну підтримують насиченою, вміщуючи там коробочки з отворами, заповнені мідним купоросом, або, при невеликих апаратах, підвішуючи серпанковий мішечок з мідним купоросом.

При проведенні операцій в більшому масштабі часто застосовують апарати, хоч і крупніші, але влаштовані за тим же типом, а саме: у чані достатніх розмірів ставлять в ряд декілька пористих судин з цинковими циліндрами і сполучають останні належним провідником з катодними стрижнями. Зручний апарат такої будови, в якому для економії місця взяті прямокутні пористі судини, показаний на рис. 6.

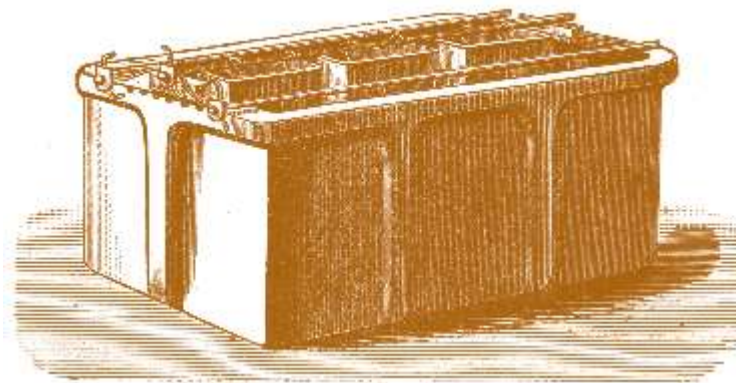


Рисунок 6 – Динамомашини для отримання чистої міді

Виготовлення гальванопластичних кліше. Найширше застосування знайшла гальванопластика при виробленні копій з дерев'яних кліше та інших друкарських форм. Вона дає можливість одержувати з дерев'яного кліше цілком точний знімок, відбиток якого навряд чи можна відрізнити від оригіналу. Для друкування можна брати не самі дерев'яні кліше, а гальванопластичні знімки з них, яких можна наробити скільки завгодно, не ушкоджуючи кліше. Це важливо ще і в тому відношенні, що довговічність дерев'яного кліше дуже обмежена, причому не тільки від правильного зношування при друкуванні, але ще більше тому, що воно часто розтріскується під пресом. Для гальванопластичного відтворення дерев'яного кліше спочатку роблять матрицю або форму, відтворюючи зворотне зображення кліше на гутаперчі або на воску.

При формуванні гутаперчу, яка повинна бути найчистішою, роблять пластичною підігріванням в гарячій воді і кладуть на пластинку, а зверху накладають кліше, оточене залізною рамкою. Рукою або при великих кліше гідравлічним пресом притискають пластичну масу до кліше, і вона заповнює всі пустоти різьблення до найтонших ліній. Щоб гутаперча не прилипла до кліше, воно так само, як і поверхня гутаперчі, що накладається, натирається графітовим порошком.

Коли гутаперча остигне, форму знімають, причому вона є точним відбитком кліше.

Замість гутаперчі часто беруть віск, до якого для зняття крихкості додають стеарин. З цієї маси відливають в металевих коробках плитки належної величини, які ще теплуватими накладаються разом з коробками на кліше і

натискають на них наведеним вище способом.

Вироблені таким чином форми не проводять струму, і доводиться надавати провідність всім частинам зліпку. Для цього покривають форму, де повинен осідати метал, дрібним графітовим порошком, натираючи ним форму за допомогою м'якої щітки, поки не виникне графітовий глянець на всій поверхні. Існують також машини для покриття графітом.

Гальванопластика дає можливість робити знімки з різних рідкісних творів природи і мистецтва, а також металізувати їх, тобто покривати міддю. Іноді гальванопластичним шляхом дерев'яні предмети забезпечуються мідною оболонкою. Надзвичайно, що такі покриті тонким мідним шаром дерев'яні роботи знаходили навіть в єгипетських гробницях. Звідси можна зробити висновок, що гальванопластика була відома ще стародавнім єгипетським жерцям.

5. Електрохімічні перетворення інформації – хімотроніка.

Хімотроніка – галузь науки й техніки, що вивчає принципи побудови й способи використання хімотронів. Цей напрям знаходиться на межі електрохімії, електроніки й автоматики.

Хімотрон – електрохімічний перетворювач, принцип дії якого ґрунтується на явищах, що відбуваються внаслідок проходження струму через рідину.

Надійний і безвідмовний у роботі, хімотрон надзвичайно простий за конструкцією. Це – невеличка скляна ампула, виповнена електролітом, з впаяними у неї платиновими електродами. Вони надзвичайно чутливі до майже невланих змін тепла, тиску, звукових коливань, руху.

Цікавим вважається розроблення можливостей прямого перетворення хімічної енергії на механічну енергію потоку рідини за допомогою використання так званого «хімотронного насоса», що реалізує електрокінетичний ефект, а також ефект осмосу загалом. Частинки деяких рідин, зокрема, наприклад, дистильованої води, що мають слабку електропровідність, здатні пересуватися під дією електричного поля. Відбувається це тому, що іони у своєму русі від анода до катода здатні захоплювати частинки полярних рідин – диполі. Центри позитивних і негативних зарядів у них значно зміщені щодо один одного.

Розглянемо скляну трубочку, заповнену дистильованою водою (рис. 7). Якщо в неї налити рідину з дуже слабкою електропровідністю, то внутрішня поверхня трубочки отримує надлишковий негативний заряд. Водночас сама рідина біля цієї поверхні отримає надлишковий позитивний заряд. Пояснюється це тим, що атоми рідини залишають на склі свої електрони. Отже, на кордоні «тверде тіло – рідина» виникає так званий подвійний електричний шар, у якому

спостерігається впорядковане розташування частинок рідини.



Рисунок 7 – Утворення подвійного електричного шару і рух рідини під впливом електричного поля

Внутрішня поверхня скляної трубочки набуває негативного заряду, а дотичні до неї частинки води, атоми яких втрачають електрони, – позитивний заряд. Водночас у щільній частині подвійного електричного шару, який прилягає до поверхні трубочки, сили зчеплення настільки великі, що частинки води залишаються нерухомими. У міру віддалення від поверхні цей зв'язок зменшується – електрокінетичний потенціал зменшується в міру віддалення від поверхні твердого тіла. На деякій відстані зв'язок зменшується настільки, що під впливом зовнішнього електричного поля частина подвійного електричного шару здатна досить вільно пересуватися, захоплюючи за собою молекули води.

Отже, якщо на електроди, розташовані на протилежних кінцях трубки, подати напругу, то іони почнуть рухатися. Вода буде немов би «протискуватися» за невидиму оболонку по трубочці. Швидкість руху рідини буде залежати від декількох параметрів:

- площі перерізу трубки;
- відстані між електродами;
- в'язкості рідини;
- прикладеної до електродів електрорушійної сили;
- діелектричної проникності рідини;
- електрокінетичного потенціалу.

Зазвичай всі перелічені чинники, окрім величини електрорушійної сили, що впливає на рідину, постійні для конкретної установки. Отже, швидкість потоку води в трубочці, зображеній на рис. 7, буде прямо пропорційна величині напруги, поданої на електроди, розміщені в її протилежних кінцях.

На рис. 8 зображено пристрій так званого електроосмотичного хімотронного елемента. Камери електроосмотичної клітинки не мають безпосереднього зв'язку між собою, оскільки їх відокремлює одна від одної пориста перегородка. У камерах клітинки встановлені срібні електроди, а як електроліт використовується дистильована вода.

Під впливом постійного струму вода почне поступово просочуватися з однієї камери до іншої. Це легко пояснити з огляду на розглянуте переміщення

води в тонкій скляній трубочці (можемо назвати її капіляром) під впливом електричного струму (рис. 8).

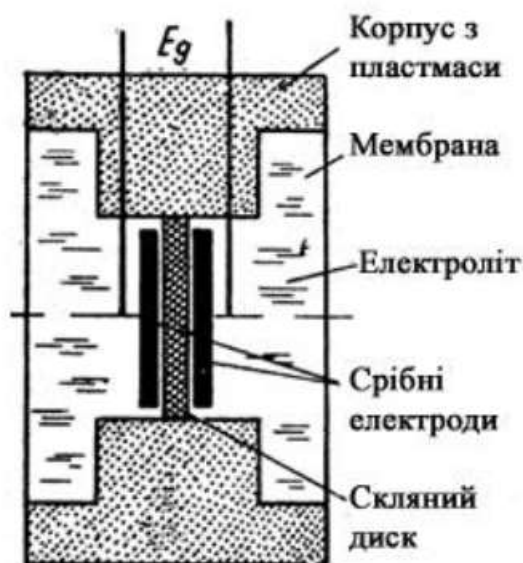


Рисунок 8 – Схема електроосмотичного хімотронного елемента

Але ж пориста перегородка, що розділяє камери клітинки, по суті, є тисячами капілярів, що з'єднують її анодну і катодну камери. Отже, поведінка води в цих мікроскопічних каналах нічим не відрізняється від попереднього прикладу. Це явище і має назву «електроосмос».

Отже, роботу електроосмотичної клітинки можна порівняти з мікронасосом, що перекачує рідину з однієї камери до іншої. Водночас тиск в одній камері клітинки зростає, а в іншій – зменшується.

Робочі характеристики електроосмотичної клітинки залежать від:

- параметрів (пористості, товщини і діаметра) напівпроникної перетинки;
- типів робочої рідини.

До того ж у міру необхідності вони можуть змінюватися в досить широких межах.

Отже, можна зауважити, що хімотронні мікронасоси, по суті, є перетворювачами електричної енергії на механічну енергію рідини. Такі пристрої мають низку незаперечних переваг. Вони відрізняються простотою конструкції, відсутністю частин, що труться і зношуються.

Варто зазначити, що в осмотичного ефекту досить широкий потенціал застосування як механізму передання енергії рідині.

Загалом осмос – це процес дифузії розчинника (наприклад, води) з менш концентрованого розчину в більш концентрований. На відміну від багатьох інших процесів обміну енергією, за наявності відповідних умов процеси осмосу

можуть тривати постійно, не зупиняючись ні на мить.

За даними компанії Statkraft, що експлуатує осмотичну електростанцію на узбережжі Норвегії (рис. 9), осмотичний тиск може піднімати морську воду на висоту до 120 метрів. Основна проблема, що виникає в разі використання цього ефекту, – створення необхідних осмотичних мембран.

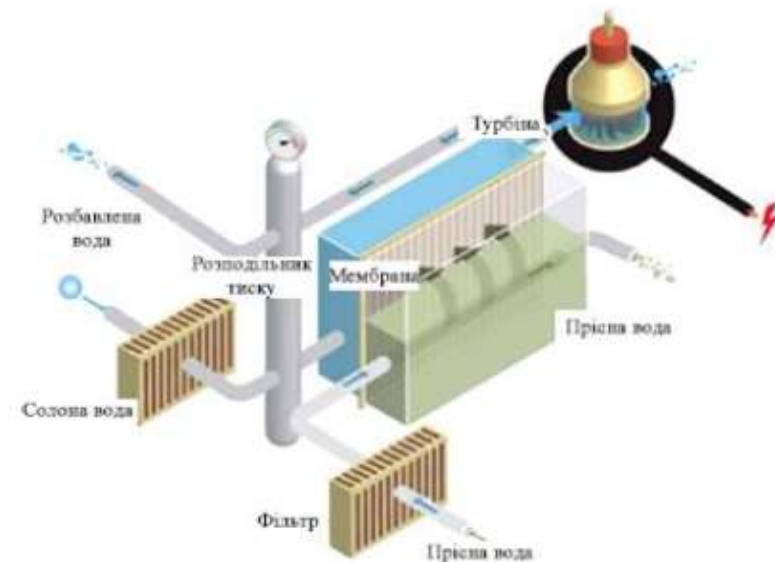


Рисунок 9 – Принцип роботи осмотичної електростанції

Аналізуючи сутність самого осмосу і його можливостей у галузі енергетики, природно бачимо, що використання осмосу в «насосному» режимі, можливо, і має потенціал застосування для перекачування (підняття) насамперед водних розчинів, що містять різні розчинені солі.