

В.Д. Калугин, проф., д-р хим. наук,
М.В. Кустов, доц., канд. техн. наук
НУГЗ Украины, г. Харьков;
Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук; Д.С. Сидоренко, асп.
НТУ «ХПИ», г. Харьков

**ВЛИЯНИЕ НАУЧНЫХ ИДЕЙ РЯДА АКТИВНОСТИ
МЕТАЛЛОВ Н.Н. БЕКЕТОВА НА РАЗВИТИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗНАНИЙ О ЯВЛЕНИЯХ
В СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ПРИРОДЫ**

В настоящее время трудно переоценить фундаментальную значимость для науки и техники разработанного в Харьковском императорском университете профессором Н.Н. Бекетовым ряда активности металлов. Следует отметить при этом, что впервые "вытеснительный ряд" металлов (или ряд активности) предсказал Иоганн Вильгельм Риттер (1797 г.). Несколько позже опытным путём этот ряд установил Алессандро Вольта (1820 г.). Однако глобальную физико-химическую разработку ряда активности, т.е. установление новых закономерностей проявления свойств его, выполнил Н.Н. Бекетов (1859 г.) [1]. На основе результатов этих исследований им был предложен метод алюмотермии и созданы физико-химические основы многих химико-технологических процессов.

Подтверждением достоверности установленного Н.Н. Бекетовым ряда активности является то, что он (ряд) оказался полностью подобным ряду стандартных электродных потенциалов металлов, рассчитанных по уравнению, предложенному Вильгельмом Нернстом (1888г.). В последующие периоды развития физико-химической (электрохимической) науки закономерности ряда напряжений металлов, установленные Бекетовым, Нернстом явились теоретической основой развития электрохимических знаний кинетики и механизма процессов в различных гомогенных и гетерогенных системах (металлургические процессы в расплавах, системы химического восстановления металлов из растворов, процессы коррозии металлов и сплавов и защиты их от коррозии, химические источники тока, гальванотехника, электролиз и т. д.).

Целью данного исследования является установление, с позиций ряда активности (ряда напряжений) металлов, новых данных о влиянии различных факторов, в частности - составов растворов и парамет-

ров гидродинамического режима, на кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций на межфазных границах при химическом осаждении и растворении металлов в водных и водно-неводных средах.

Для процессов химического осаждения металлов на диэлектрики (Д) ($\text{Sn} \rightarrow \text{Д}$, $\text{Cu} \rightarrow \text{Д}$, $\text{Ag} \rightarrow \text{Д}$) и контактного обмена ($\text{Pb} \rightarrow \text{Al}$, $\text{Pb} \rightarrow \text{Cu}$) в водных растворах ранее нами установлен эффект полного или частичного (рис. 1, кр. 1 и 2 соответственно) гидродинамического ограничения скорости (при $\omega_{\text{крит}} V_{\text{Me}}=0$) – ГДОС-эффект [2]. Экспериментально доказано, что полный эффект ГДОС имеет место в изученных системах при реализации процесса по автокаталитическому механизму (кр. 1), а частичное проявление ГДОС-эффекта наблюдается при протекании процесса восстановления по неавтокаталитическому механизму (кр. 2) [3].

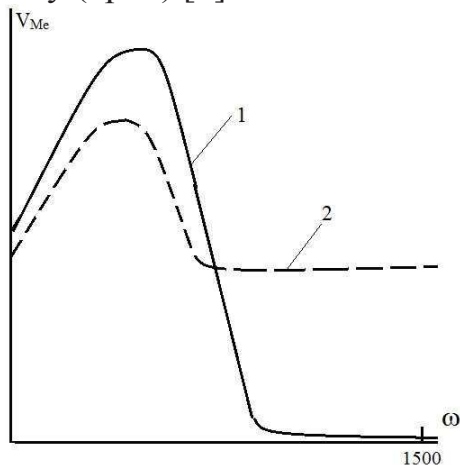


Рисунок 1 – Характер $V_{\text{Me}} - \omega$ – зависимостей в системах химического осаждения Me на диэлектрике и кантактного обмена.

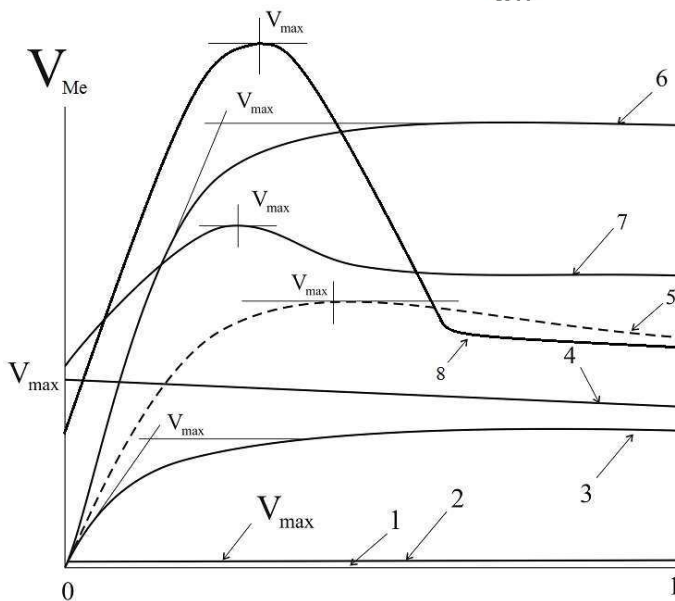


Рисунок 2 – Характер $V_{\text{Me}} - \omega$ – зависимостей на АД-О и АМЦ в растворных системах различного состава.

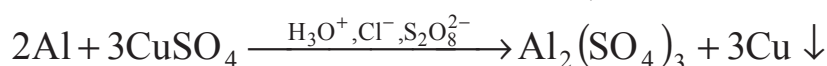
Для системы контактного обмена: $Pb \rightarrow Cu$ установлено обращение ряда активности в результате процессов комплексообразования в растворе.

На основе систематических расчётов (для систем химического восстановления металлов) кинетических ($V_{Me}, \tau_{0,5}$), физических ($F_{cb}, F_{ц}, q$) и гидродинамических (Re, Te) факторов показано, что ГДОС-эффект связан с эффектом отталкивания реакционно-активных частиц различной природы (Ox и Red) от активированной поверхности вращающегося образца, который наблюдается в условиях: $F_{ц} > F_{cb}, \tau < \tau_{0,5}$ [4, 5].

Установление закономерностей растворения металлов и сплавов (АДО и АМЦ) в условиях интенсивного массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое и роли этих процессов на скорость химического растворения выполнено в растворах различной природы (рН: 0-13,5 (к-ты HCl, H_2SO_4); щелочь $NaOH$); окислители ($Na_2S_2O_8$); активаторы ($NaCl$); индифферентные электролиты (Na_2SO_4); спирты ($CH_2(OH)_2$). Получены различные по характеру $V_{Me} - \omega$ – зависимости (рис. 2, кр. 1-8) в растворах различного состава, на основе которых построены зависимости $V_{Me} - pH$. На основе результатов анализа ($V-pH$) – зависимостей установлено два вида контроля реакции растворения сплавов АДО и АМЦ:

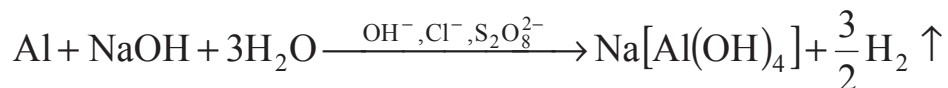
ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ

1) Растворы с рН: 0 – 7:
$$\left(\frac{V(\omega > 0)}{V(\omega = 0)} = 10 \div 30 \right)$$



КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗА СЧЕТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

2) Растворы с рН: 7 – 14:
$$\left(\frac{V(\omega > 0)}{V(\omega = 0)} = 0,70 \div 2,33 \right)$$



Таким образом, в системах химического восстановления металлов на Д и Ме ($Sn \rightarrow Д, Cu \rightarrow Д, Ag \rightarrow Д, Pb \rightarrow Al, Pb \rightarrow Cu$) в растворах известного состава и растворения АДО и АМЦ в щелочных и кислых средах, установлены механизмы разряда и ионизации металлов в условиях гидродинамического режима. В силу проявления определённых физико-химических факторов в реакционной зоне, эти про-

цессы сопровождаются явлением частичного или полного снижения скорости разряда или ионизации в условиях усиления гидродинамического воздействия на межфазную зону. Физико-химическая природа процессов восстановления и окисления исследованных металлов, вероятность их осуществления в заданных условиях в полной мере определяется термодинамическими закономерностями ряда активности Н.Н. Бекетова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян Н.О. Труды Н.Н. Бекетова и ряд активности металлов // Вестник Харьковского национального университета. 2003. - № 596. – Химия. – Вып. 10(33). – С. 221-225
2. Калугін В.Д., Бешенцева О.А. Ефект гідродинамічного обмеження швидкості процесу хімічного відновлення металу з розчину // Вест. Харьк. гос. политехн. ун-та. Химия, хим. технология и экология. - №115. – 2000. – С.95-99
3. Калугін В.Д., Лук'янченко В.В., Опалєва Н.С., Сидоренко О.В., Бешенцева О.А. Особливості прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла в розчинах з різними відновлювачами// Укр. хім. журнал. – Т.78. - №11. – 2012. – С.35-40
4. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме // Укр. хім. журнал. – Т.75. - №1-2. – 2009. – С.33-37.
5. Калугин В.Д., Опалєва Н.С., Сидоренко О.В., Кустов М.В., Бородкина А.О. Влияние состава раствора и микродисперсной металлической фазы в объёме реактора на эффект гидродинамического ограничения скорости химического осаждения серебра // Фізична інженерія поверхні. – Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – 2012. – Т.10. - №4. – С. 383-391.