



Задача №3: «Трансмутация»  
Команда: «Карбораны»

# Условие задачи:

Если поместить медную монету в раствор сульфата цинка, **добавить туда цинковых гранул** и полученную смесь нагреть, то через какое-то время монета покроется слоем цинка. От каких **факторов** будет зависеть толщина цинкового покрытия, получаемого таким способом, и почему? Какую **максимальную толщину слоя цинка** можно получить таким методом? Можно ли аналогичным образом покрыть цинком стальной гвоздь чтобы защитить его от коррозии?

**Цель:** Объяснить наблюдаемое явление оцинкования и выявить факторы от которых оно зависит.

**Задачи:**

1. Выявить факторы, влияющие на толщину цинкового покрытия, получаемого таким образом и объяснить, почему они влияют.
2. Определить максимальную толщину цинкового покрытия, получаемого таким методом.
3. Определить, можно ли покрыть аналогичным методом стальной гвоздь для защиты его от коррозии.

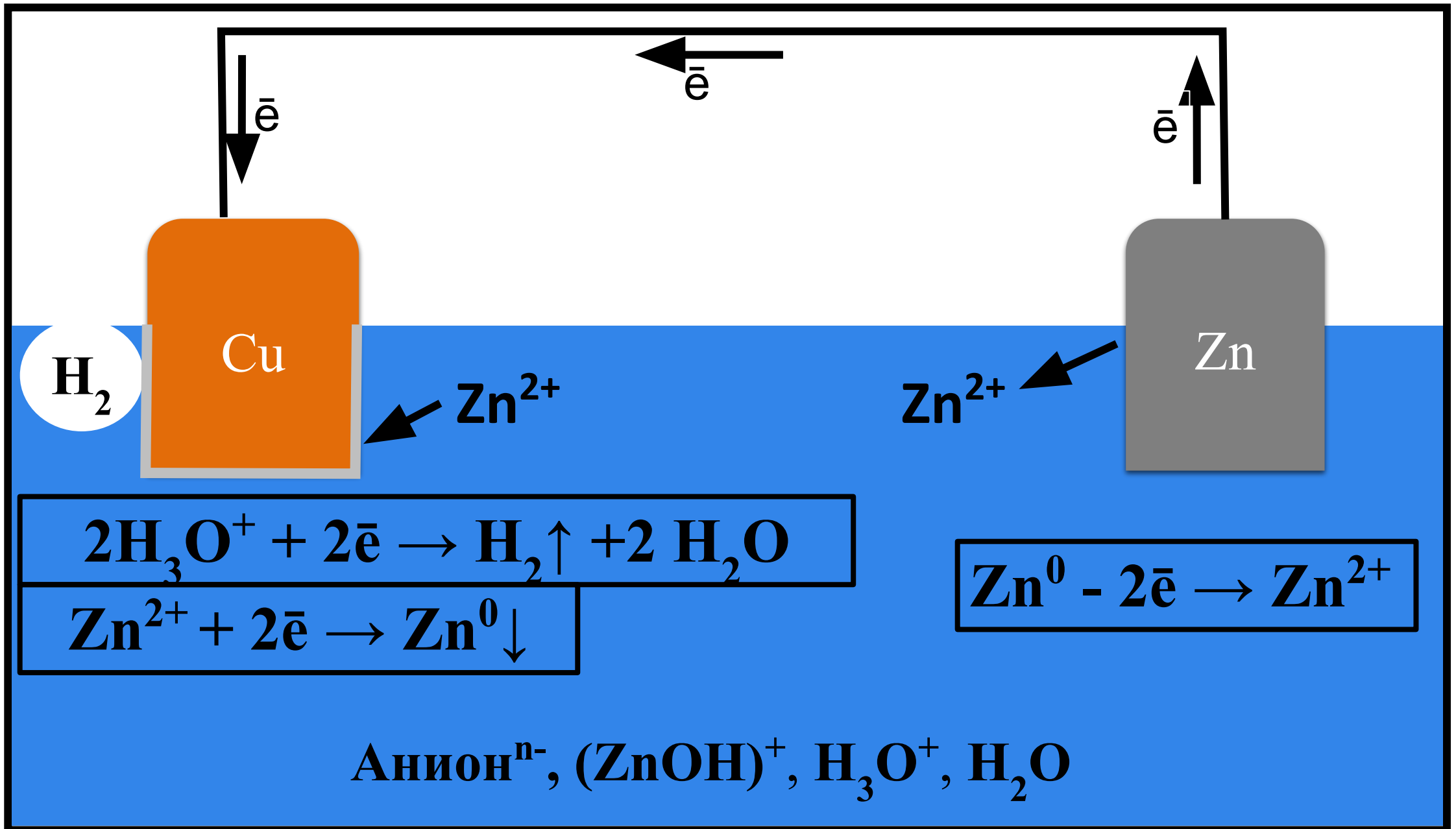
# Ограничения

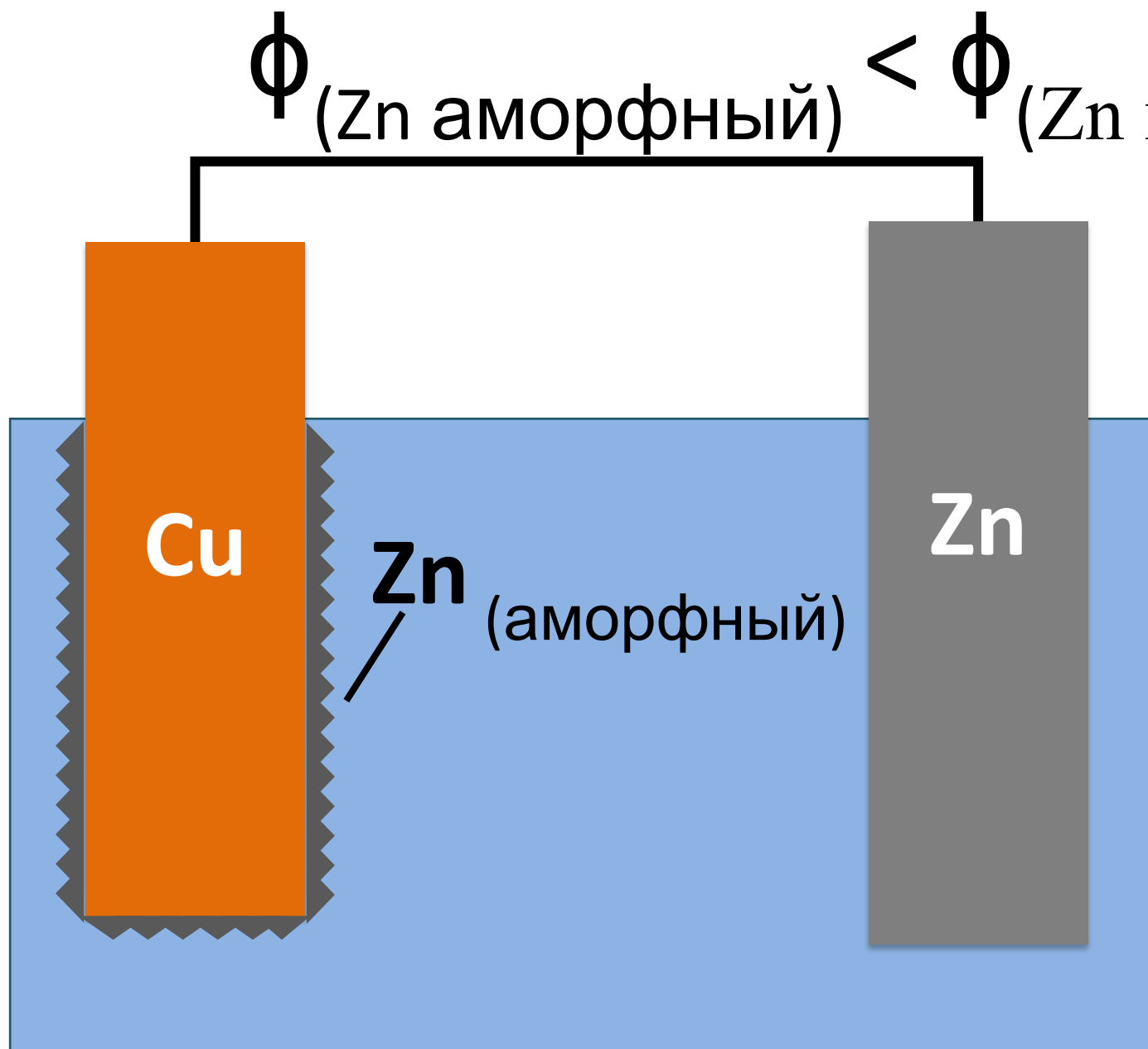
1. Покрытие цинком в объяснении процесса будем считать сплошным [1]
2. Мы покрываем цинком монокристалл меди.
3. Медная монета = чистая медь
4. Сталь = чистое железо.

[1] Покрытие - относительно тонкий **сплошной** слой материала, наносимого с целью предотвращения коррозии, противодействия высокотемпературному воздействию, сопротивления износу для смазки или других целей.

*«Металлы и сплавы. Справочник.» Под редакцией Ю.П. Солнцева; НПО "Профессионал", НПО "Мир и семья"; Санкт-Петербург, 2003 г.*

# Причина выделения цинка на меди





**Вывод:** процесс не идет

# Противоречие:

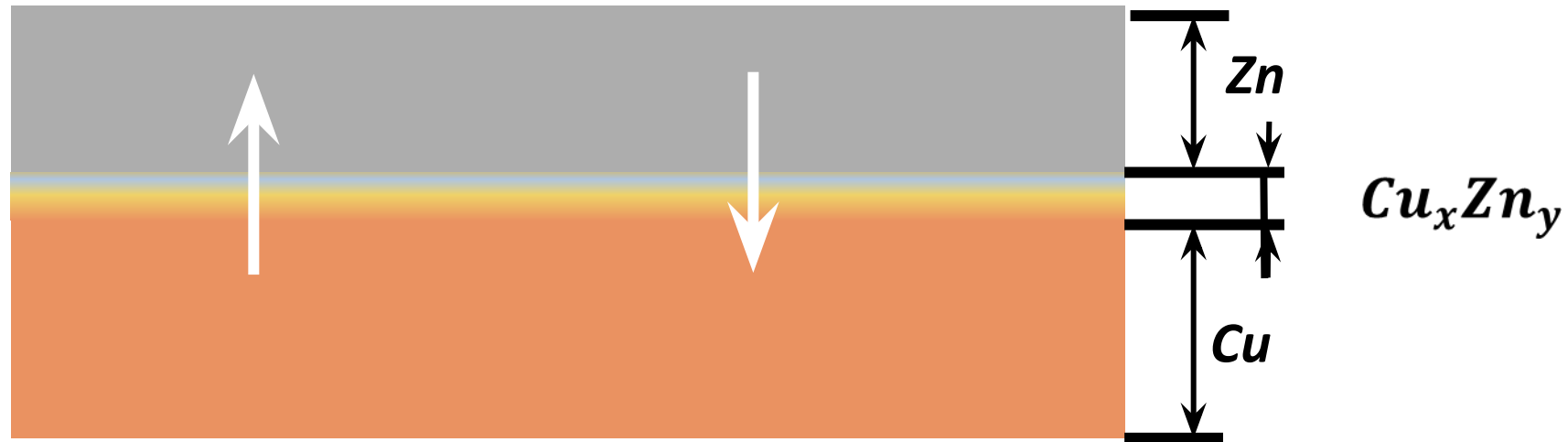
<b>Кажется</b>	<b>Реально наблюдаем</b>	<b>Доказываем</b>	<b>Вывод</b>
Цинк на меди	Серебристый цвет электрода	<del>Цинк фаза</del>	<b>ЭТО НЕ ЦИНК</b>

Максимальная толщина  
ЦИНКОВОГО покрытия  
равна

0!



# Диффузионная модель



За время  $t \approx 47,6$  мин количество цинка равное  $6,17637 \times 10^{-5}$  моль продиффундирует на глубину равную  $10^{-7}$  м, через площадь равную  $1 \text{ м}^2$ . [3]

# Факторы, влияющие на выделение цинка

1.  $\vartheta_{\text{процесса}} = f(C_{\text{Zn}^{2+}} \text{ в р-ре})$

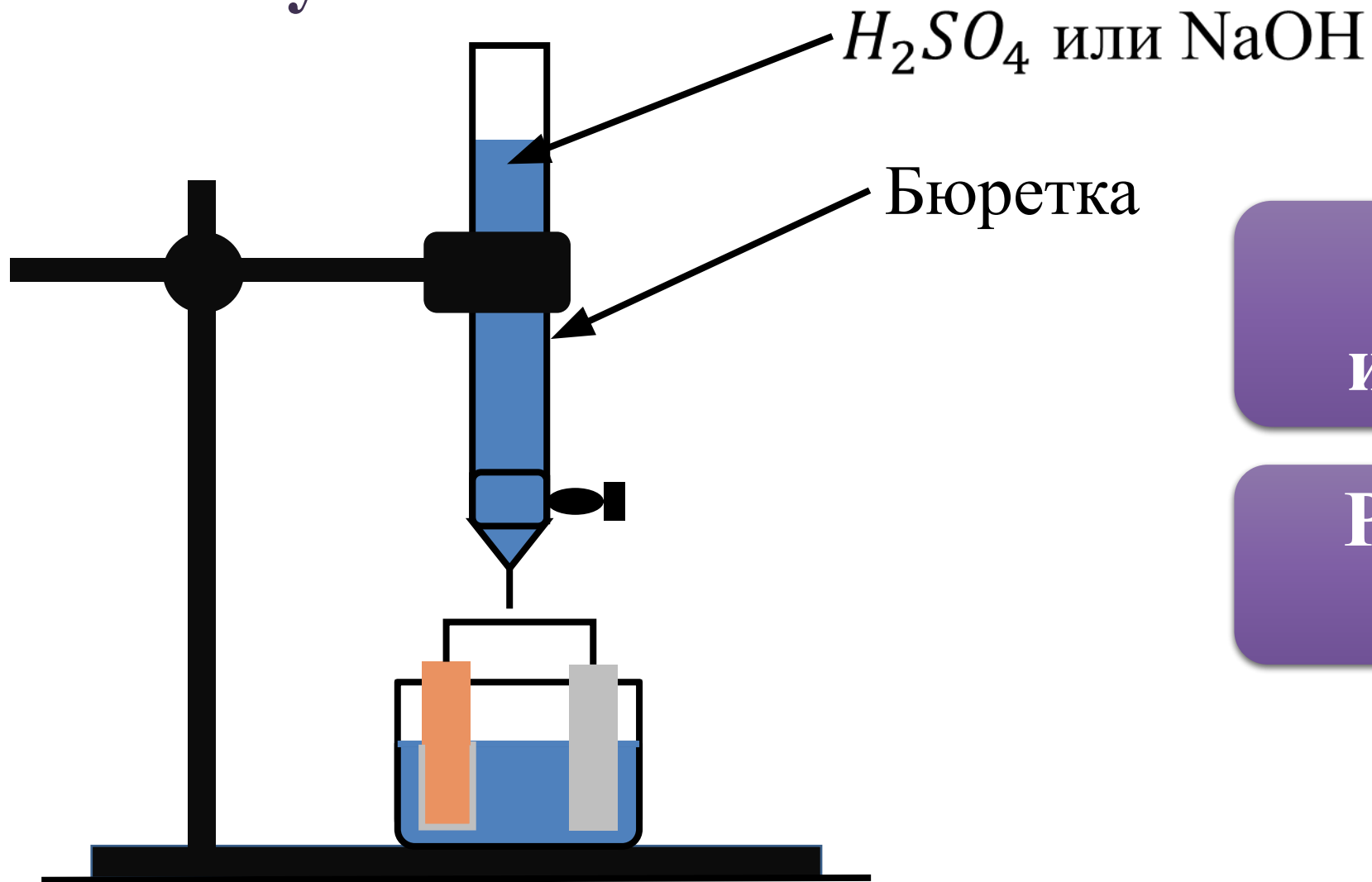
2.  $\vartheta_{\text{процесса}} = f(T),$

где  $T \in [T_{\text{кристаллизации}}; T_{\text{кипения р-ра}}]$

3.  $\text{Возможность процесса} = f(\text{pH})$

# Практическая часть

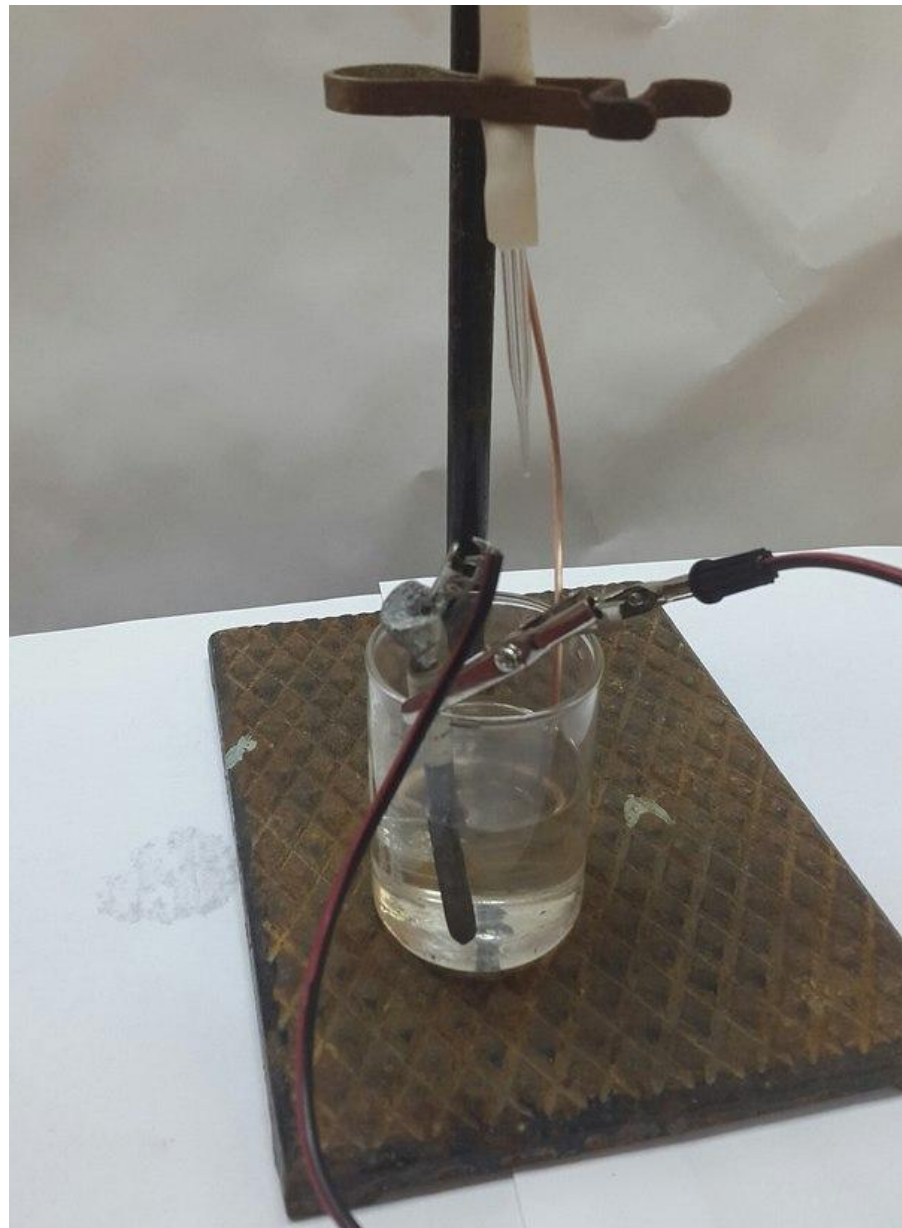
Схема установки:



Прибор для  
измерения pH

PASCO Sensor

PS - 2102



# Возможность процесса = f(pH)

## Методика опыта

1.  $C(\text{ZnSO}_4) = 3,39$  моль/л – насыщенный раствор сульфата цинка при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;
2.  $t_{\text{p-ра}} = 68-70\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V = 25$  мл
3.  $pH_{\text{p-ра начальный}} = 2,4$

**Возможность процесса = f(pH)**

**Первый эксперимент**

$C(\text{ZnSO}_4) = 3,39$  моль/л – насыщенный  
раствор сульфата цинка при 25 С°;

$pH_{p-ra} = 2,4$  при  $t = 70^{\circ}\text{C}$  (в результате гидролиза)

**Результат: Процесс идет.**

**Возможность процесса = f(pH)**

## **Второй эксперимент**

$C(\text{ZnSO}_4) = 3,39$  моль/л – насыщенный  
раствор сульфата цинка при 25 С°;

$pH_{p-ra} = 0,8$  (добавляем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  92%)

**Результат: Процесс идет.**

**Возможность процесса = f(pH)**

## **Третий эксперимент**

$C(\text{ZnSO}_4) = 3,39$  моль/л – насыщенный  
раствор сульфата цинка при 25 С°;

$$pH_{p-ra} = 0$$

**Результат: Процесс идет.**



# Покрытие меди кадмием методом, предложенным в задаче Cd/Cu

Используемые реактивы:

$\text{CdCl}_2$  – раствор

$\text{Cu}_{\text{мет.}}$  – электрод

$\text{Cd}_{\text{мет.}}$  – электрод



# Покрытие меди кадмием методом, предложенным в задаче Cd/Cu

Результат:



# Покрытие меди свинцом методом, предложенным в задаче

## Pb/Cu

Используемые реактивы:

$\text{Pb}(\text{Ac})_2$  – концентрированный  
раствор

$\text{Cu}_{\text{мет.}}$  – электрод

$\text{Pb}_{\text{мет.}}$  – электрод



# Покрытие меди свинцом методом, предложенным в задаче Pb/Cu

Результат:

Pb



Цинк на железе не выделяется вообще!

1.  $\Delta\phi_{\text{Fe/Zn}} < \Delta\phi_{\text{Cu/Zn}}$



# Выводы

Максимальная толщина цинкового покрытия на меди = 0

Максимальная толщина цинкового покрытия на железном гвозде = 0  $\Rightarrow$  таким способом оцинковать невозможно

# Литература

1. А.А. Караванова, М.М. Криштал, А.А. Еремичев, И.С. Ясников, В.В. Окулов – Механизм образования слоистой структуры цинкового покрытия при гальваническом цинковании стальных изделий в нестационарном режиме, Вектор науки ТГУ. № 3(13), 2010 – с.4
2. И. М. Ковенский, В. В. Поветкин Металловедение покрытий: Учебник для вузов / М54 — М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. - 296 с.
3. А.А. Попов, С.В. Гриб. Взаимная диффузия в двойных системах: учебно-методическое пособие по выполнению лабораторной работы по дисциплине «Физическое материаловедение» / Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. 23 с. П 58
4. Шрейдер Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов. Физика тонких пленок. под ред. Г.Хасса и Р. Туна М.:Мир. 1970.
5. Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина – Диффузия на границе “пленка–подложка” при электрокристаллизации цинка на медной подложке - Научный журнал: Физика металлов и материаловедение, том 116, № 3, с. 1–6, 2015

# Покрытие серебра медью методом, предложенным в задаче

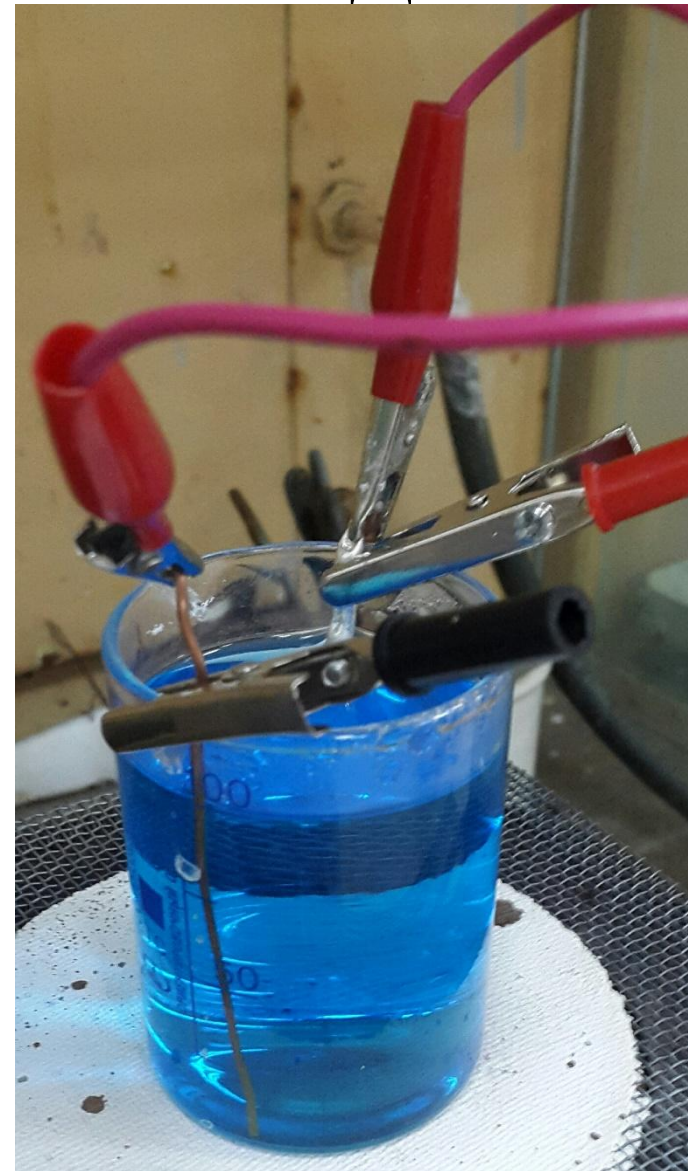
## Cu/Ag

Используемые реактивы:

$\text{CuSO}_4$  – раствор 1 молярный

$\text{Cu}_{\text{мет.}}$  – электрод

$\text{Ag}_{\text{мет.}}$  – электрод





# Покрытие серебра медью методом, предложенным в задаче

## Cu/Ag

Результат:



# Происходящие в растворе процессы

Диссоциация  
 $\text{ZnSO}_4$



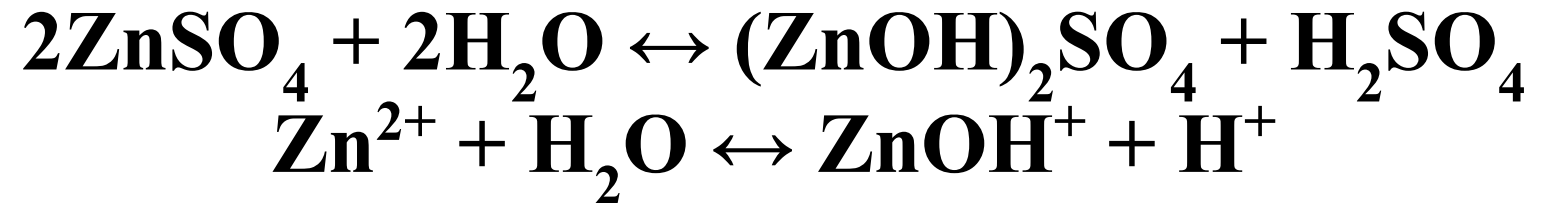
Автопротолиз  
ВОДЫ



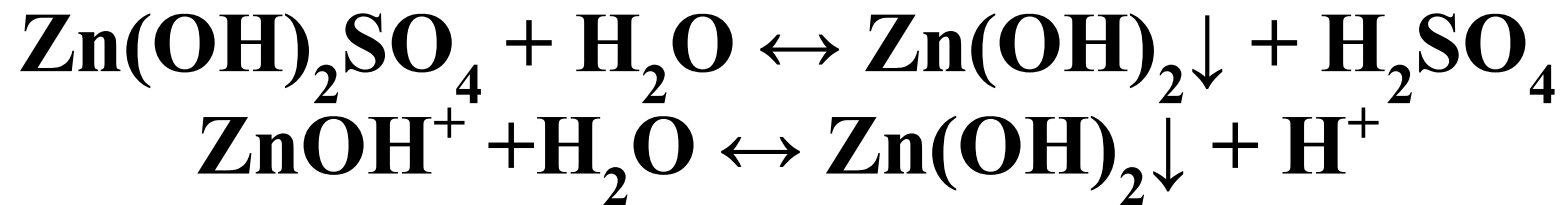
Гидролиз  
 $\text{ZnSO}_4$

$\text{pH} < 7$

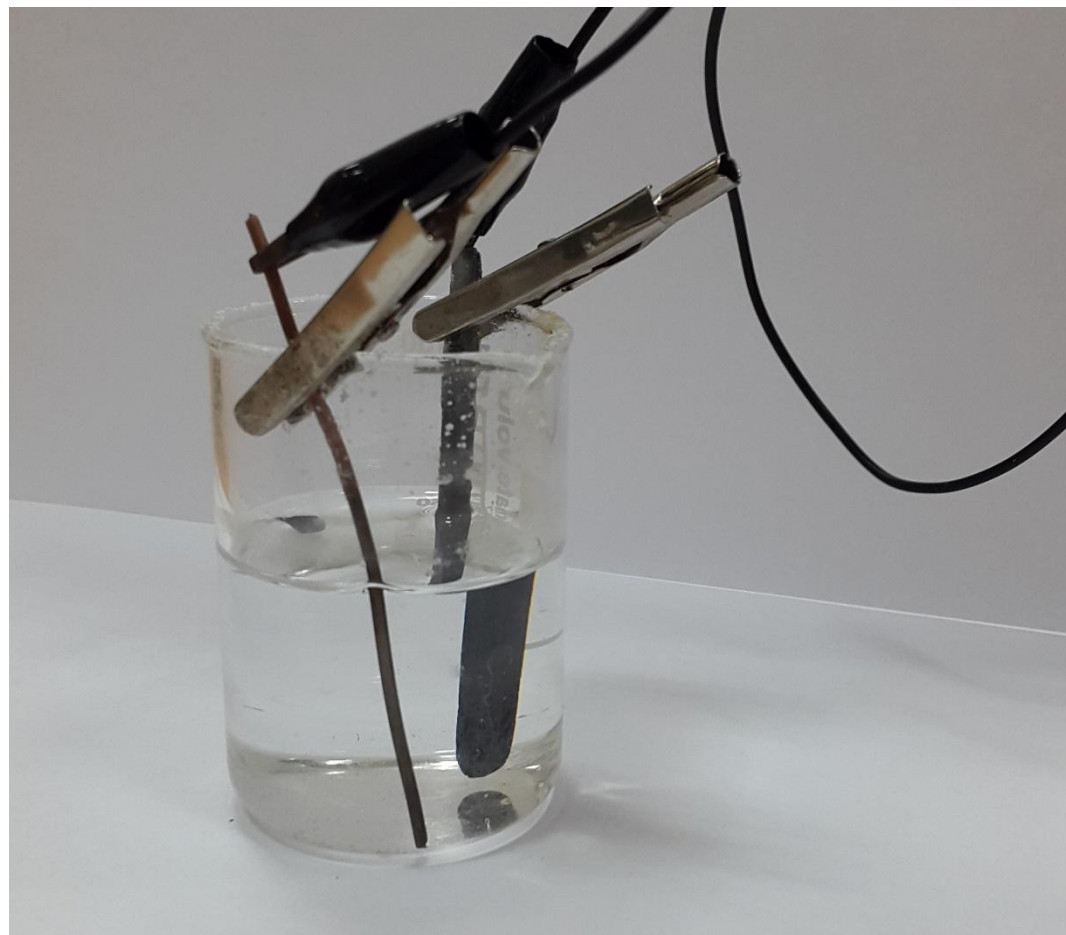
*1 ступень*



*2 ступень*



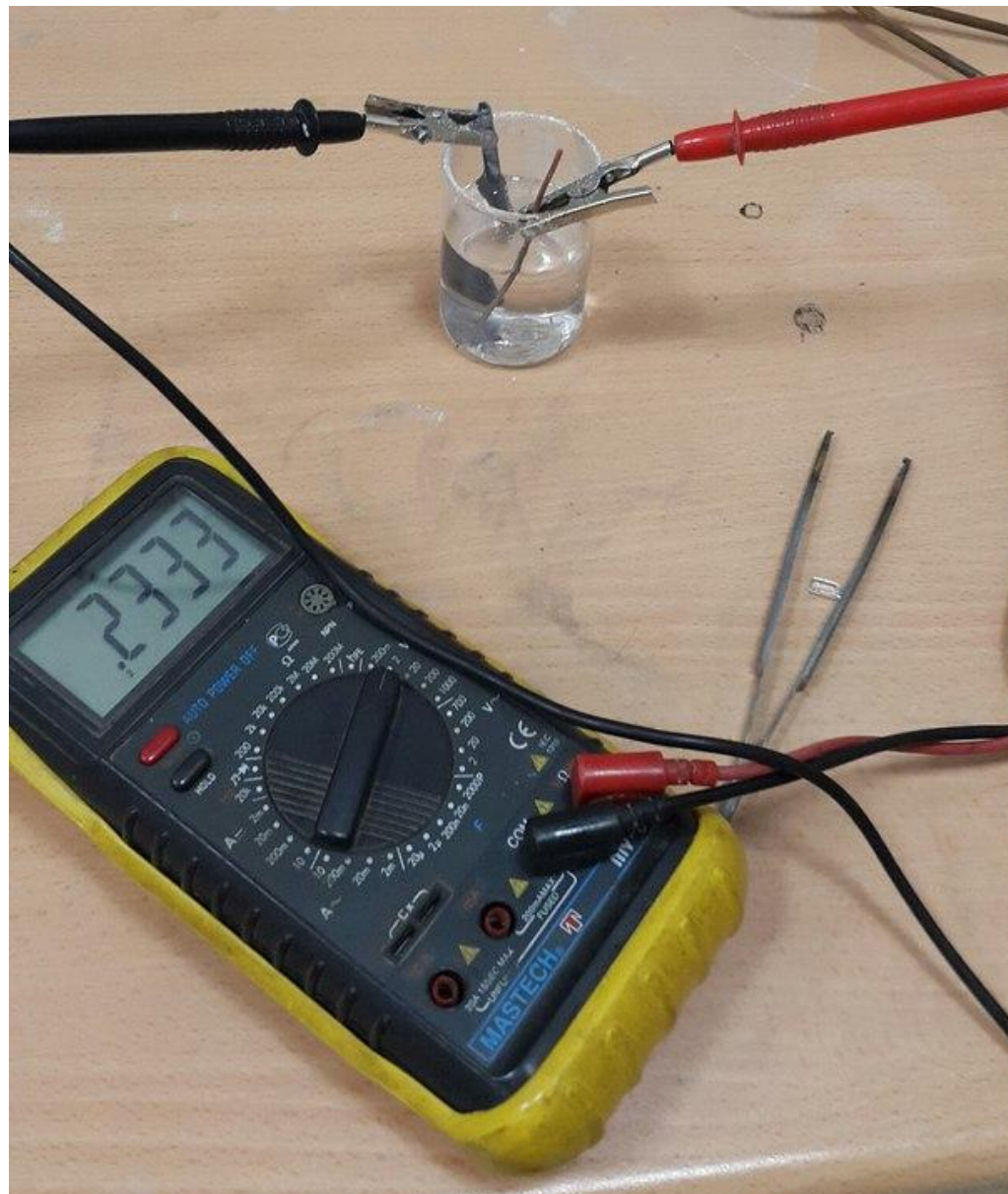
# Практическая часть



# Практическая часть



# Практическая часть



# Практическая часть



# Практическая часть

Результаты

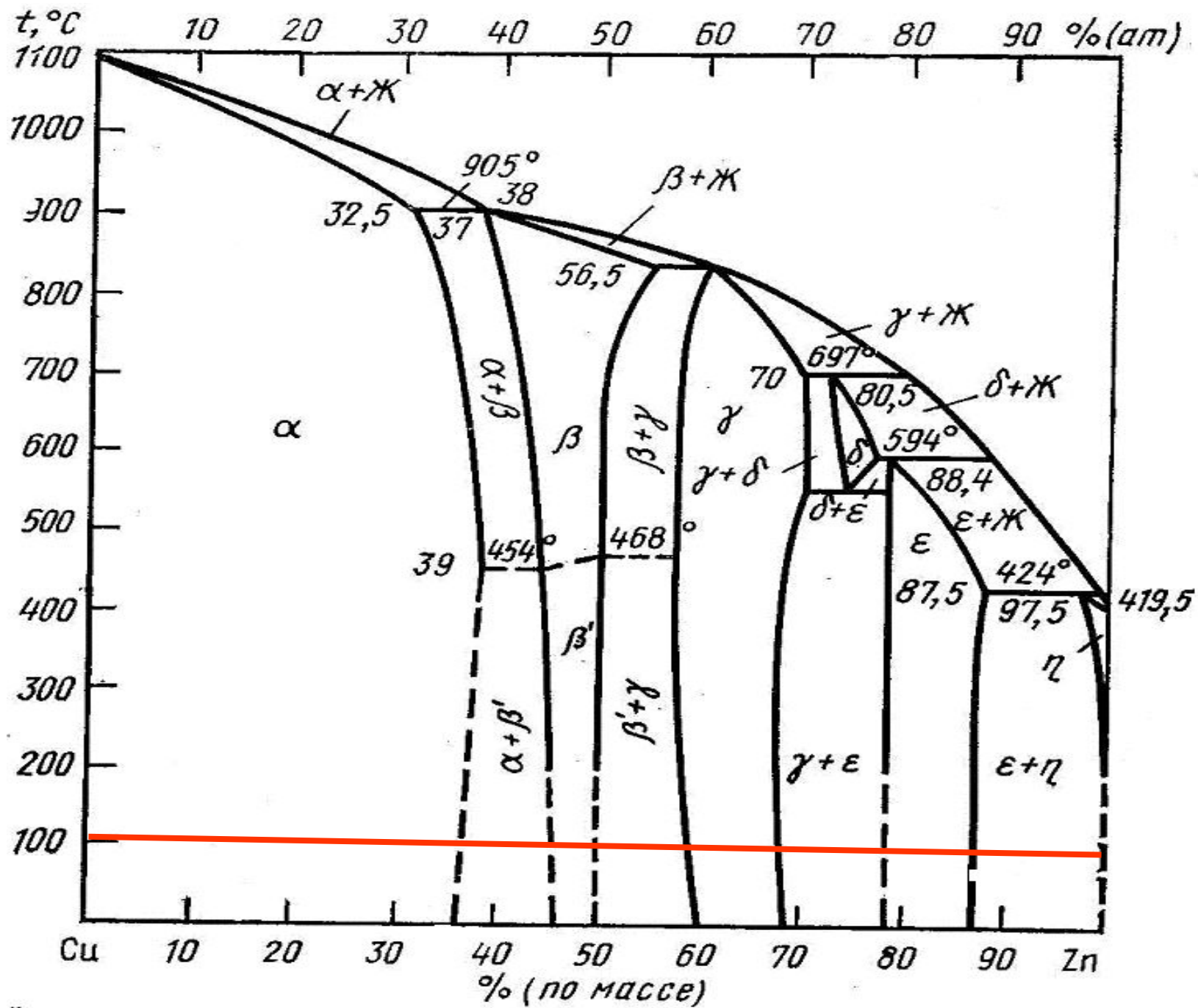
Начальный рН=2,7

Цинковое покрытие исчезает при следующем рН:

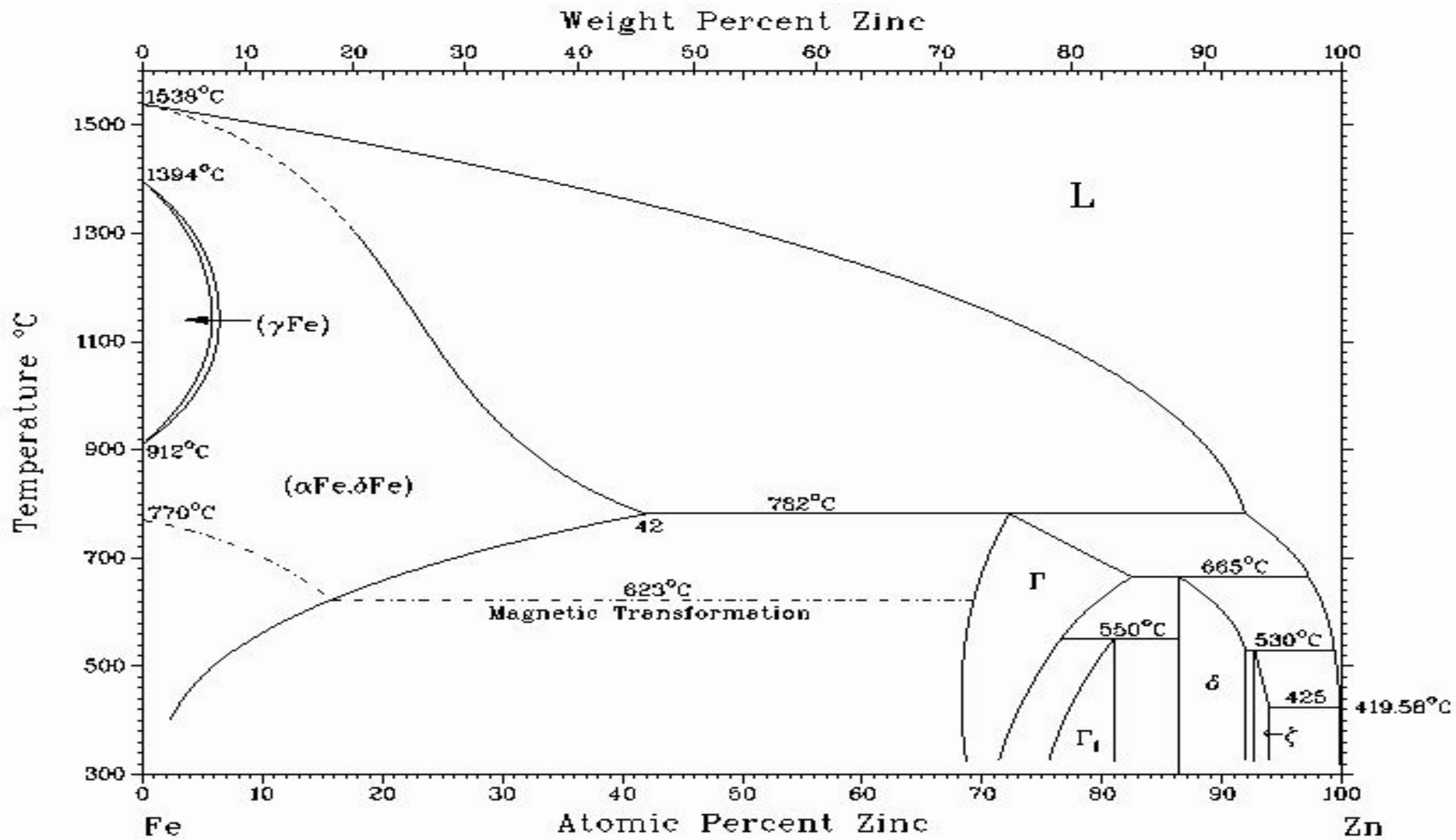
После добавления кислоты до рН=1,4

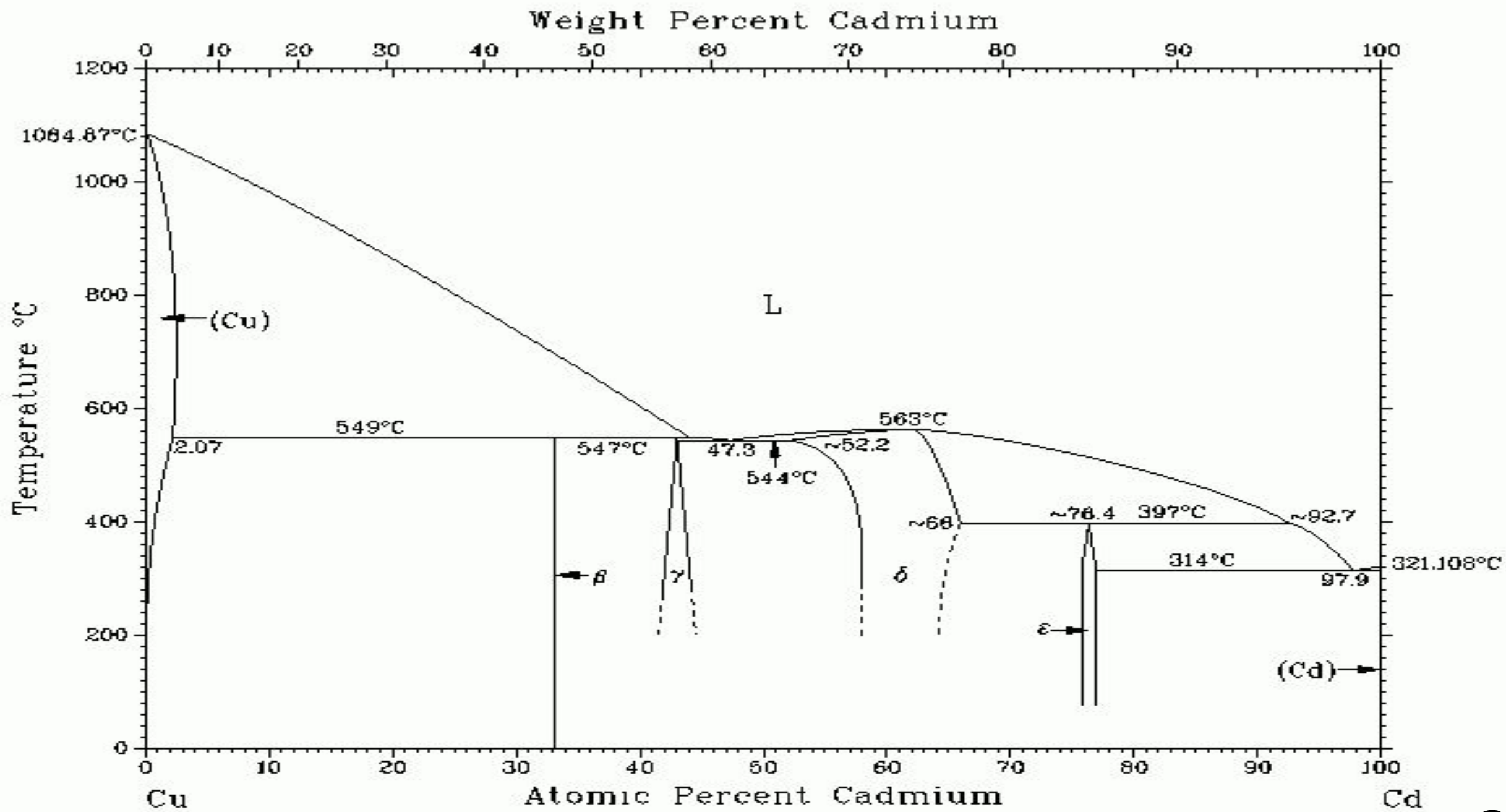
После добавления щелочи до рН=10,3





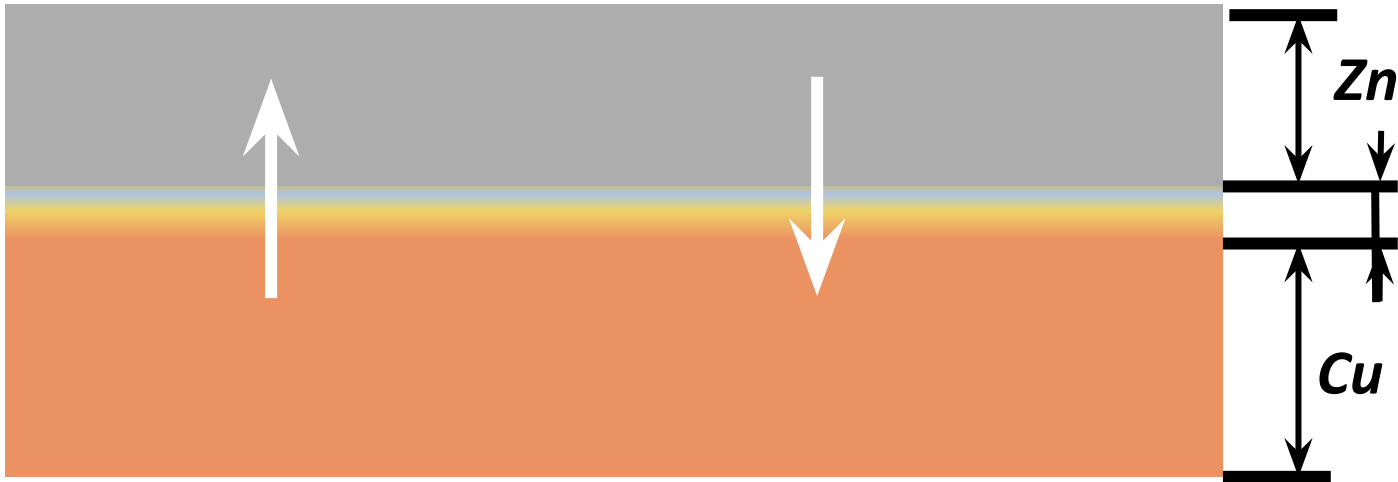






# Диффузионная модель

$$D = 1.75 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$$

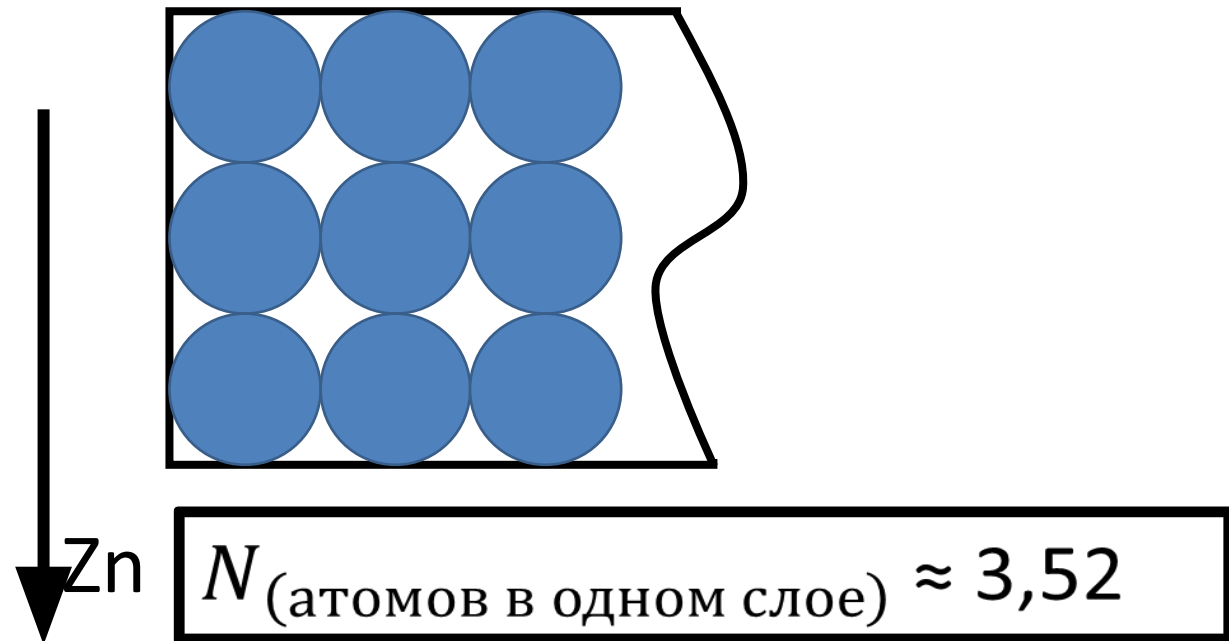
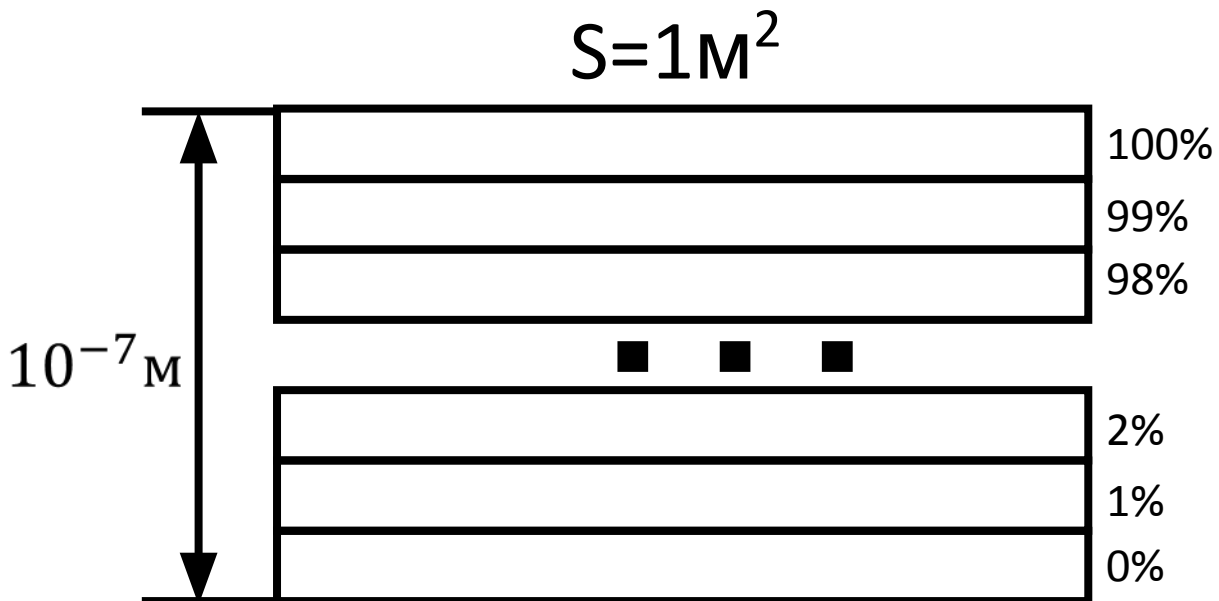


$Cu_x \times Zn_y$   
Скорость диффузии:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{dC}{dx}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -1,080 \times 10^{-2} \text{ моль/с}$$

$$t \approx 47,6 \text{ мин}$$



$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{dC}{dx}$$

$Da(\text{Zn}) = 2,84 \times 10^{-10} \text{ M}$   
 $Da(\text{Cu}) = 2,90 \times 10^{-10} \text{ M}$   
 $Da(\text{Zn}) \approx D(\text{Cu}) \approx 2,84 \times 10^{-10} \text{ M}$

$$C = \frac{n(\text{Zn}_{\text{(в первом слое)}}) - n(\text{Zn}_{\text{(в последнем слое)}})}{h \times S} = \frac{6,17637 \times 10^{-5} \text{ моль}}{10^{-7} \text{ M} \times 1 \text{ M}^2} = 6,17637 \times 10^2 \frac{\text{моль}}{\text{M}^3}$$

$x = h = 10^{-7} \text{ M}$

$$n(\text{Zn}_{\text{(в первом слое)}}) = \frac{N}{N_a} = \frac{3 \left(\frac{l}{Da}\right)^2}{N_a} = \frac{3 \left(\frac{1 \text{ M}}{2,84 \times 10^{-10} \text{ M}}\right)^2}{6,0221412927 \times 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}} = 6,17637 \times 10^{-5} \text{ моль}$$

$n(\text{Zn}_{\text{(в последнем слое)}}) = 0$

Подставим необходимые величины в уравнение:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{dC}{dx} = - (1.75 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с} \times 1 \text{ м}^2 \times \frac{6,17637 \times 10^2 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}}{10^{-7} \text{ м}}) =$$
$$= - 1,080 \times 10^{-6} \text{ моль/с}$$

$$n = \frac{(n(\text{Zn}_{(\text{в первом слое})}) + n(\text{Zn}_{(\text{в последнем слое})})) \times 100}{2} =$$
$$= 3,088 \times 10^{-3} \text{ моль}$$

$$t = \frac{\Delta n}{\left| -DS \frac{dC}{dx} \right|} = \frac{3,088 \times 10^{-3} \text{ моль}}{\left| - 1,080 \times 10^{-6} \text{ моль/с} \right|} \approx 47,6 \text{ мин}$$