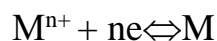


3 - дәрiс

Фарадейдiң заңдары

Электр энергиясының әсерiнен жүретiн химиялық реакция электрхимиялық деп аталады. Химиялық және электрлiк энергия формаларының өзара айналуы тек қана электрхимиялық жүйелерде жүзеге асады. Электрхимиялық жүйе – электрхимиялық процесс жүретiн, бiр немесе бiрнеше заттың тоқөткiзгiш ерiтiндiсiнен құралған электролиттен тұрады; металдық электрод электролитке батырылады және реакцияға қатысатын электрондардың тасымалдануын қамтамасыз етедi.

Электрхимиялық жүйе тепе-теңдiк және тепе-теңдiк емес күйде болады. Тепе-теңдiк жағдайда электрод пен электролит арасында қос электрлi қабат түзiледi, оның электродтық реакциясы екi бағытта да бiрдей жылдамдықта жүредi:



Себебi, барлық электрхимиялық реакцияларға зарядталған бөлшектер қатысады, электрод – электролит шекарасынан өту жиiлiгi тоққа эквиваленттi.

Егер металл пластинкасын аттас иондары бар тұздың ерiтiндiсiне салса (аталған металл сутегiн ығыстырмайтын және ерiтiндiде тотықтырғыштар жоқ жағдайды қарастырамыз) металдың беткi қабатында мынадай тотығу-тотықсыздану реакциялары жүруi мүмкiн:

1. металл атомдары валенттi электрондарын металда қалдырып, иондар түрiнде ерiтiндiге ауысады: $M - ne \rightarrow M^{n+}$,



2. металл иондары ерiтiндiден металдың беткi қабатына жабысады: бұл иондар беткi қабаттағы электрондарды қосып атомға айналады: $M^{n+} + ne \rightarrow M$. Басқаша айтқанда металдың ерiтiндiсiмен жанасқан жерiнде металл иондары мен ерiтiндiдегi иондардың арасында алмасу үдерiсi жүредi. Бұл алмасу үдерiсiне электрондар қатысады: металдан ерiтiндiге ауысқан бөлшектер электрондарын жоғалтады-тотығады, ал ерiтiндiден металға ауысқан бөлшектер электрондарды қосып алады-тотықсызданады, яғни, электрхимиялық үдерiс жүредi.

Электронды қосып не бөлiп жүретiн процестер нәтижесiнде электр тоғы пайда болады. Алғашқыда металл мен ерiтiндi жанасқанда анодты және катодты тоқтар көбiнесе бiр-бiрiне тең болмайды $i_a \neq i_k$. Металдың, ерiтiндiнің табиғатына, иондардың ерiтiндiдегi концентрациясына, тағы басқа жағдайларға байланысты не $i_a > i_k$, не керiсiнше $i_k < i_a$ болу мүмкiн.

Егер алғашқыда анодты тоқ катодты тоқтан көп болса, металдан ерiтiндiге иондардың ауысуы басым болады. Бұл жағдайда металдың беткi қабатында электрондар артық жиналады да металдың бетi терiс зарядталады. Бұл заряд

бір жағынан иондардың металдан ерітіндіге ауысуына кедергі жасайды, яғни, i_a кемуіне әкеп соғады. Екінші жағынан артық теріс заряд иондардың ерітіндіден металға ауысуын жылдамдатады, яғни, сәйкес катодты ток көбейеді. Катодты және анодты ток теңескенде $i_a=i_k$ электрод пен ерітіндінің арасында динамикалық тепе-теңдік орнайды:



Металл мен ерітінді иондарының алмасу тепе-теңдік жылдамдығы алмасу тоғына тең болады: $i_a = i_k = i_0$

Алғашқыда катодты үдерістің жылдамдығы анодты үдерістің жылдамдығынан артық болса, ерітіндідегі иондардың металл бетіне ауысу қабілеттігі басым болады да металдың беті ерітіндімен салыстырғанда оң мәнмен зарядталады. Жоғарыда келтірілгендей металл бетінің оң зарядталуы катодты үдерістің жылдамдығының артуына себеп болады.

Катодты және анодты токтың өзгеруі екі үдеріс теңескенше жүреді. Тіке және кері бағыттағы электродтық реакцияның жылдамдығы тең болғанда электрод пен электролитте ешқандай өзгеріс болмайды. Тепе-теңдік орнағанда электродта пайда болатын зарядтар айырымын потенциал мәнімен сипаттауға болады. Мұны металл мен ерітінді шекарасында электрхимиялық тепе-теңдік орнағанда пайда болатын потенциалы деп атайды. Пайда болған потенциалдың мәні металдың табиғатына байланысты, сонымен қатар ерітіндідегі металл иондарының активтігіне тәуелді.

Бұл тәуелділік Нернст теңдігімен өрнектеледі:

$$E_T = (E^0 + RT/nF) \ln a,$$

E_T – тепе - теңдік потенциалы;

E^0 – стандартты электрхимиялық потенциал: бұл электрхимиялық реакцияға қатысатын бар компоненттердің активтігі бірге тең болғандағы тепе-теңдік потенциал;

R – газды тұрақтылық – 8,314 Дж/град. моль;

T – абсолютты температура – К;

n – **электрхимиялық** реакцияға қатысатын электрон саны;

F – **Фарадей саны** – 96487 кулон/моль·экв;

a – металл ионының ерітіндідегі активтігі.

Теңдеуден көрініп тұрғандай электродтық потенциал ерітіндідегі иондардың активтігіне (концентрациясына), валенттілігіне және температураға тәуелді. Егер теңдеуге тиісті сан мәндерін қойсақ және натуралды логарифмнен ондық логарифмге ауыссақ, онда 25°C-да электрод потенциалын анықтаудың келесі мәндерін аламыз:

$$E_T = E^0 + 2,303(8,314 \cdot 298/n \cdot 96500) \ln a = E + (0,059/n) \lg a,$$

Мұнда $R=8,314$ Дж/(кмоль·К); $T=273+25=298$ К; $F = 9600$ Кл

Электродтың потенциалы тоқ өткенде электродтың тепе - теңдік потенциалынан басқаша болады, себебі ол тек қана жүйенің табиғатына тәуелді емес, температура, қысым және электролит арқылы өткен тоқ күшіне тәуелді. Электролит арқылы өткен тоқ мөлшері мен электролиз кезінде бөлінген заттардың арасындағы сандық байланысты электролиз заңдары немесе Фарадейдің бірінші және екінші заңдары көрсетеді.

Фарадейдің бірінші заңы:

Электродта бөлінген заттың массасы электролит арқылы өткен ток мөлшеріне тура пропорционал. $m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$

m – электродта бөлінген заттың массасы, г; k – электрхимиялық эквивалент, ол электролит арқылы бір кулон ток өткенде түзілетін заттың массасы, немесе бірлік электр зарядының мөлшеріне сәйкес келетін зат массасын көрсетеді (г/Кл), яғни,

$$k = \frac{M}{n \cdot F}$$

M – заттың молярлы массасы, г/моль; n - өзгерістің элементар сатысында катынасатын электрон саны; F - Фарадей саны, 96487 кулон немесе 26,8 А·сағ. Q -тоқ күші мен (I) уақыттың (t) көбейтіндісіне тең электр мөлшері.

Фарадейдің екінші заңы:

Электролиз кезінде электролит арқылы өткен токтың бірдей мөлшерлері электродтарда әр түрлі заттардың эквивалентті массаларына пропорционалды бөледі. Электродта кез келген заттың 1 эквиваленттік массасын бөлу үшін электролит арқылы бірдей ток мөлшері, яғни, 96500 кулон электр мөлшері өту керек. Фарадейдің екінші заңы бойынша әр түрлі электролиттерден электр зарядының бірдей мөлшері өткенде – электрхимиялық өзгеріске ұшырайтын зат массалары өздерінің эквиваленттерінің молярлы массаларына қарайлас болады.

Математикалық тілде бұл заңдылық төмендегі формуламен өрнектеледі:

$$m_1 : m_2 : m_3 = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \mathcal{E}_3$$

немесе

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M\left(\frac{1}{z}A\right)}{M\left(\frac{1}{z}B\right)}$$

Мұндағы $m(A)$, $m(B)$ – А және Б заттарының электролизге ұшырайтын массалары. $M\left(\frac{1}{z}A\right)$, $M\left(\frac{1}{z}B\right)$ - А және Б заттарының эквивалентті молярлы массалары. \mathcal{E} -заттың химиялық эквиваленті.

Электролиз кезінде электродтарда түзілген заттың мөлшері әр уақытта Фарадей заңдары бойынша алынуға тиісті теориялық мөлшерінен аз болады. Оның себебі, негізгі электродтық тотығу-тотықсыздану үдерістерімен қатар қосымша процестер де жүреді. Мысалы, түзілген заттың электродпен немесе

электролитпен әрекеттесуіне немесе металл мен қатар сутегінің бөлінуіне қосымша электр мөлшері жұмсалады. Сондықтан электролиз кезінде негізгі өнімді алуға кеткен тоқ мөлшерін анықтау үшін тоқ бойынша шығым деген түсінік қолданылады.

Тоқ бойынша шығым $T_{ш}$ деп, электролиздің осы жағдайында алынған заттың массасын (m_1), Фарадей заңдары бойынша алынуға тиісті массасына қатынасын айтады.

$$T_{ш} = m_1 / \Delta It / F = m_1 \cdot F / \Delta It \text{ немесе } T_{ш} = m_1 / \Delta It / F \cdot 100 = m_1 \cdot F / \Delta It \cdot 100$$

Осы формула бойынша тоқтың неше пайызы негізгі затты алуға жұмсалатынын есептеп шығаруға болады.

Тоқ шығымын ($T_{ш}$) төмендегідей де жазуға болады:

$$T_{ш} = Q_T / Q_P$$

Q_T – Фарадей заңдары бойынша алынуға тиісті негізгі үдеріске кеткен электр мөлшері, Q_P – тәжірбие жүзінде алынған электр мөлшері. Катодтық тоқ шығымы гальваникалық үдерістерде өте кең таралған.

Электрхимиялық реакция жылдамдығы уақыт бірлігінде әрекеттесетін заттардың массасымен анықталады. Әрекеттесетін заттардың массасы мен өткен электр мөлшері арасында тікелей пропорционалдық тәуелділік бар, яғни, электрхимиялық реакция жылдамдығы тоқ күшіне пропорционал. Гальванотехникада электрхимиялық реакцияның жылдамдығы беттік бірліктегі тоқ тығыздығына пропорционал, ол (A/cm^2 (dm^2, m^2)). Ол катодтық және анодтық тоқ тығыздығы деп бөлінеді:

$$i_k = I / S_k \\ i_a = I / S_a$$

$S_k - S_a$ – катод немесе анодтың ауданы, dm^2 , I – электролит арқылы өткен тоқ күші, A .

Сонымен қатар көлемдік тоқ тығыздығы деген болады:

$$i_k = I / V$$

I – тоқ күші, A , V – электролит көлемі, $л$.

Егер анод пен катод кеуекті шекарамен бөлінген болса, онда катодтық және анодтық кеңістіктегі тоқ тығыздығы деп бөлінеді:

$$i_k = I / V_k \\ i_a = I / V_a$$

$V_k - V_a$ – катод пен анолдегі көлем.

Металдардың катодты тұнуы кезіндегі есептеулерге тоқталсақ. Фарадей Заңына сәйкес қалыңдығын есептеу, шөгінетін металл жабыны мкм мынадай формула бойынша жүргізіледі:

$$\delta = 3,6 J_k k \eta T / \rho$$

мұнда J_k -осы электролит және оның температурасы үшін ұсынылған катодты ток тығыздығы, А/дм²; k - электрхимиялық эквивалент, мг/Кл; η - ток бойынша шығым, %; T — электролиз процесінің ұзақтығы, сағ; ρ -металдың тығыздығы, г/см³. Осы формула бойынша, сондай-ақ берілген қалыңдықта қаптаманы тұндыру үшін қажетті уақытты есептеуге болады.

Астаудағы кернеу мына формула бойынша анықталады:

$$U = (1 + \beta)[\varphi_a - \varphi_k + (1 + \alpha)IR],$$

мұндағы β -аспалы құрылғылары бар жабылатын бөлшектердің контактілеріндегі кернеудің жоғалуын ескеретін коэффициент; φ_a , φ_k - анод пен катодтың потенциалдары, тиісінше, В; α - газ толтыру есебінен электролиттегі кернеудің жоғалуын ескеретін коэффициент; I - ваннадағы ток күші, А, электролиттің кедергісі, Ом. Электролит кедергісі R , Ом, ара қатынасынан анықталады:

$$R = lS\lambda = l/100\lambda,$$

мұнда l -катод-анод арақашықтығы, см; S — ауданы (1 дм²); λ -электролиттің меншікті электр өткізгіштігі, ом⁻¹см⁻¹.

4-Дәріс Аса кернеулік

Электродтық үдерстердің механизмі өте күрделі және оны зерттеу үлкен мәселеге айналып отыр. Катодтық және анодтық үдерістер сатылы тұрғыда жүреді және бірнеше сатыдан тұрады. Сонымен қатар, сулы ерітінділерде оң және теріс зарядтардың орталығы сәйкес келмейтін су молекулаларының диполы жүретінін ескеру қажет. Металл катиондары ерітіндіде өзіне қарама қарсы зарядталған полюсті өзіне тартып, ал аттасты тебеді. Сондықтан, әрбір металл катиондары су молекулаларының қабығымен(оболочка) қоршалған.

Бірінші сатыда катиондар катодқа миграцияланады. Олар мұнда біртіндеп гидраттық қабықтан арылады да, катод бетімен байланысып, оған адсорбцияланады. Келесі сатыда электрондар катодтан шығып (катодты тастап) катионның электрондық сыртына (оболочкасына) қосылып, нейтралды металл атомына айналады және пайда бола салысымен катодта адсорбцияланады.

Мұнымен катодтық үдерістер тоқтап қалмайды, соңғы өнім атом емес, металл кристалдары және түзілген атомдар жаңа кристалдар түзуі мүмкін немесе түзілген беткі кристалдардың үсті - үстіне өсуі мүмкін.

Электродтық реакцияның жылдамдығы ең баяу сатысының жылдамдығымен анықталады. Бір немесе бірнеше сатыдағы кез – келген тежелу катод поляризациясын (асқын кернеулік) тудырады және оның

потенциалы теріс жаққа қарай ығысады. Электрод потенциалының тепе - теңдік мәні мен тепе - теңдік емес мәнінің айырмасы электрод поляризациясының шамасын береді.

$$\eta = E_{T-T} - E_i$$

E_{T-T} – тепе- теңдік потенциалы

E_i – поляризация потенциалы

η – электрод поляризациясы немесе аса кернеу деп аталады.

Электрод поляризациясы системада өтетін тоқ шамасына тәуелді: тоқ тығыздығы өскен сайын поляризация да өседі. Сонымен қатар катодтық поляризация (аса кернеу) мен тұнба (қаптама) құрылысы арасында белгілі бір байланыс бар. Көптеген зерттеу мәліметтері бойынша электрод поляризациясы өскен сайын түйірдің (зерна) өлшемі азая береді. Сондықтан да поляризацияны жоғарылататын барлық факторлар қабыршақтың құрылысына жақсы әсерін тигізеді.

Электрод поляризациясы электродтық үдерістің жылдамдығын баяулатады. Процестің жылдамдығы ең баяу сатысына байланысты. Процестің қай сатысы баяу екені анық болған жағдайда поляризация орынына аса кернеу дейтін ұғым қолданылады. Электродтық процестің табиғатына байланысты аса кернеуді бірнеше түрге бөлуге болады, атап айтсақ диффузиялық, өтпелі (переходной), реакциялық, кристаллизациялық және т. б.

Егер де үдерістің ең баяу сатысы реакцияласушы заттың ерітінді ішінен электрод бетіне келуі болатын болса, бұл кезде пайда болатын **поляризация диффузиялық** дейді (η_d). Басқаша айтқанда, диффузиялық аса кернеу қос электрлі қабатта потенциал анықтаушы компоненттердің концентрациясының төмендеуінен туады. Диффузиялық поляризацияны Нернст теңдеуімен анықтауға болады:

$$\eta_d = (RT/nF) \ln C_1 / C_0 \quad (1)$$

C_1 – катодтық қабаттағы потенциал анықтаушы иондардың концентрациясы, C_0 – электролит көлеміндегі иондардың концентрациясы. Мұнда

$$C_1 = C_0 (1 - i/i_d) \quad (2)$$

i - поляризацияланған электродтың тоқ тығыздығы; $i_d = Kc_0$ – электродтағы бастапқы заттардың шекті диффузиялық тоқ тығыздығы. (2)-теңдеудегі K – константаны (1)-теңдеуге қойсақ:

$$\eta_d = (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln(1 - i/i_d) \quad (3)$$

(3)-теңдеуден электролитті араластыру, температураны жоғарылату тәрізді катод бетіне заттардың келуін жеңілдететін басқа да факторлар поляризацияны жоғарылататыны көрсетілген. Электрод поляризациясы жүйедегі фазалық өзгерістерге немесе қосалқы жүретін химиялық реакцияларға байланысты туатын болса, фазалық аса кернеу немесе реакциялық (η_r) аса кернеу деп атайды. Химиялық (реакциялық) аса кернеу катодтық реакциялардың жеке этаптарының баяу жүруінен туады.

Химиялық (реакциялық) аса кернеу диффузиялық поляризациямен тығыз байланысты, сондықтан да оларды біріктіріп, концентрациялық аса кернеу деп атайды:

$$\eta_c = \eta_d + \eta_r \quad (4)$$

Қос электрлі қабат арқылы иондардың өтуі электродтық реакцияның тежелуін тудыруы мүмкін. Гидраттық қабықтан немесе комплекстүзуші лигандалардан иондардың босап шығуы **өтпелі** η_o аса кернеу деп аталады және Тафель формуласымен анықтауға болады:

$$\eta_o = a + b \lg i \quad (5)$$

i - тоқ тығыздығы, А/см² a және b - тәжірибе жүзінде анықталатын константалар.

Кристалдық тордың катодқа кезекпен енуі арқылы иондардың адсорбциясы кристаллизациялық аса кернеуді (η_k) тудырады, ол ең алдымен алмасу тоғына тәуелді.

Кристаллизациялық аса кернеу мен алмасу тоғы және түйір шамасы араларындағы байланысты қарапайым тұз ерітінділерінде металдардың тұнуынан жақсы байқауға болады, бұл жағдайда басқа поляризация түрлерінің маңызы шамалы.

Металдарды кристаллизациялық аса кернеу шамасына байланысты үш топқа бөлуге болады: 1) күміс, кадмий, қалайы және т.б. 2) висмут, мыс, мырыш; 3) кобальт, темір, никель.

1) Күміс, кадмий, қалайы және т.б. жоғары алмасу тоғына ие ($i=10^{-1}-10^{-2}$ А/см²) және өте аз кернеуде (бірнеше милливольт шамасында) тұнады.

2) Висмут, мыс, мырыш қанағаттанарлық тұнба. Түйір шамасы $10^{-3}-10^{-4}$ см. Алмасу тоғы аздау ($i=10^{-4}-10^{-5}$ А/см²) және кернеуі 10^{-2} В дейін жетеді.

Кобольт, темір, никель ұсақ кристалдар түрінде тұнады (кристалдардың шамасы $10^{-5}-10^{-6}$ см). Алмасу тоғына өте аз ($i=10^{-8}-10^{-9}$ А/см²) және кернеуі 10^{-1} В дейін жетеді.

Кристаллизациялық аса кернеу металл табиғатына тәуелді және алмасу тоғына кері пропорционал.

Электродтық процестің жалпы аса кернеуін төмендегідей есептейді:

$$\eta = \eta_c + \eta_o + \eta_k$$

Катодта металдың электролиздік тұнуы тепе-теңдік потенциалдан теріс мәнге қарай жылжитын потенциал өзгерісі арқылы жүзеге асады.

Ұсынылған әдебиеттер тізімі

Негізгі әдебиет:

1. Миомандр А.В. Электрохимия. М. 2008г.
2. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алудың технологиясы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға оқу - әдістемелік құралы, 2009. – 34 б.
3. А.М. Аргимбаева, Б.Д. Бүркітбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары, 2013. – 108 б.
4. Кудреева Л.К. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы, 2021. – 184 б.
5. Аргимбаева А.М. Талдаудың физика – химиялық әдістері, 2013. - 204 б.
6. Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимия, 2014. - 204 б.
7. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Руководство по выполнению работ практикума «Технология электрохимических производств – Алматы: Қазақ университеті 2015, - 56 б. ISBN 978-601-04-1472-3
8. Кудреева Л.К., «Электрохимиялық өндірістер технологиясы» курсы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға нұсқаулық – Алматы: Қазақ университеті 2015, - 52 б. ISBN 978-601-04-1295-8

Қосымша әдебиет:

1. Я.В. Вайнер, И.А. Дасоян. Технология электрохимических покрытий. Л. Изд. Машиностроение, 1972 г.
2. Лайнер В.И. «Защитные покрытие металлов» М. Металлургия» 1974
3. Кудрявцев Н.Т. «Электролитическое покрытия металлами».М.»химия». 1979.
4. Япольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник по гальванотехника, Л, машиностроение 1981