

4-Дәріс Аса кернеулік

Электродтық үдерістердің 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, A/cm^2 а 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.

Кобальт, 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:

$$\eta = \eta_c + \eta_e + \eta_k$$

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. Башов А.Б., Башова 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 покрытие металлами».М.»химия». 1979.
4. Япольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник по гальванотехника, Л, машиностроение 1981