

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНТАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

**ДӘРИС: ЭЛЕКТРОДТАРДАҒЫ
ПРОЦЕСТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ
ҚОЛДАНЫЛУЫ.**

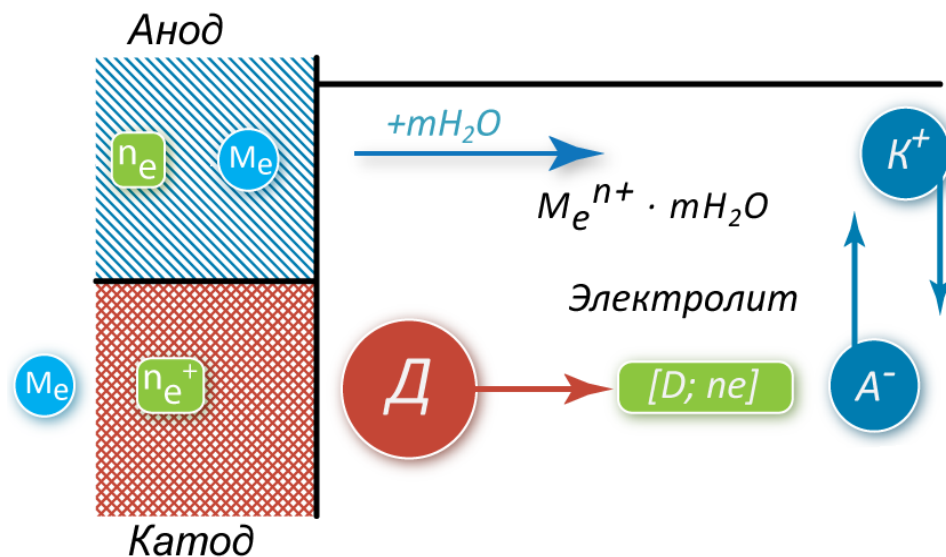


Алматы, 2022

I. ЭЛЕКТРОДТАРДАҒЫ ПРОЦЕСТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ:

Біздің тоқталатын тақырыбымыз электролиз кезіндегі электродта өтетін үдерістер:

- ✿ [1] Катодтағы процестер.
- ✿ [2] Анодтағы процестер.



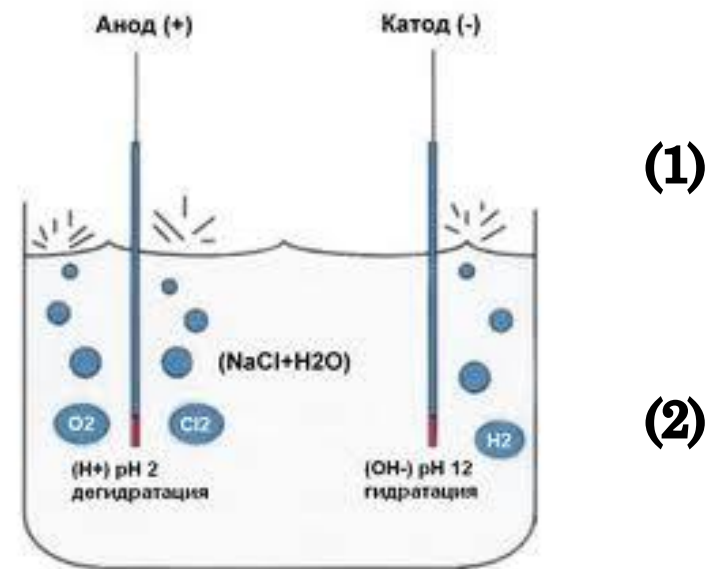
* [1] Катодтағы процесстер.

◆ Су ерітінділерінде, катод электродында жүретін негізгі реакциялардың бірі *сутегінің бөлінуі*.

◎ Қышқыл ерітінділерінде:



◎ Сілті ерітінділерінде:



(2)



Сутегінің бөліну процесі:

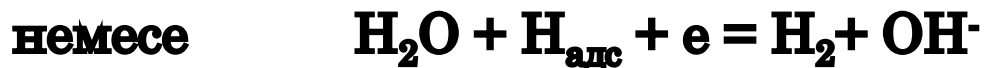




Каталитикалық рекомбинация:



Электрохимиялық десорбция:



Эмиссия:



Ең таза сутегі газын электролиз арқылы алуға болады.
Катодта – қосымша реакция түрінде ерітіндіде еріген оттегінің тотықсыздану реакциясы жүреді:



Қарапайым катод реакциясының механизмі:



Ал кейбір көп валентті металл иондары тотықсыздану реакциясы жоғары поляризация кезінде жүреді:



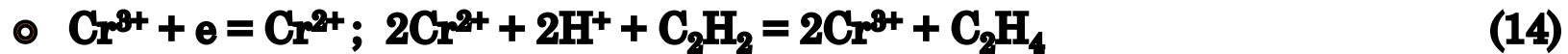
Иондарға диссоциацияланбайтын көптеген органикалық қосылыстар және кейбір органикалық емес иондар (мыс., NO_3^- иондары) тотықсыздануы қайтымсыз және аса кернеулікпен жүреді.



Ал басқа бір жағдайда, сутегі ионын және электронды қосып алу бір уақытта бірден жүруі мүмкін, мыс., хинон гидро хинонға дейін тотықсызданғанда:



Ал кейбір кезде, катодта аралық тотықсыздандырғыш түзіліп, сонан соң ол тотықсызданатын затпен әрекеттеседі:



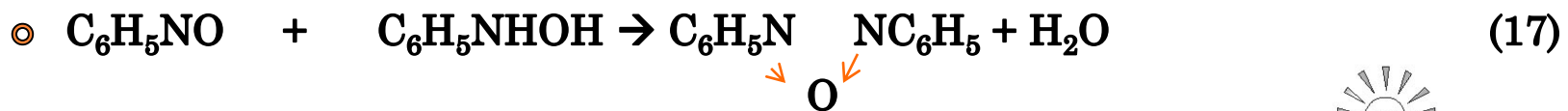
Органикалық заттардың тотықсыздануын түсіну үшін, нитробензолдың тотықсыздануын қарастырайық:



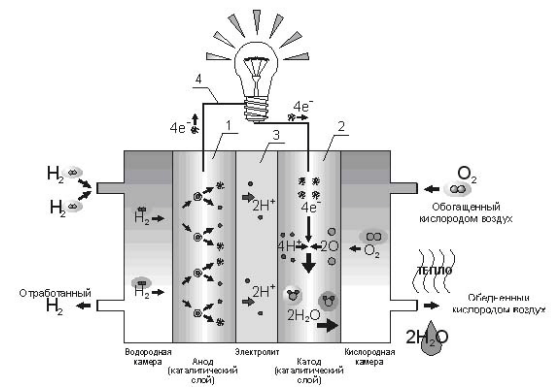
Нитробензол → нитрозобензол → фенилгидроксиламин → анилин



Фенилгидроксиламин n-аминофенол



нитрозобензол фенилгидроксиламин азоксиамин



Металл иондарының
катодта
ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ:

Металл- катиондарының ерітінді көлемімен, қос электрлі қабатына жылжуы не катиондарды тасымалдау стадиясы.

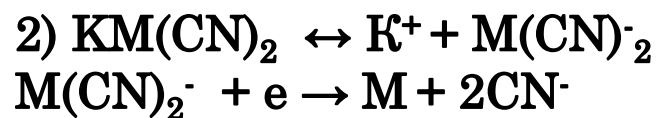
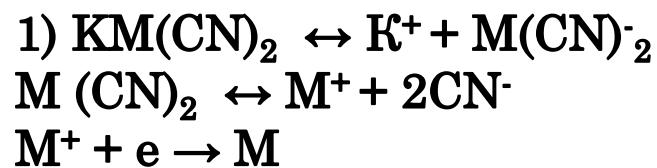
Қос электрлі қабатының тығыз бетінде жүретін разрядталу процесі

Түзілетін нейтралды атомдардың металдық кристалды торына енуі не жаңа кристал орталықтарының түзілуі

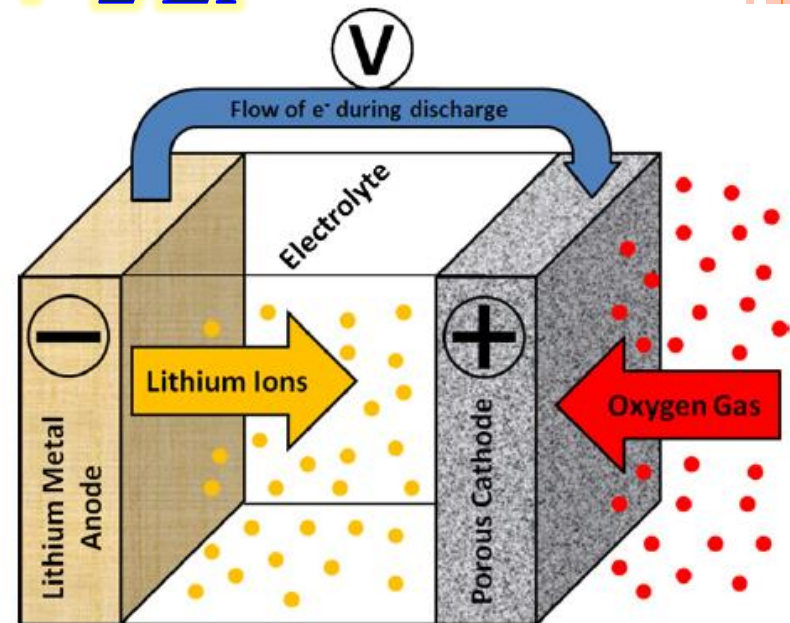
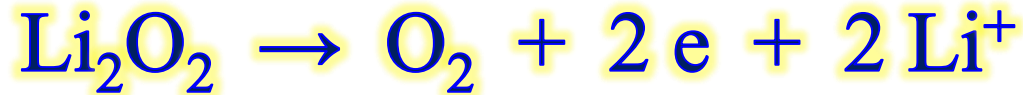
$$E < E^0 + (RT/nF) \ln [Me^{n+}]$$



Күрделі электролиттердің негізгі компоненттері бастапқы компоненттердің әрекеттесу нәтижесінен туындайтын комплексті тұздар болып табылады. Комплексті тұз ерітінділері мен металдардың механизмі көптеген зерттеулерде көрсетілген.



Литий-воздушные аккумуляторы

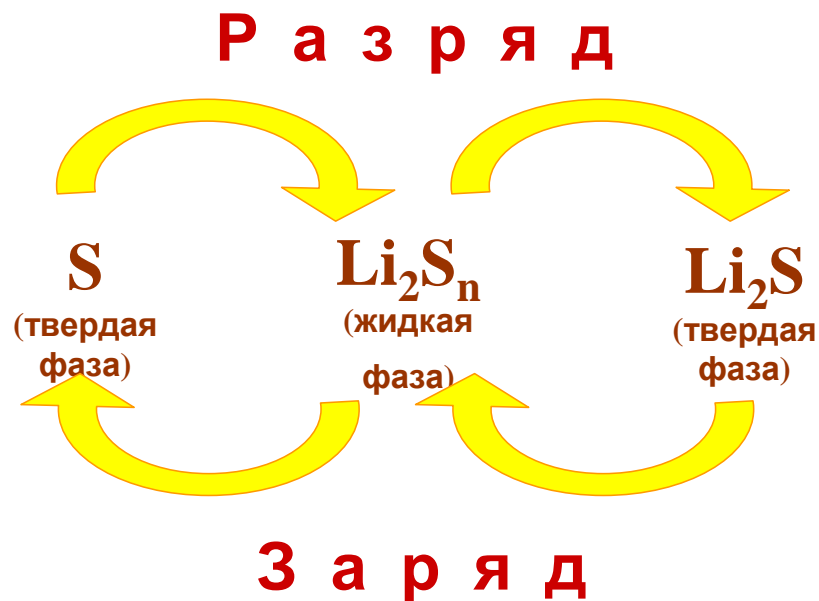


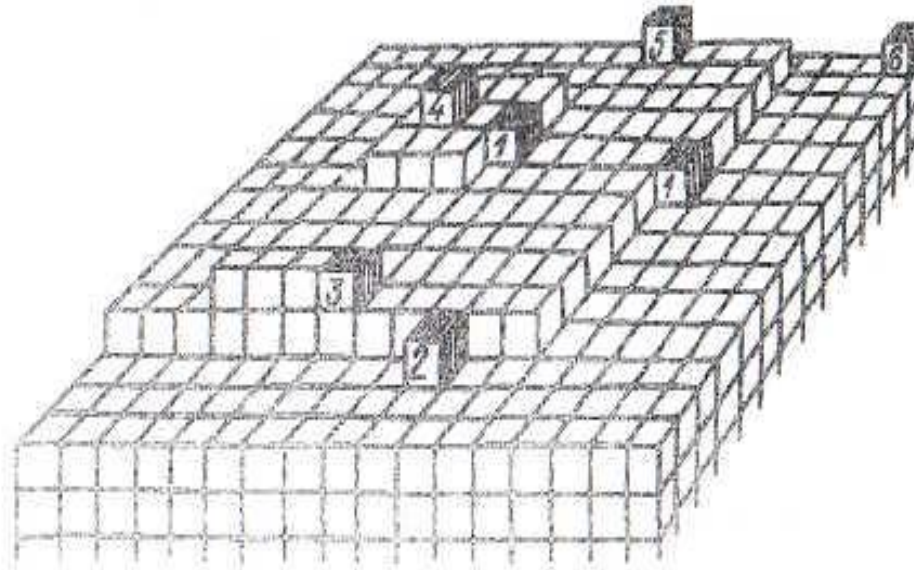
Литий-серные аккумуляторы



1165 Ач/кг

2950 Втч/кг





- Сурет 1. **Екі өлшемді ұрықтың (двумерный зародыш) өсу сызбанұсқасы**





✿ [1] Анодтағы процестер.

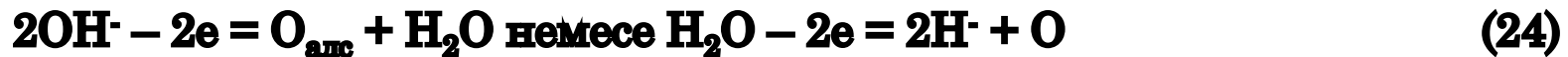


Қарапайым анод реакциясының механизмі:

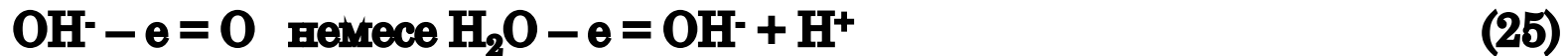


Әдетте, электрохимия реакциясынан басқа да – тотықтыратын агент түзіліп, ол тотығатын затпен әрекеттеседі. Тотықтыратын агенттер бола алатындар:

□ Гидроксид иондары не су молекуласы:



□ Гидроксил радикалдары:



□ Гидроксил-радикалдарының димеризация негізінде түзілетін – H_2O_2



□ Электрод бетінде түзілетін тұрақсыз оксидтер;

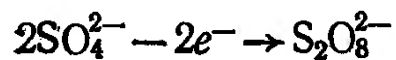
□ Молекулярлы оттегі;

□ Электролит құрамына қосылатын металдардың ауыспалы валентті иондары (церий, кобальт, хром т.б.)

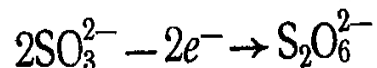




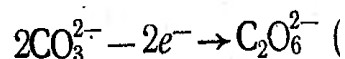
- Келесі реакцияның түрі (типі) аниондардың полимеризациясымен байланысты:



(сульфаттың пероксосульфатқа дейін тотығуы)



(сульфаттың дитионатқа дейін тотығуы)

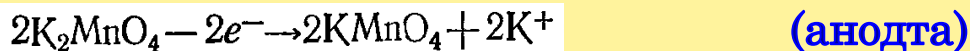


(карбонаттың пероксокарбонатқа дейін тотығуы)

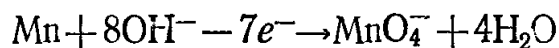
Екі валентті марганец иондарын анодта тотықтыру арқылы MnO_2 өнім ретінде алуға болады, кейін электролиз кезінде түзілетін $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ гидролиз реакциясына түсіп, марганец (IV) гидроксиді дегидротацияланып, нәтижесінде MnO_2 өнім алынады:



- Манганаттың перманганатқа электрохимиялық тотығуы келесі электрохимиялық реакцияларда жүреді:



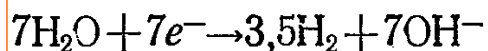
- Сілтілі ортада марганецтің анодтық тотығуы Mn^{7+} дейін, төмендегі сызбанұсқа бойынша жүреді:



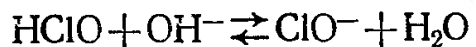
- Сонымен қатар негізгі реакция OH^- -иондарының разрядталуынан O_2 бөліну жүреді:



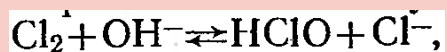
- Катодта сутегі бөлінеді және сілті регенерирленеді:



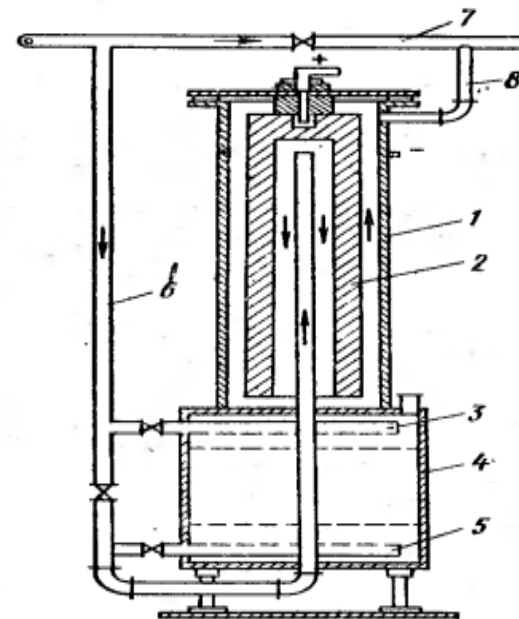
- Алғашқыда анодта түзілген хлор сумен әрекеттесіп, гипохлорид түзіледі:



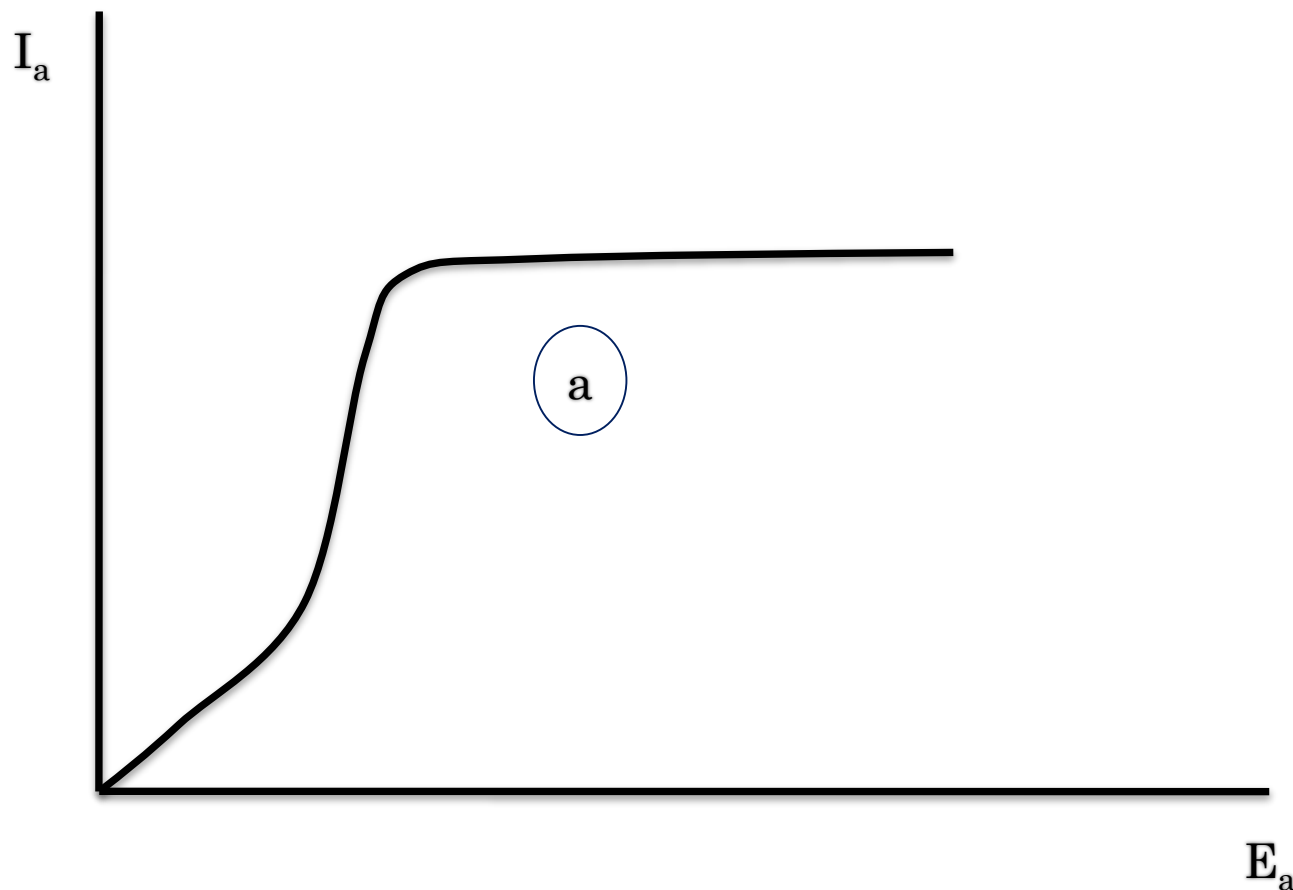
- HClO нейтралдануы теңдікті оң жаққа ығыстырып хлордың жаңа мөлшерінің еруіне мүмкіндік береді.



- HClO нейтралдануы теңдікті оң жаққа ығыстырып хлордың жаңа мөлшерінің еруіне мүмкіндік береді.



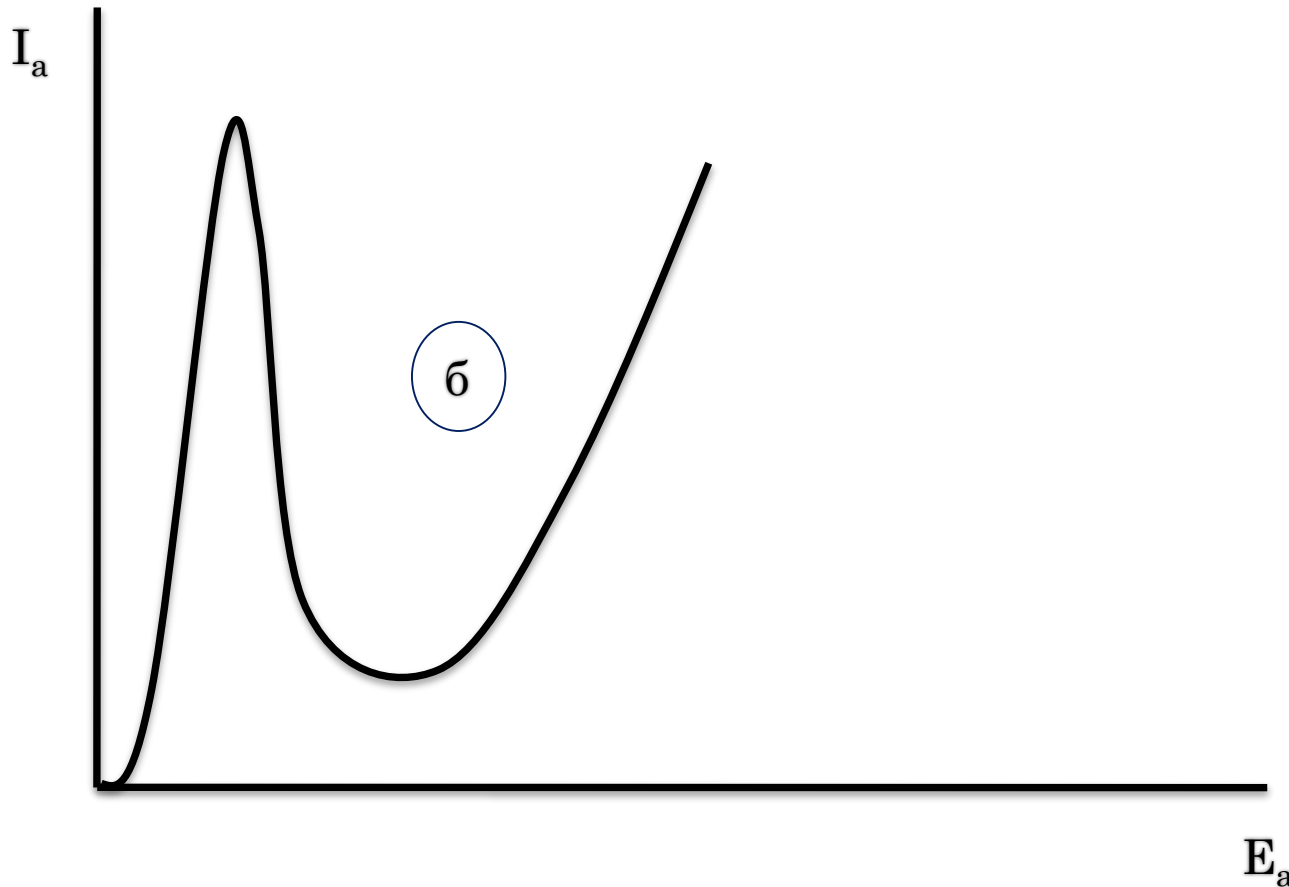
Анодта жүретін электрохимиялық реакциялардың поляризациялық қисықтары:



а) Металл амальгамаларының (HgMe) анод поляризациясы кезінде еруі.



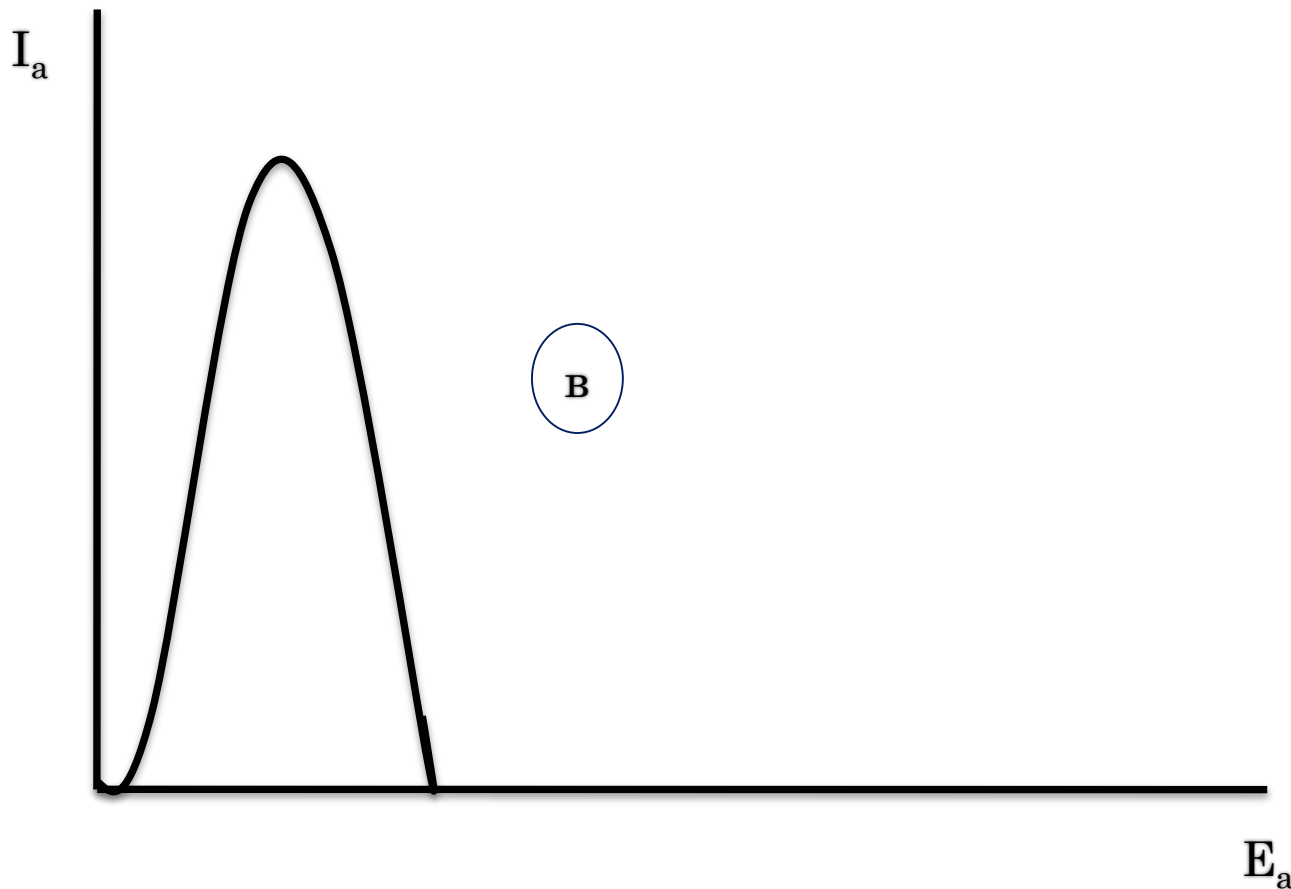
Анодта жүретін электрохимиялық реакциялардың поляризациялық қисықтары:



б) Металдардың анодты поляризациялық еруі кезінде, бетінде вентильдік қасиеті бар оксидтердің түзілуі.



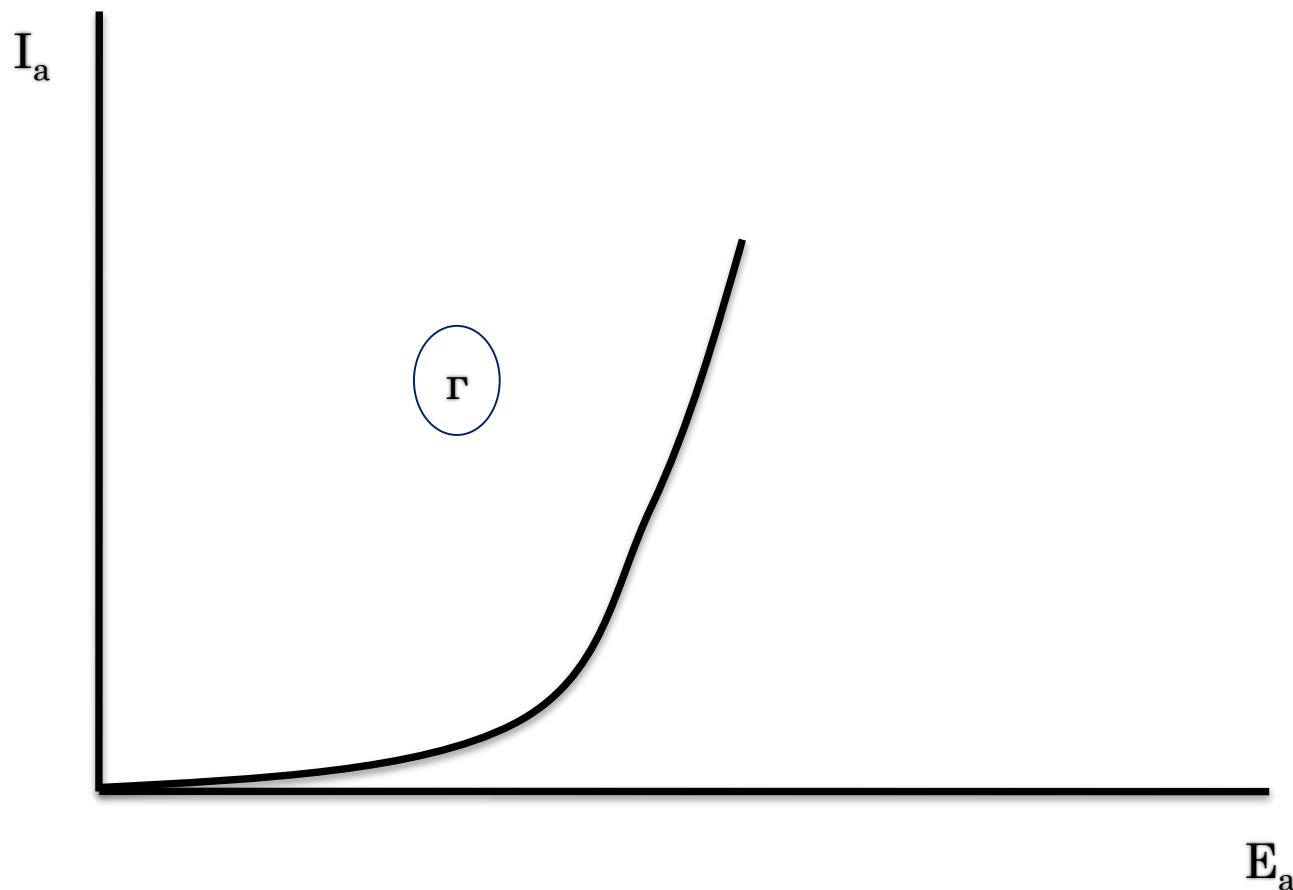
Анодта жүретін электрохимиялық реакциялардың поляризациялық қисықтары:



в) Металдардың анодты поляризациясы кезінде еруі.



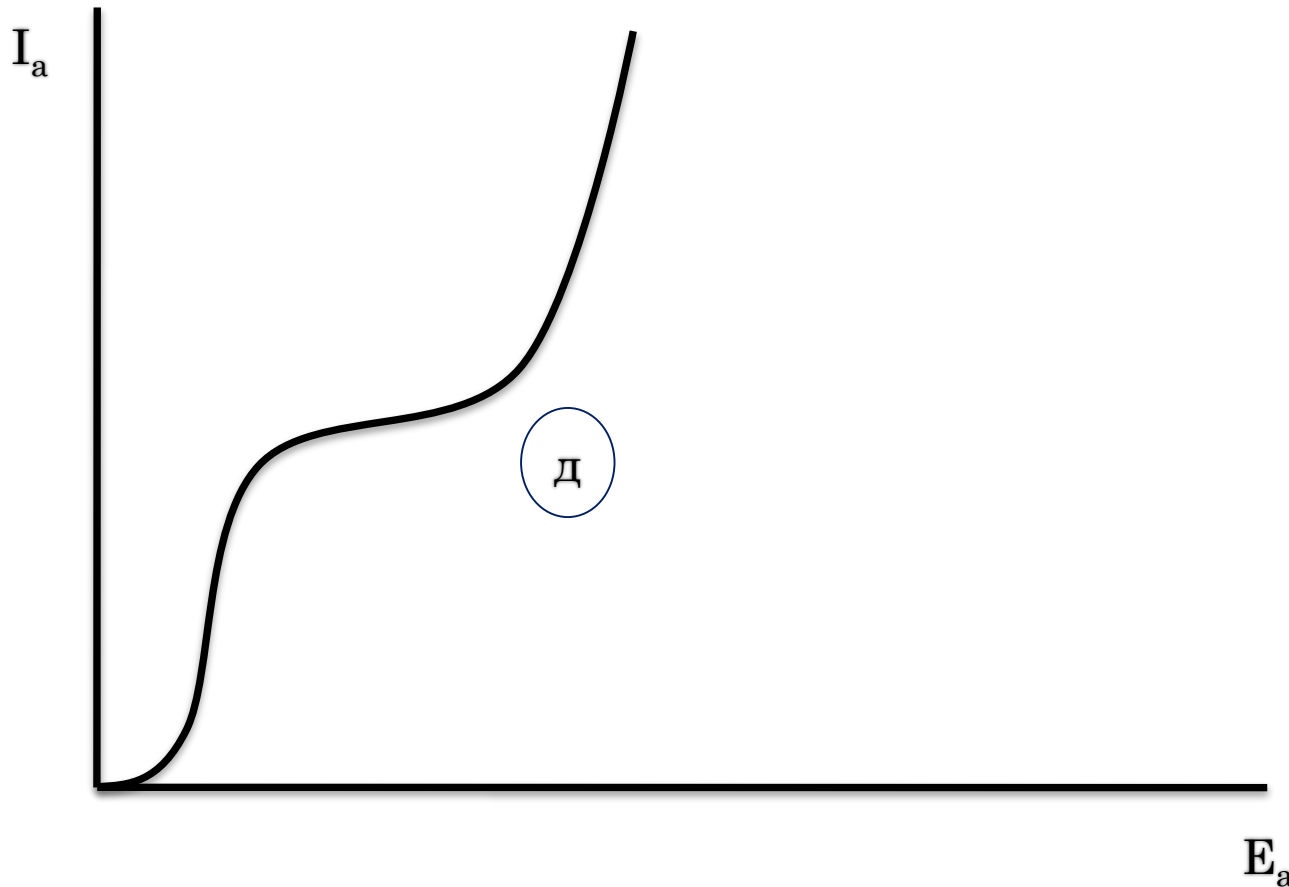
Анодта жүретін электрохимиялық реакциялардың поляризациялық қисықтары:



г) Инертті электродтарда (Pt, C, Au т.б.) оттегінің бөлінуі.



Анодта жүретін электрохимиялық реакциялардың поляризациялық қисықтары:



д) Әртүрлі валентті иондардың не қосылыстардың инертті ерімейтін электродта төменгі валентті түрінен жоғарғы валентті түріне тотығуы.





Тоқ көзі

MnO_2

Электрор
афинир-
леуде

АНОДТАҒЫ
ПРОЦЕСТЕРДІҢ
ҚОЛДАНЫЛУЫ

Гипохлорид

Органи-
калық
заттар

Cu_2O
қосылыс
ын алу

O_2 алу



ЭЛЕКТРОЛИЗ ҮДЕРІСІНІҢ НЕГІЗІ

- **Электролиз дегеніміз** - өздігінен өтпейтін реакциялардың *(термодинамикалық тұрғыда қарастырылғанда)* жүйе арқылы ток жіберу кезінде орын алуы.
- **Электролиз барысындағы шығатын өнімдерді алдын – ала анықтау үшін металдардың кертпеулерінің қатарлық және аниондардың тотығу қатарларымен орналасу кестелерін пайдалана білу қажет.**



СУЛЫ ОРТАДАҒЫ СТАНДАРДТЫ ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛДАРЫНЫҢ КЕСТЕСІ

Электрод	Реакция	E^0 , В
Na^+/Na^0	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$	$\text{Mg}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Mg}^0$	- 2,38
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$	$\text{Al}^{3+} + 3 \bar{e} \rightarrow \text{Al}^0$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^0$	- 1,18
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cd}^0$	- 0,40
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	$\text{Co}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cd}^0$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	$\text{Ni}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Ni}^0$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Sn}^0$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	$\text{Pb}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	- 0,13
$\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+ 0,34
Ag^+/Ag^0	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$	+ 0,80
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}^0$	+ 1,50

КАТОДТАҒЫ ЭЛЕКТРОЛИЗБЕН АЛЫНАТЫН ӨНІМДЕРІН АНЫҚТАУ ЕРЕЖЕСІ

Өнімдердің сулы ортадан электродарда бөлініп шығу түрлері катод материалына байланыста болмайды.

Олардың бөлінуі металдардың кернеулік қатарда орналасуы мен анықталады (*кесте - слайд*):

- Стандарттық потенциалдары өте аз, немесе өте теріс мәнге ие метал катиондары (мысалы: Li^+ ; Na^+ ; K^+ ; Rb^+ ; ... Mn^{+2} ; Al^{3+} - ге дейін), электролиз өту кезінде тотықсызданбайды. Ал, мұндай кезде судың электрохимиялық ыдырауы орын алып, катодта сутегі бөлінеді.
- Стандарттық потенциалдары мәндері оң және кестедегі сутегі потенциалынан жоғары орналасқан металдар: Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Cr^{3+} ; Fe^{2+} ; ...; Pt^{4+} -ға дейін, электролиз кезінде толықтай тотықсыз данады. Немесе, металл күйінде электродта бөлініп, тұнба болып түседі.
- Егерде қарастытылудағы металл Al мен H_2 аралығында орналасқан уақытта, металл мен су арасында конкуренттік үдерістердің жүруі орын алады, немесе катодта сутегінің де бөлінуі жүреді.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- 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, 2013. – 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
- 9. Кудреева Л.К. Металдардың қорғаныс қаптамасын қондыру технологиясы, – Алматы: Қазақ университеті 2021. – 203 б.

