

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
Химия және химиялық технология факультеті

Электрохимияның қолданбалы аспектілері

Дәріс 6

Электролиз үдерісінің негізі. Электролизге әсер
ететін факторлар

Гальваникалық элемент (ГЭ) пен электролитикалық ұяшық (ЭҰ)

ГЭ-те химиялық реакция өздігінен жүреді, нәтижеде ГЭ – электр энергияның көзі болып табылады.

Гальваникалық элементтер потенциометрияда қолданылады.

ЭҰ –та керісінше өздігінен жүрмейтін химиялық реакция жүру үшін, сыртқы көздің кернеудің энергиясы қажет. ЭҰ-тар мысалы вольтамперометрия әдістерінде қолданылады.

Тотығу реакция кезінде пайда болатын ток – анодты ток – I_a

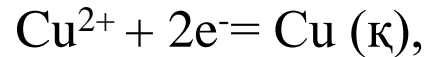
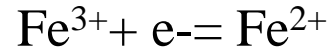
Тотықсыздану тоғы – катодты ток - I_k

Катодты және анодты токтар электролиз процесі кезінде пайда болады (электрохимиялық реакциялармен).

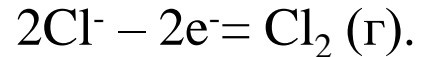
Электролиз заңдары

Электролиз деп электр тогының әсерінен заттың химиялық ыдырауын айтады.

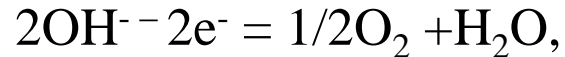
Катодта (теріс зарядталған электрод) тотықсыздану өтеді:



ал анодта (оң зарядталған электрод) тотығу өтеді:



Сульфат, фосфат және басқа кейбір тұздардың ерітінділерінің электролизі кезінде анодта SO_4^{2-} немесе PO_4^{3-} иондардың емес, OH^- -иондардың тотығуы жүреді:



себебі SO_4^{2-} немесе PO_4^{3-} -ға карағанда, OH^- электрондарын тіпті қышқылдық ортада оңай береді.

Анодта тек аниондардың тотығуы емес, катиондардың да тотығуы өтеді. Мысалы, Pb^{2+} иондары диоксид түзеді:



Электролиздің негізгі заңдарын Фарадей ашқан.

Электролиз кезінде бөлінген заттың массасы ерітінді арқылы өткен электр тогына пропорционалды.

Ерітінді арқылы бірдей мөлшерде электр тогы өткенде электродтарда заттың эквивалентті мөлшері бөлінеді.

$$m = \frac{QM}{96\,485} = \frac{ItM}{96\,485}$$

Мұндағы, m – электролиз кезінде бөлінген заттың массасы; Q – электр тогының мөлшері; M – эквивалентті заттың молярлық массасы; 96485 – заттың эквивалентті молярлы массасын белгілеу үшін керекті электр тогының мөлшеріне тең Фарадей саны; I – ток күші; t – электролиз уақыты.

Электролиз үрдісінің маңызды сипаттамасы бөлінген заттың мөлшері Фарадей заңы бойынша, яғни (2.30) теңдеуіне сәйкес бөлінуге міндетті заттың мөлшеріне қатынасына тең ток бойынша шығымы болып табылады.

Ыдырау және асқын кернеу потенциалы

Ыдырау потенциалы деп берілген жағдайда үздіксіз электролиз басталатын сыртқы ЭҚК-тің минималды мәнін айтады.

Ыдырау потенциалы электролиз жүретін жүйедегі электродтармен түзілген гальваникалық элементтің қайтымды ЭҚК-нің шамасын жоғарылатады. Жоғарылау бірнеше факторлардың әсерінен болады. Соның бірі ұяшықтың кедергісі R , себебі Ом заңына сәйкес

$$I = \frac{E_{\text{жалпы}} - E_{\text{н}}}{R} \quad \text{немесе} \quad E_{\text{жалпы}} = E_{\text{н}} + IR,$$

мұндағы, I – ток күші; $E_{\text{жалпы}}$ – электродтарға берілетін кернеу; $E_{\text{н}}$ – Нернст теңдеуі бойынша есептелген қайтымды элементтің ЭҚК-і.

Электролиз жүру үшін әдетте, асқын кернеу «П» деп аталатын кернеуді арттыру қажет сонда:

$$E_{\text{жалпы}} = E_{\text{н}} + iR + \Pi,$$

мұнда, $E_{\text{жалпы}}$ – берілген жүйеде электролиз жүретін ЭҚК-нің нақты берілген шамасы.

Асқын кернеу электродтардың қасиеттеріне және электрохимиялық реакцияға қатысушыларға, электрод беттерінің күйіне, үрдісті жүргізу жағдайларына (ток тығыздығы, температураға) және т.б. байланысты. Кедір-бұдырлы электродқа қарағанда, тегіс электродта асқын кернеу жоғары, ал металдардың бөлінуі кезінде асқын кернеу газдардың бөлінуіне қарағанда жоғары болады, т.с.с.

Асқын кернеудің болуының негізгі себебі электролиз кезінде электродтарда орын алатын қайтымсыз үрдістер болып табылады. Газ тәрізді өнімдер электролизі кезінде екі атомдық газ молекуласының түзілуінің баяу сатысы қосымша әсер тигізеді. Электролиз кезінде электродтарға берілген кернеу анод пен катодтағы потенциал айырымдары болып табылады:

$$E_{\text{жалпы}} = E'_a - E'_k + IR$$

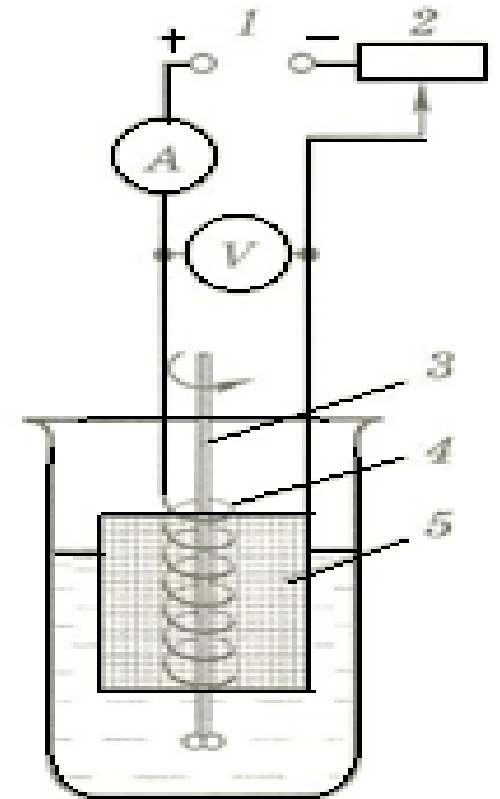
немесе

$$E_{\text{жалпы}} = (E_a + \Pi_a) - (E_k - \Pi_k) + IR,$$

мұндағы, E_a – анодтың потенциалы; E_k – катодтың потенциалы; Π_a және Π_k – сәйкесінше анодтағы және катодтағы асқын кернеу. E_a және E_k потенциалдары Нернст теңдеуі арқылы есептелуі мүмкін.

Электрогравиметриялық анализ Электролиз құрылғысының сызбанұсқасы

Электрогравиметриялық анализде анализденетін затты ерітіндіден электролиз арқылы сандық бөліп, бөлінген металл немесе оның оксидінің мөлшері бойынша үлгідегі анықталатын элементтің мөлшерін анықтайды. Электролиз жүргізуге арналған құрылғының сызбанұсқасы суретте көрсетілген. Тұрақты ток алу үшін ауыспалы ток түзеткіші немесе аккумуляторлар батареясы (1) қолданылады. Жылжымалы контакт (2) вольтметрмен өлшенетін кернеуді реттеуге мүмкіндік береді. Ток күші амперметрмен реттеледі. Әдетте, металдар бөлінген кезде катод (5) платина торынан, анод (4) платина спиралінен немесе пластинасынан жасалады. Оксидтер бөлінген кезде электродтардың таңбасы ауысады: платиналық пластинасы анод болып, ал спираль катод болады. Ерітінді механикалық немесе магнитті араластырғышпен (3) араластырылады.



Электрогравиметриялық бөлу

Егер құрамында алдын ала бөлінбеген иондардың қоспасы болатын ерітіндіні анализдеу керек болса, жүйеге тұрақты потенциалы бар қосымша электродты (мысалы, каломельді электрод) және жұмысшы мен қосымша электродтарды байланыстыратын реттегіш электронды құрылғыны енгізе отырып, электролизді қатал реттелетін потенциалда жүргізеді. Ол үшін арнайы құрылғылар – потенциостаттар қолданылады.

Екі металды электролиз арқылы бөлу мүмкіндігі мен бөле алмау мүмкіндігі туралы қорытындыға келесі есептеулер негізінде келуге болады. Мысалы, мыс пен мырышты олардың 0,1М сульфат ерітінділерінен электролиттік бөлу мүмкіндігін қарастыру керек. Стандартты электродты потенциал мәндері $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 \text{ В}$, $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,764 \text{ В}$ -қа тең. Осы металдарды ерітіндіден бөліп алу үшін Нернст теңдеуі арқылы потенциалдарды есептеуге болады. Мыстың бөлінуі үшін катодтың потенциалы мынаған тең болу керек:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg 0,1 = 0,316 \text{ В},$$

ал мырыштың бөлінуі үшін

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,764 + \frac{0,058}{2} \lg 0,1 = -0,793 \text{ В}.$$

Егер Cu^{2+} -тің ерітіндідегі концентрациясы 10^{-6} моль/л немесе одан аз болса, мыстың бөлінуін сандық есептелетін деп есептейміз. Бұл жағдайда катодтың потенциалы мынаған тең болады:

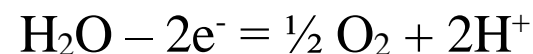
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-6} = 0,171 \text{ В},$$

Потенциалдың бұл мәнінде мырыштың тұнуы басталмайды, сондықтан мысты мырыш қатысында күкіртті қышқыл ерітінділерінен электролитикалық бөлу мүмкіндігі туралы сұраққа нақты жауап беру керек.

Мырыштың бөліну потенциалы кезінде Cu^{2+} иондарының концентрациясын табуға болады:

$$-0,793 = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]. \quad \lg [\text{Cu}^{2+}] = \frac{-0,793 - 0,345}{0,029} = -39, \text{ яғни } [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-39} \text{ моль/л}.$$

Бұл осы элементтердің бөліну мүмкіндігін тағы да көрсетеді. Анодта оттегі бөлінетіндігі анық:



және ерітіндінің қышқылдығы артады.

$[H^+] = 1$ моль/л кезінде анод потенциалын Нернст теңдеуі арқылы есептеуге болады

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,058 \lg 1 = 1,23 \text{ В.}$$

Ток тығыздығы $0,001 \text{ А/см}^2$ кезіндегі оттегінің тегіс платинадағы асакернеуі $0,78 \text{ В}$ -ті құрайды және ток тығыздығы артқан сайын бұл мән де артады. Анодтың потенциалы оттегінің асқын кернеуін қосқанда, мынаған тең болады: $1,23 + 0,78 = 2,01 \text{ В}$. Үрдістің жүруі мен мыстың толық бөлінуі үшін потенциалдар айырымын (2.32):

$$E_{\text{жалпы}} = 2,01 - 0,171 = 1,84 \text{ В}$$

Сонымен қатар сутегінің қандай потенциалда бөлінетінін анықтауға болады. Платина электродында мыс бөлінгендіктен, анықтамадан сутегінің мыс электродындағы асқын кернеуін ($-0,94 \text{ В}$) тауып, сутегінің бөлінуі үшін (судың электролизі) қажетті потенциалдар айырымын (2.32) теңдеуі бойынша есептейміз:

$$E_{\text{жалпы}} = 2,01 - (-0,94) = 2,95 \text{ В.}$$

Сондықтан мыстың сандық тұнуы ($E \approx 1,8 - 2,0 \text{ В}$) жағдайында сутегінің бөлінуі жүрмейді.

$$E_{\text{жалпы}} = 2,01 - 0,9 = 1,1 \text{ В.}$$

Ішкі электролиз

Ішкі электролиз әдісінде сыртқы ток көзі керек емес. Мұнда оң электродты потенциалы бар металдардың стандартты электродты потенциал мәні төмен металдардың әсерінен олардың тұздарының ерітінділерінен бос күйінде бөліну қабілеттілігі қолданылады. Анод болатын асыл емес металдың пластинасы платина катодымен қосылып, осылайша, анализденетін асыл металдың бөлінуі платинада жүреді. Анықталатын элементтің аз мөлшерінде платина катодында металдың тұнуы ешбір кедергісіз жүреді, ал үлкен концентрациясы кезінде катодта тұнумен қатар анодта металдың бөлінуі мүмкін. Бұл үрдісті болдырмау үшін анодты жұқа коллодий қабатымен қаптайды немесе катодтық және анодтық аймақты кеуекті қалқамен бөледі.

Ішкі электролиздің маңызды артықшылықтарының бірі жұқа химиялық бөлінуді жүзеге асыру мүмкіндігі болып табылады, себебі платиналық электродта тек қана анод металынан асылырақ металл бөлінеді.

Егер мысалы, анод ретінде қорғасын пластинасы қолданылса, катодта Pb^{2+}/Pb жұбының потенциалынан асатын металдар бөлінеді және теріс потенциалды металдар бөлінбейді. Анодты ауыстыра отырып, потенциал мәндері жақын металдарды бөлу жағдайын жасауға болады. Әдістің негізгі артықшылығы әдісті кез келген зертханада жасауға мүмкіндік беретін құрылғылардың жиналуының ерекше оңайлығы болып табылады.

Электролиз әдісі арқылы ерітіндіден бөлінген тұнбаны өлшеп, массасы бойынша анықталатын элементтің құрамын есептеуге болады. Егер тұнбаның массасы өте аз және жоғары дәлдікпен өлшеу мүмкіндігі болмаса, тұнбаны ерітіп заттың концентрациясын кез келген ыңғайлы әдіс арқылы анықтайды. Осылайша, үлкен көлемдегі ерітіндінің электролизі анықталатын затты бөлумен қатар концентрлеу де жүргізуге мүмкіндік береді, себебі электролиз кезінде алынған тұнбаны еріткіштің аз көлемінде ерітуге болады.

Ұсынылатын әдебиеттер:

- 1.1 Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Электрохимия // Москва «Химия» - 2006
- 2.2 Лукомский Ю.Я , Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии// Издательский Дом «Интеллект», 2008. - 424 с.
- 3.3 Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 108 б.
- 4.4 Сборник задач по электрохимии: Учеб. Пособие для вузов/Н.А. Колпокова. – М.2003
- 5.5 А.Баешов, А.К.Баешова, С.А. Баешова. Электрохимия. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 312 б.
- 6.6 Allen j. Bard Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2nd ed. -2001
- 7.7 Lefrou, Christine, Fabry, Pierre, Poignet, Jean-Claude Electrochemistry The Basics, With Examples Springer -2012, 347 p.
- 8.R. Compton, G. E. Banks Understanding Voltammetry //3rd edition. | [Hackensack] New Jersey : World Scientific, [2018]