

Қазақстан Республикасының білім және ғылым  
министрлігі

С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік  
университеті

Металлургия, машина жасау және көлік факультеті

Металлургия кафедрасы

# **ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫ Қ ҮРДІСТЕР ТЕОРИЯСЫ**

Металлургия мамандықтары бойынша күндіз және  
сырттай оқитын тәлімгерлердің зертханалық  
жұмыстарына арналған әдістемелік нұсқаулықтар

Павлодар

Кереку  
2008

УДК 669.02/.09(07)  
ББК 34.314я7  
Э 46

**С. Торайғыров атындағы ПМУ-ның ММЖК  
факультеті металлургия кафедрасының  
отырысымен басылымға ұсынылған**

**Пікірсарапшы:** т.ғ.к., профессор Сүйіндіков М.М.

**Құрастырушылар:** Каршигина З.Б., Байділдаева Г.Б.

Э 46 Электрометаллургиялық үрдістер теориясы.  
Металлургиялық

мамандықтар тәлімгерлеріне арналған  
зертханалық

жұмыстарына әдістемелік нұсқаулықтар /  
құрастырушылар:

Каршигина З.Б., Байділдаева Г.Б. – Павлодар:  
Кереку, 2008. –  
40 б.

Әдістемелік нұсқаулыққа электролиттердің сулы ерітінді электролизі кезінде ток бойынша шығымды анықтауға, гальваникалық элементтердің ЭҚҚ және электродтардың потенциалдарын өлшеуге, электролиз кезіндегі электрод үрдістерінің кинетикасын зерделеулерге арналған жұмыстары енгізілген. Жұмысты орындау барысында, тәлімгердің дайындығын жеңілдету үшін, әрбір жұмыста теориялық түсініктемесі бар.

Әдістемелік нұсқаулықтар 050709 «Металлургия» мамандығын оқытудың ҚР МЖМБС 3.08.335–2006 мемлекеттік стандарты негізінде әзірленді.

УДК 669.02/.09(07)  
ББК

34.314я7

© Каршигина З.Б., Байділдаева Г.Б., 2008  
© С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік  
университеті, 2008

### **Кіріспе**

Электролиздің ашылуы әдеттегі химиялық әдістермен іске асыру қиын болатын тотығу-тотықсыздану үрдістерін оңай өткізуге мүмкіндік берді.

Электролиз техникасының дамуы металдардың табиғи қосындыларын тотықсыздандыру үшін катодтағы электр тогын пайдаланатын электрометаллургияны дүниеге әкелді.

Құрамында металдар бар су ерітінділерінен электролиз арқылы металдарды алу гидроэлектрометаллургия деп аталады. Гидроэлектрометаллургия электролиттік тазарту және электроэкстракцияға бөлінеді.

Электроэкстракциялау кезінде технологияның аралық өнімдерін немесе құрамында металл бар кен материалдарын сілтілеудің нәтижесінде алынған ерітіндіден металды бөліп алады.

Электролиттік тазарту металды қосындылардан тазарту үшін пайдаланылады. Электролиз үрдісі кезінде тазартуға арналған металдан жасалған электродтардың біреуі тотығып, иондар түрінде ерітіндіге өтеді, сонан соң металдың осы иондары келесі электродта тотықсызданады.

Су ерітінділерін электролиздеу үрдістерін әлемдегі барлық елдерде шығарылатын мысты және никельдің, мырыштың, алтынның, күмістің, кадмийдің көпшілігін, сурьманың, қорғасынның, қалайының және басқа түсті

және сирек металдардың едәуір бөлігін алу кезінде пайдаланады.

Балқытылған тұздарды электролиздеу таза химиялық тотықсыздануы үлкен қиыншылыққа әкелетін металдарды тотықсыздандыруға мүмкіндік берді.

Сондықтан, металдардың электролиттік әдіспен бөлінуі жайлы негізгі теориялық білім алуы, тәлімгерлердің электролиз үрдісінің ғылыми талдауы жайлы мағлұмат және тәжірибе жинауы өте маңызды деп табылады.

## **1 Зертханалық жұмыс. Су ерітінділері электролизі кезіндегі ауыр металдардың тоқтық және энергиялық шығымын анықтау**

### **1.1 Теориялық негіздер**

Электролизден өткен токтың және электродта алынатын зат мөлшерінің арасындағы сандық байланыс Фарадеймен бекітілген.

Фарадей заңы бойынша электродта алынған заттың мөлшері, электролизден өткен ток мөлшеріне пропорционал

$$g = q \cdot J \cdot \tau \quad (1)$$

мұндағы  $g$  – электродта бөлінген заттың мөлшері (г)

$q$  – коэффициент (электрохимиялық эквивалент):

$$J \cdot \tau = 1 \text{ А} \cdot \text{сағ}, \quad g = c \text{ болғанда.}$$

Әрбір заттың бір грамм-эквивалентінің электролиттік бөлінуі үшін 96500 кулон немесе 26,8 А·сағ қажет.

Олай болса

$$g = \frac{1}{26,8} \cdot \frac{J \tau A}{z} \quad (2)$$

$$q = \frac{A \cdot r}{zF \cdot A \cdot \tau} \quad (3)$$

мұндағы  $A$  – бөлінетін заттың атомдық салмағы;

$z$  – реакцияға қатысатын электрон саны.

Электролизда өтетін барлық сандық өзгерістер Фарадей заңымен сәйкес өтсе де, тәжірибеде бұл заңнан ауытқулар көрінеді. Бұл ауытқулар электролиз кезіндегі жанама электрохимиялық және екінші ретті химиялық реакцияның өтуімен негізделген, олар негізгі үрдістегі токтың пайдалануын азайтады.

Электролиз кезіндегі токты пайдаланудың ПӘК-і, токтық шығыммен сипатталады

$$\eta = \frac{g_{on}}{g_{теор}} \cdot 100\% \quad (4)$$

мұндағы  $g_{on}$  – электродтағы бөлінген заттың мөлшері;

$g_{теор}$  – Фарадей заңы бойынша (теориялық тұрғыда) сол мөлшерде өткізілген ток кезінде бөлінуі тиіс болған заттың мөлшері.

Негізгі электролизбен қоса жүретін жанама электрохимиялық реакциялар электрлігі оң қоспаларының иондарының тотықсыздану үрдістері бола алады. Мысалы, мырыш электролизі кезінде, зиянды қоспалар мышьяк, мыс, никель, кобальт, сутегі иондары болады.

Бірнеше тотығу дәрежесін беретін металл тұздарының электролитте қатысуы, электролиз үрдісіне қатты зиян келтіреді. Бұл металдардың иондары катод жанында тотықсызданады (мысалы – темір ионы).

Электролитте тотықтырғыштардың қатысуы да (мысалы, мырыш электролизі кезіндегі марганец иондары) токтық шығымның азаюына әкеледі.

Электродтарда алынған өнімдер, электродты құраушыларымен әрекеттесуге кіруі мүмкін. Кіші полюсаралық қашықтықтар кезінде, электролиз өнімдерінің өздері бір-бірімен әрекеттесе алады. Осының барлығы токтық шығымды азайтады. Электролиздің техникалық өткізілуі кезінде токтың және энергияның толығырақ пайдалануын қамтамасыз ету өте маңызды. Энергияны үнемдеу үшін былаудағы кернеуді мүмкіндігін азайтуға ұмтылу керек. Былаудағы кернеу электролит және электродтардың омдық кедергі арқылы, ыдырау кернеуімен ( $U_{np}$ ), электрод поляризациясымен ( $\Delta U_{пол}$ ), және кернеудің түсуімен анықталады ( $\sum JR$ )

$$U_B = U_{HP} + \Delta U_{пол} + \Sigma JR \quad (5)$$

Кернеу ыдырауының шамасы электролит концентрациясымен және электродта тотықсызданатын заттардың физика-химиялық қасиеттерімен анықталады. Электролиттегі электрөткізгіштікті жоғарлату үшін, оған иондарының қозғалысы жоғары тұздар немесе қышқылдар енгізіледі.

Электродтардың жақындауы  $\Sigma JR$  шамасын азайтады. Бірақ, сонымен бірге электролиз өнімдерінің әрекеттесу мүмкіндігі жоғарлайды.

Электролит температурасының жоғарлауы  $U_{HP}$  және  $\Sigma JR$  төмендеуіне әсер тигізеді, бірақ сутегі бөлуінің асқын кернеуін төмендетеді.

Электролиттің белсенді араластырылуын қамтамасыз ету арқылы, концентрациялық поляризацияның шамасын азайтуға болады.

Токтың тығыздығын анықталған шектерде ұлғайту, электролиз үрдісін қарқындатады, бірақ сонымен қатар поляризацияның ұлғаюына соқтырады.

Сонымен, электролиздің әрбір параметрі оң және теріс әсеріне қарай оптималды таңдалады. Бір грамм заттың электролизбен бөліну үрдісінің энергия шығыны осы теңдеумен анықталады

$$W = \frac{U_{HP} + \Delta U_{пол} + \Sigma JR}{g_{оп}} \cdot J\tau ; \quad \left[ \frac{Вт \cdot ч}{г} \right] \quad (6)$$

Ерімейтін анодпен электролиз жағдайы үшін энергияның пайдалану дәрежесі немесе энергиялық шығым келесі теңдеумен беріледі

$$ВЭ = \frac{W_{теор}}{W_{пр}} \cdot 100 = \eta \frac{U_{HP}}{U_B} \quad (7)$$

Металды электролиттік тазарту үрдісі кезінде, егер анод пен катодтың құрамы жақын және электродтардағы токтық шығым бірдей болса, онда катодта бөлінген металдың мөлшері, анодта ерігенге эквивалентті болады. Былаудағы кернеу мына шамалармен анықталады

$$U_B = \Delta U_{пол} + \Sigma JR \quad (8)$$

осы жағдайда ыдырау кернеуі нөлге тең болғандықтан. Сондықтан, тазарту үрдісі энергияның шығу қатынасымен бағаланбайды да, энергиялық шығыммен есептеледі.

### **1.2 Жұмыстың мазмұны**

- кадмий, мыс немесе мырыш ерітіндісінің электролизін және мыстың электролиттік тазартуын жүргізу;
- тоқтық және энергиялық шығымын анықтау;
- энергияның меншікті шығынын есептеу.

### **1.3 Жұмыстың орындалу әдістемесі**

Оқытушының тапсырмасы бойынша ерітіндіден мыстың, мырыштың немесе кадмийдің электролиттік тұндыруын жүргізу. Мысты электролиттік жол арқылы тазарту еритін мыс анодымен және құрамында 85 г/л мыс сульфаты және 225 г/л бос күкірт қышқылы бар электролиттегі алюминий катодымен және еритін мыс анодымен жүргізіледі. Қандай болса да металды ерітіндіден электролиттік алу берілген ток тығыздығы кезінде сәйкес ерітіндіден ерімейтін қорғасын анодпен және алюминий катодымен жүргізіледі. Электролиз және тазарту бір уақытта тізбектеліп қосылған екі электролиздегіште өтеді. Электрлік тізбекке өткен электрдің мөлшерін анықтау үшін электролиздегішпен тізбекті мыс кулонометрін қосады. Кулонометрде анод ретінде мыс пластинкасы болады, катод мыстан немесе алюминийден жасалынған бола алады. Кулонометрдегі ерітіндіге электродты батыру тереңдігі токтың катодты тығыздығының оптималды мөлшеріне (1-2 А/дм<sup>2</sup>) қарап есептелінеді. Құрамында  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 150 г/дм<sup>3</sup>; этил спирті – 50г/дм<sup>3</sup>;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) – 50г/дм<sup>3</sup> «кулонометрге арналған» электролитпен кулонометрді толтырады.

Тәжірибені өткізгеннен кейін кулонометрге арналған ерітіндіні, ерітінділерді сақтауға арналған, ыдысқа қайта құяды. Кулонометр және электролизер катодтарының бетін тәжірибе алдында жұқа қайрақ қағазбен тазартады, сода ерітіндісімен майсыздандырады, сумен жуып, кептіреді және өлшейді.

Егер алюминий катодтарының бетінде оның алдындағы тәжірибеден қандай да бір металл тұнбасы қалса, онда оны тазарту алдында азот қышқылында улау қажет. Сұлбаның дұрыс жиналғанын тексергеннен кейін және реостатты енгізгеннен кейін электродтарды ерітіндіге батырады, ток көзін қосып, қажетті ток мөлшерін белгілейді. Тәжірибе барысында белгіленген тұрақты ток күшін сақтайды.

Былаулардағы кернеуді әр 10 минут сайынғы интервалмен тіркейді. Электролиз аяқталғаннан кейін, катодты тұнбалардың электролитте еруін алдын алу үшін, ток жүктемесін алмай, электролиздегіштердегі катодтарды бір уақытта суырып алады. Катодтар сумен жуылып кептіріледі және өлшенеді. Токтық шығым электролиздегіш катодтарының және кулонометр өсімі бойынша анықталады.

Фарадей заңына сәйкес, катодта бөлінуге тиіс болатын металл мөлшерін мыс кулонометрі катодының өсімімен есептеледі

$$g_{Me.meop.} = \frac{g_{Cu} (кул)}{q_{Cu}} \cdot q_{Me} \quad (9)$$

және токтық шығым

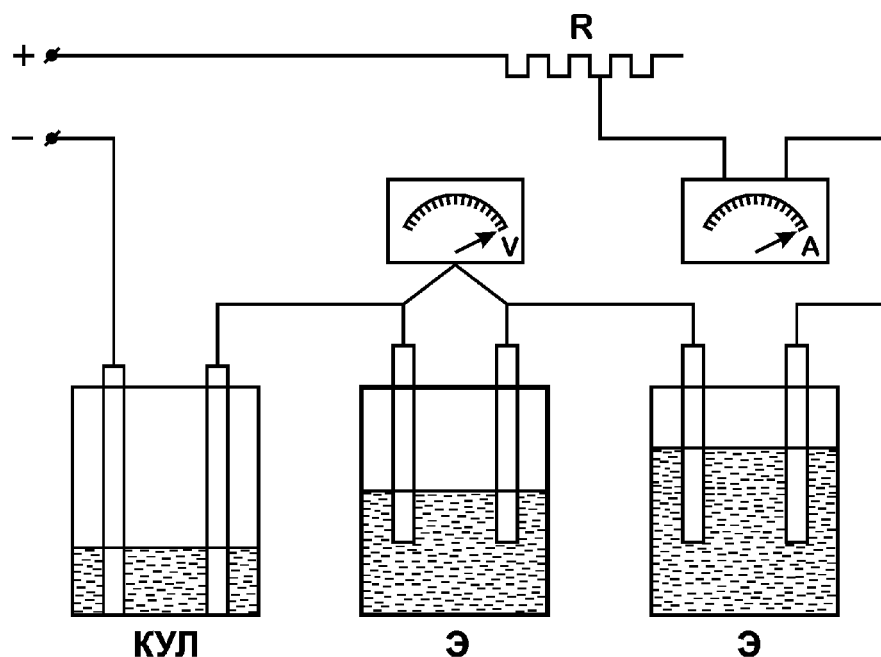
$$\eta = \frac{g_{on}}{g_{meop}} \cdot 100 \quad (10)$$

Сәйкес металды бөлу үшін меншікті энергия шығынын есептейді

$$PЭ = \frac{J \cdot \tau \cdot U_B}{g_{Me on}} ; [Вт \cdot ч / г] \quad (11)$$

$$BЭ = \eta \frac{U_{meop}}{U_{on}} \quad (12)$$





1 сурет – Сулы ерітіндіден ауыр металдарды электролиттік тұндыру қондырғысының сұлбасы

### Жұмысты орындау үшін білуге қажетті сұрақтар

- 1 Фарадей заңдары.
- 2 Токтық және энергиялық шығым.
- 3 Электролиз кезіндегі электродтардағы үрдістер.
- 4 Ыдырау кернеуі, былаудағы кернеу.
- 5 Кулонометрдің құрылғысы және қолдануы.
- 6 Тазарту кезіндегі электродтардағы үрдістер.

**2 Зертханалық жұмыс. Өтеу (компенсация) әдісі бойынша гальврникалық элементтің электр қозғаушы күшін өлшеу**

#### 2.1 Теориялық негіздер

Металды өз тұзының ертіндісіне тиегенде кристалды тордың торабында орналасқан металл иондарына, едәуірі дипольді моменті бар еріткіштің молекулалары әсер етеді. Судың полярлы молекулалары, беттегі сәйкес металл катионына бағдар алып, олардың ертіндіге өтуін қамтамасыз етеді



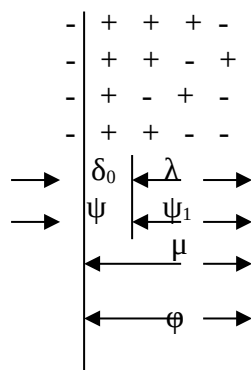
Катионның ертіндіге ауысуы металл мен ертіндінің электрлік бейтараптығын бұзады: металл беті артық теріс, ал ертінді - оң немесе керісінше заряд алады.

Ертіндіге ауысқан катион ертіндінің көлемінде жылжымайды, себебі ол электростатикалық арақатынас арқылы теріс зарядталған пластина бетінде ұсталынады. Металл бетіндегі катиондардың концентрацияларының ұлғаюымен және металдың заряд өлшемінің бір уақытта өсуі катионның металға ауысуына кепілдік береді. Металл зарядының белгілі бір өлшемінде металл катионының ертіндіге ауысуы және оның металдағы тотықсыздануы бірқалыпты болуы мүмкін, яғни мына реакция бойынша



қайтымды және олар бірдей жылдамдықпен жүреді. Егер тотығу реакциясының жылдамдығын  $V_{ок}$  деп белгілесек, ал кері реакцияның жылдамдығын  $V_{вост}$ , онда тепе-теңдік кезінде  $V_{ок} = V_{вост}$ . Бұл жүйедегі үрдістердің тоқталмайтындығын, яғни тотығу мен тотықсызданудың кері үрдістері бірдей жылдамдықпен және металл мен оған қатысты электролит қабатының потенциалдарының әр түрлілігімен сипатталатынын көрсетеді.

Тепе-теңдікке жауап беретін концентрациядағы металл бетінде жинақталған катиондар, металл бетіндегі артық электрондармен ертіндінің тереңдігіне кете алмайды. Соның нәтижесінде қосарланған электрлік қабат түзіледі, ол 2-суретте сұлба түрінде көрсетілген



2 сурет– Қосарланған электрлі қабаттың сұлбалық көрінісі

Катиондардың біршама мөлшері металл бетінің қабатына жақын орналасады; мұнда потенциалдың барлық ауытқуы жүреді  $\psi$ . Потенциалдың жалпы түсуі  $\varphi_p = \psi + \psi_1$ . Тепе-теңдік потенциалы Нернст теңдеуімен анықталады

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (15)$$

Стандартты потенциал  $\varphi_0$  көрсеткіші константамен анықталады, бұл берілген электродқа тән. Ол өз тұзының электролитіне енгізілген, белсенділігі  $a=1$  болғанда, мұнда  $a$  – электролиттегі металл иондарының белсенділігі

$$\varphi_0 = - \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{RT}{zF} \ln K' \quad (16)$$

мұндағы  $K$  – реакцияның тепе-теңдік константасы.

$$K' = \frac{1}{K}$$

Катионға қатысты қайтымды электрод потенциалы қарастырылады, оны бірінші типті электрод дейді. Тепе-теңдік потенциалы анионның электродты реакциясына ортақ анионы бар жақсы және қиын еритін тұздың қатысу кезінде пайда болатын, электродтарды қарастырайық. Бұл электрод потенциалының қайтымдылығы катионға ғана қатысты емес, ол анионға да қатысты. Мұндай электродтар екінші типті электродтар деп аталады және оның тепе-теңдік потенциалы мына формуламен анықталады

$$\varphi_p = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{An^{z-}} \quad (17)$$

Электролитке батырылған кез-келген екі электрод электрохимиялық тізбек түзуі мүмкін. Осындай тізбектің  $E_{КК}$ -і

$$E = \varphi^+ - \varphi^- \quad (18)$$

## 2.2 Жұмыстың мазмұны

Гальваникалық элементтердің  $E_{КК}$ -ін өлшеу, тепе-теңдік

потенциалын есептеу.

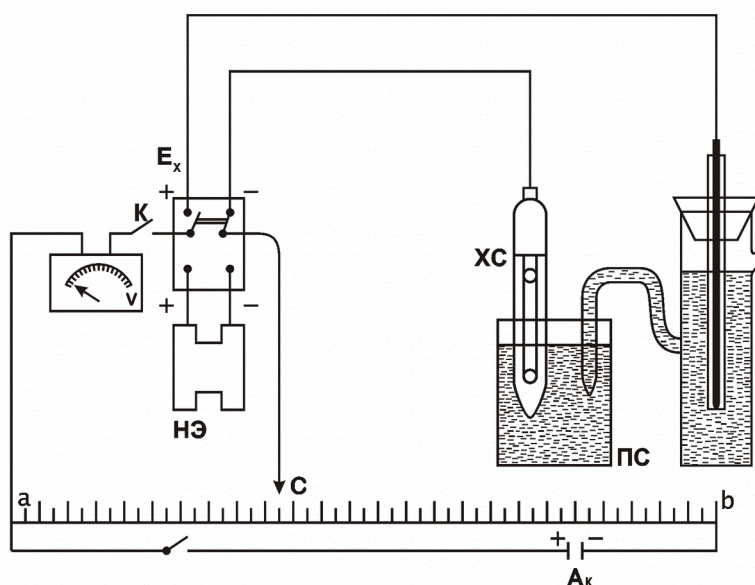
### 2.3 Жұмыстың орындалу әдістемесі

Гальваникалық элементті құрайды. Компенсациялық сұлбаны жинау және ЕҚК-ін өлшеу.

Металды электродтарды тотықтардан қайрау қағазымен тазартады да 30 сек уақыт аралығында азот қышқылына батырады, содан соң электродты тазартылған сумен шайып, оны сүзгілік қағазбен сүртеді де басқа қайрақ қағазбен жылтырлатылады.

Жарты элементтер үшін ыдысқа электродтарды тығыз орналастырады, сол ыдыс алдын ала хромды қоспамен жуылады (сумен араластырмайды). Оны жуғаннан кейін ертіндіні хромды қоспасы бар ыдысқа қайта құяды да, дистилденген сумен шайып кептіреді. Ертінділер мен электродтар оқытушының тапсырмасымен ғана беріледі. Таза құрғақ кішкентай стақанға құйып, мысалы  $ZnSO_4$  ертіндісін, одан сол жарты элементке ертіндіні тартады, мұнда мырышты электрод орналастырылады. Ертінді ыдыстың  $2/3$  бөлігін толтыруы қажет. Толтыру кезінде жарты элементтің ұшында ауа көпіршіктерінің тұрып қалуын болдырмау керек. Қайткенімен бұл жағдай орын алса, онда ертіндіні үрлеу және тарту арқылы оны жарты элементтен кішкентай стақанға қайтарады. Дәл сол сияқты мыс электродты жарты элементті  $CuSO_4$  ертіндісімен толтырады. Аралық кішкентай стақанды қаныққан  $KCl$  ертіндісімен толтырып, оған мырыш және мысты жарты элементтің ұштарын тиейді. Құрылғының сұлбасы 3-суретте көрсетілген.

Аккумуляторлы батареядан 2В кернеуін шешіп, дайындалған элементтің химиялық тізбегін ауыстырып қосқыштың клеммасына қосады. Осы кезде оң электрод аккумулятордың оң полюсына қарсы орналасуы керек. Осы тізбекке паралельді түрде Вестон нормальді элементін қосады да, содан кейін қысқа уақытқа «К» кілтімен токты қосып, гальванометр тілшесінің ауытқуын бақылайды. Кілттің қысқа уақытты тұйықталуы кезінде «С» контактіні қозғалтады, сол арқылы гальванометр тізбегіндегі токтың жоғалуына қол жеткізеді. Компенсацияға сәйкес «С» контакті қалпын жазып алады. Содан кейін ауыстырып қосқыш «П» өлшенбелі тізбекке қосылады; сондай-ақ компенсацияға ұмтылады және реохордтағы «С» контактінің орналасуын белгілейді.



3 сурет– Компенсация әдісі арқылы гальваникалық элементтің электрқозғаушы күшін өлшеуге арналған сұлба

Егер нормальді элементі бар тізбекті компенсациялау кезінде «С» контактіні АС кесіндісімен белгілесек, ал компенсация кезіндегі өлшенбелі тізбекті АС' кесіндісі деп алсақ, онда

$$E_x = E_n \frac{AC'}{AC} \quad (19)$$

мұнда  $E_n$  – нормальді элементтің ЕҚҚ-і;

$E_x$  – өлшенбелі тізбектің ЕҚҚ-і.

Алынған мәліметтерді кестеге енгізеді.

1- кесте – Алынған мәліметтердің нәтижелері

Гальваникалық элемент	АС	АС'	$E_x$	салыстыру электродының таңбасы
-----------------------	----	-----	-------	--------------------------------

Электродты потенциалдарды анықтау үшін салыстыру электроды ретінде хлоркүмісті жарты элементін қолданады.

Жартылай элементтің бірін сұлбадан ажыратып, оның орнына салыстыру электродын орнатады, одан кейін АС пен АС'-ті қайта анықтайды. Бұл жаңа жұп үшін  $E_x$  шамасын есептейді. Анықталған өлшем нәтижелерін кестеге енгізеді.  $E_x$  шамасынан хлоркүмісті электрод потенциалын біліп

$$\varphi_{Ag / AgCl} = 0,1838 - 6,5 \cdot 10^{-4}(t - 25), \quad (20)$$

екінші электрод потенциалын есептейміз. Ол үшін екінші тізбектегі электродтардың қайсысы оң, қайсысы теріс екенін білу қажет. Гальваникалық элементтің ЕҚК-і, оның электродтарының потенциал айырмасы болып табылады  $E = \varphi_+ - \varphi_-$ . Соған ұқсас өлшеулер мен есептеулер барлық жарты элементтер үшін жүргізіледі. Алынған мәндерге сәйкес екі жарты элементтің (электродтардың) электрод потенциалын есептеп, сұлба бойынша тікелей өлшеніп алынған және теңдік бойынша есептелген элементтің ЕҚК-ін салыстырады. Бұл есептеу кесте бойынша және теңдеумен анықталуы қажет. Мысалы, Cu-Zn тізбегі үшін өлшенген ЕҚК-інің элементін  $E = \varphi_+ - \varphi_-$  теңдеуі арқылы есептелген ЕҚК-імен салыстырады. Егер жұмыс барысында компенсация нүктесі табылмаса, онда элементтегі полюстілікті алмастырады да, оның ЕҚК-ін өлшейді: сұлбадағы оң полюске қосылған электродты теріс және керісінше қосамыз. Оқытушы берген өлшемдер әр түрлі температурадағы металдармен және түрлі концентрациядағы ерітінділермен жүргізуге болады.

Реохордты қолданылып жүргізілетін жұмыстың әдістемелік мақсаты бар, мұнда студент сұлбаны құрастыруды үйреніп біледі. Қалған жұмыстар потенциометрдің көмегімен жүргізіледі.

### **Жұмысты орындау үшін білуге қажетті сұрақтар**

- 1 Нормальді және тепе-теңдікті электрод потенциалдары.
- 2 Гальваникалық элементтің *ЕҚК-і*.
- 3 Тепе-теңдік потенциалдар мен гальваникалық элементтің *ЕҚК-ін* өлшеу.
- 4 Нормальді элементтің және хлоркүмісті жарты элементтің құрылғысы.
- 5 Электрохимиялық тізбектердің түрлері.

## **3 Зертханалық жұмыс. Ауыр металдар тұздарының сулы ерітіндісінің ыдырау кернеуін өлшеу**

### **3.1 Теориялық негіздер**

Металл электродының тепе-теңдік потенциалы, термодинамикада белгілі Нернст теңдеуі бойынша анықталады

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (21)$$

мұндағы  $\varphi_0$  – стандартты электрод потенциалы;

$a_{Me^{z+}}$  – берілген металл иондарының ерітіндідегі белсенділігі.

Тұрақты тепе-теңдік потенциал секірісінің болуы кенет өзгеруінің екі фаза арасындағы динамикалық тепе-теңдікпен, яғни тотығу және тотықсыздану реакцияларының жылдамдықтарының теңдігімен, сипатталады.

Егер электродқа сыртқы тоқ көзінен тепе-теңдік потенциалынан ерекшеленетін потенциал беретін болса, онда тепе-теңдік потенциалына қарағанда артығырақ оң потенциалды салу кезінде электродтың (анодтың) еруі жүреді. Ал тепе-теңдікке қарағанда потенциалы теріс болғанда, онда катодта ерітіндідегі иондардың тотықсыздануы жүреді. Осыдан өзге металл тұзы мен инертті платиналы электродымен металл тұздарының электролизі үшін, катодты металл потенциалы – ертіндіге ( $\varphi_k$ ) дейін және анодты оттекті потенциалы – ерітіндіге ( $\varphi_a$ ) дейін поляризациялау үшін жететін, қайсібір белгілі кернеуді қосу қажет, (анион  $OH^-$  тотықсыздану жағдайында).

Электролиз өнімдерін тұрақты алуы үшін инертті электродтармен электролиз жүргізе алатын минималды кернеу, ыдырау кернеуі болып табылады.

Электродтарға қосылған кернеу тепе-теңдік потенциалдарының қосындысынан үлкенірек шексіз аз шама болғаннан кейін ғана электролиздің өтуі мүмкін болады. 4-суретте ертінді (J) арқылы өтіп жатқан токтың берілген потенциалдар айырмасынан (U) тәуелділігі көрсетілген.

4-суретте көрінгендей, белгілі мәнге дейінгі потенциалдар айырмасының қисығы J-U, U осінің тұсына өтеді және осында электролиз құбылысы байқалмайды. Жүйеде қалдық деп аталатын ток өтеді. Оның пайда болуы катодтаға белсенді иондардың тотықсыздануымен түсіндіріледі, олар ертінділерде аз мөлшерлерде болады; одан басқа, катодта тотықсыздану реакциясы болуы мүмкін.  $O_2 \rightarrow O^{2-}$  - нөлге жақын. Анодта осы реакция болуы мүмкін

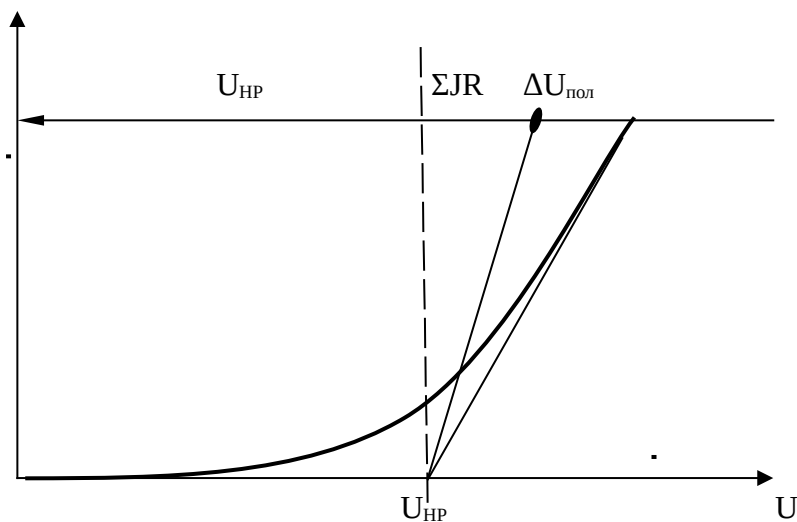


Пайда болған оттегінің электролитте еруі, (22) реакцияға қарағанда, потенциалдың төмендеуіне әкеп соғады. (22) реакцияда

қосымша қуатты, қажет ететін жаңа газды фаза пайда болады, яғни потенциалдың жоғарылауы болады.

Орнатылған потенциалдар айырмасы ыдырау кернеуіне жеткеннен кейін J-U қисығы күрт жоғары көтеріледі. Осы сәттен еріген тұз электролизге ұшырап, электродтарда электролиз өнімі көп бөлінеді. Токтың электролизер арқылы өтуі, электродтардың қайтымсыздығына және олардың поляризациясына әкеледі.

J



4 сурет – Ерітінді арқылы өткен токтың салынған потенциалдар айырмасынан тәуелділігі

Ток өткен кезде электродтардың потенциалдары өзгереді: олар тепе-теңдік және стационарлы мәндерге қарағанда, катодтың потенциалы теріс, ал анод потенциалы оң болады (5 сурет).

Тепе-теңдік потенциалдардың алгебралық қосындысы қайтымды кернеу деп аталады

$$U_{\text{обр}} = \varphi_{\text{ра}} - \varphi_{\text{рк}} \quad (23)$$

Электролиз жүре алатын минималды потенциалдардың алгебралық қосындысы – ыдырау кернеуі деп аталады

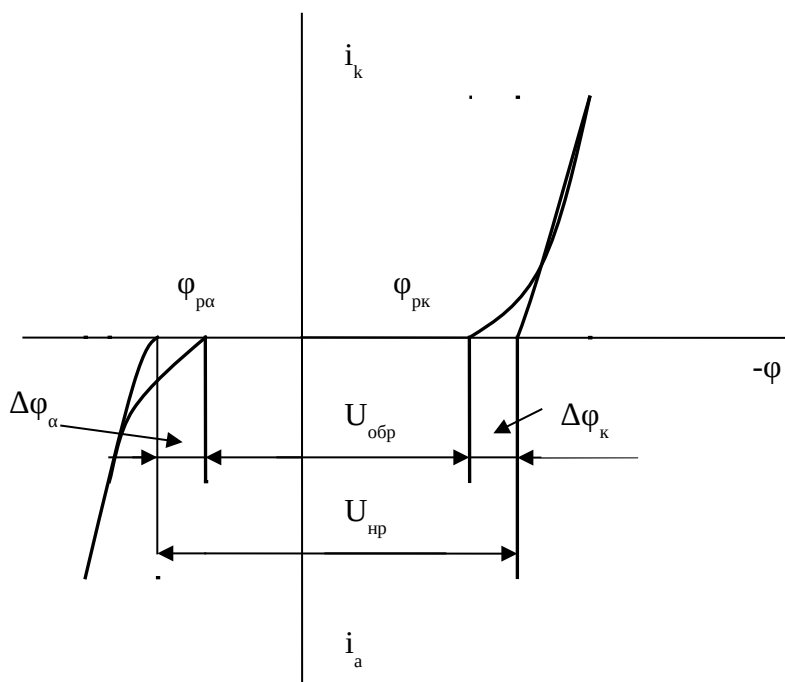
$$U_{\text{нр}} = \varphi_{\text{ра}} + \Delta\varphi_{\text{а}} - (\varphi_{\text{рк}} - \Delta\varphi_{\text{к}}) \quad (24)$$

$\Delta\varphi \rightarrow 0$  болғанда.



Осылай электролиз кезінде балаудығы кернеу ыдырау кернуінен, концентрациялық және химиялық поляризациядан, электрод пен электролитте кернеудің төмендеуінен құрылады

$$U_B = U_{нр} + U_{пол} + \sum JR \quad (25)$$

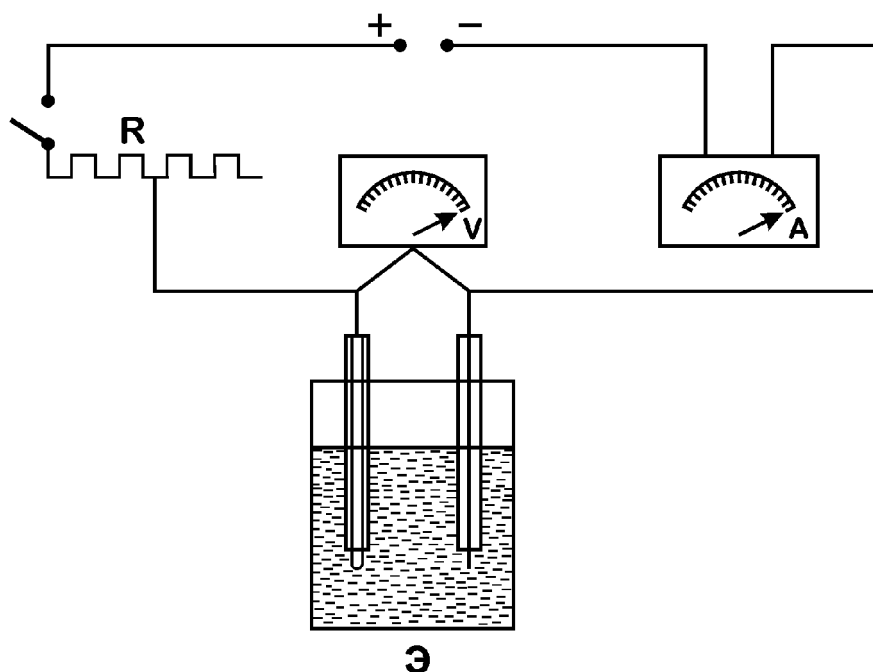


5 сурет – Электролиз жүруін түсіндіретін поляризациялық қисықтарының сұлбалық көрінісі

Бір металдан шыққан және сол металдың тұзды ертіндісіне батырылған, потенциалдары бірдей (тепе-тендік) екі электродтарға сырттан біраз кернеу салынған жағдайларды қарастырайық. Теориялық тұрғыдан анодты және катодты үрдістер қайтымды болған кезде ерікті аз кернеу болғанда электролиз басталуы тиіс. Тепе-теңдік потенциалдарының теңдігін ескере отырып, катод пен анодта ыдырау кернеуі нөлге тең болған жағдайда, ал электролиз кезіндегі кернеу, омдық кедергі арқылы кернеудің төмендеуі және поляризациялық құбылыстар арқылы анықталады. Осы жағдай металдарды электролиттік тазарту кезінде көрінеді.

### 3.2 Жұмыстың мазмұны

Электролиздегіштің клеммаларындағы кернеуді екі ерітіндімен (әр түрлі немесе түрлі концентрациялы) түрлі тоқ тығыздығы кезінде өлшеп, сол бойынша сызба салып, тұздардың ыдырау кернеуін анықтау. Қондырғы сұлбасы 6-суретте көрсетілген.



6-сурет – Ауыр металл тұздарының сулы ерітіндісінің ыдырау кернеуін өлшеуге арналған қондырғы сұлбасы

### 3.2 Жұмыстың орындалу әдістемесі

Сийымдылығы 100-200 мл шыны ыдысқа қақпағы арқылы 2 платина электроды өткізілген: пластиналы платиналы анод және диаметрі 1мм, ұзындығы 2см сымды катод. Электродтарды тығыннан алмай 1-2 мин концентрленген азот қышқылында улаңдырады және оларды тазартылған сумен мұқият жуады. Ыдыстың 2/3 бөлігі күкірт қышқылымен немесе оқытушы нұсқауымен өзге ерітіндімен толтырылады, тығынды салып, электродтарды сұлба бойынша қосады. (сурет 6).

Реостат толығымен енгізілуі қажет. Тұрақты ток желісінің электр ажыратқышын қосады. 1-2 мин өткен соң, вольтметр мен миллиамперметр көрсеткіштері тіркеліп, ток пен кернеу мәндері кестеге енгізіледі. Артынан кернеу 0,1 В өзгертіндей етіп реостатты енгізеді, 1-2 мин кейін вольтметр мен миллиамперметр көрсеткіштерін жазады және т.с.с. Мұндай жоғарылауды 3В-қа дейін жүргізеді.

Электродтарды уландырып өлшеулерді сол ерітіндімен қайталаған жөн. Ыдысты сұлбадан ажыратып, ерітіндіні төгіндіге арналған шыныға құяды да, оны құбыр суымен артынан тазартылған сумен жуып, оның 2/3 бөлігін басқа ерітіндімен толтырады.

Ерітіндіні төгіндіге арналған жинағыш шыныға төгеді.

Оқытушының нұсқауымен өлшеулер, әр түрлі электролит ерітінділерінің орнына, бір немесе екі түрлі концентрациядағы электролит ерітінділерімен жүргізілуі мүмкін. Кестеге енгізілген мәндердің негізінде сызба салынады, абцисса осіне – вольтметрдің, ал ордината осіне – милиамперметрдің көрсеткіштері жазылады. Сызбалы экстраполяциямен зерттелген тұздардың ыдырау кернеуін тауып, кестеге еңгізеді.

Жұмыстан кейін барлық құралдар мен материалдар таза және толық түзу күйінде қалуы керек.

### **Жұмысты орындау үшін келесі сұрақтарды білу қажет**

- 1 Ыдырау кернеуі.
- 2 Қалдық ток туралы түсінік.
- 3 Ыдырау кернеуін өлшеу сұлбасы.
- 4 Тепе-теңдік потенциал.
- 5 Электродтардың поляризациясы.

## **4 Зертханалық жұмыс. Металдың катодты тотықсыздануының кинетикасын зерттеу**

### **4.1 Теориялық негіздері**

Электрхимиялық кинетика – электр тоғы өту кезінде электрод-электролит шекарасында өтетін үрдістер жылдамдықтары мен механизмін зерттейтін ғылым. Егер электрхимиялық жүйе арқылы ток өтетін болса, онда ол термодинамикалық қайтымды қасиетінен айрылып, электролиздегіш тәрізді жұмыс атқарады.

Электродты үрдіс келесі сатыларға бөлінуі мүмкін:

- ерітінді тереңдігіндей қос қабатты шекараға, содан соң оның шайылған бөлігі арқылы қос қабаттың тығыз бөлігіне ионның жақындауы. Осы саты негізінен диффузия арқылы жүзеге асады, ерітінді көлемінің концентрациясының әр түрлілігінің нәтижесінде және қос қабатты шекарада пайда болады.
- қос қабаттың тығыз бөлігінің иондары қатысатын электрхимиялық реакция.
- не қатты, не газ тәрізді жаңа фазаның пайда болуы.

Химиялық кинетиканы зерттеу барысында ең баяу сатының жылдамдығы үрдістің анықталған жылдамдығы болатыны мәлім. Сондықтан, егер электрхимиялық реакцияның жылдамдығы диффузияның жылдамдығынан төмен болатын болса, онда үрдістің ортақ жылдамдығы реакция жылдамдығымен анықталады.

Баяу диффузияда үрдістің жылдамдығы, керісінше, диффузия жылдамдығымен анықталады.

Сатылардың қайсысы ең баяу болғанына байланысты электродты үрдістің электрхимиялық және диффузиялық кинетикасын ажыратады.

Диффузия таңдалған жағдайда және таңдалған жүйеде жылдам өтеді деп, оның электрхимиялық жүйесін қарастырайық.

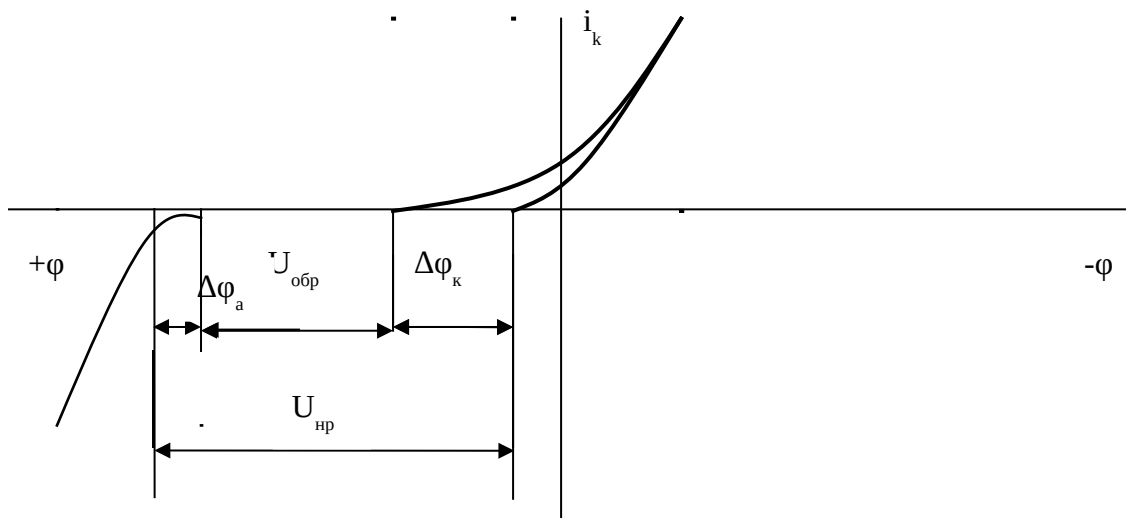
Жүйе  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}|\text{Pt}^+$  инертті электродпен болса, онда анодты үрдіс өту мүмкін



және мыс электродымен, онда катодты үрдіс жүруі мүмкін



Ток өткенде электродтар потенциалдары өзгереді: мыс катодының потенциалы  $\phi_i(\text{к})$  тепе-теңдік потенциалына қарағанда, электр теріс болады. Ал анод потенциалы  $\phi_i(\text{а})$  оттегі электродының тепе-теңдік потенциалынан электрлігі оң (сурет 7) болады.



7 сурет – Металдың катодты тотықсыздануы кезінде электролиз ағынын түсіндіретін поляризацияны қысықтардың сұлбалық көрінісі

Токтың электролиздегіш арқылы өтуі кезінде тепе-теңдік немесе стационарлық мәнінен электрод потенциалдарының ауытқуын электродты поляризация деп аталады.

Ток тығыздығының өзгеруіне байланысты электродтар поляризацияның шамасы  $\Delta\varphi_k$  және  $\Delta\varphi_a$  ауысады.

Егер электродты реакцияның шекті сатысы электрохимиялық реакция болатын болса, онда анодты үрдістің жылдамдығы мына теңдеумен сипатталады

$$i_a = K_1 \exp\left[ + \frac{\alpha(\varphi_p + \Delta\varphi_a - \psi_1)zF}{RT} \right], \quad (28)$$

ал катодты үрдістің жылдамдығы

$$i_k = K_2 C^1 \exp\left[ - \frac{\beta(\varphi_p + \Delta\varphi_k - \psi_1)zF}{RT} \right], \quad (29)$$

мұндағы  $\Delta\varphi_a$  мен  $\Delta\varphi_k$  – электролиз басталуы кезіндегі электродтардың минималды поляризациясы.

Поляризация шамасы қайтымсыз үрдістің жүру нәтижесіндегі энергетикалық қайтпайтын жоғалымдарын сипаттайды.

Тепе-теңдік потенциалдардың алгебралық қосындысы қайтымды кернеу деп аталады

$$U_{\text{обр}} = \varphi_{\text{pa}} - \varphi_{\text{pk}} \quad (30)$$

ал потенциалдардың минималды алгебралық қосындысы кезінде электролиз болу мүмкін, яғни ыдырау кернеуі деп аталады

$$U_{\text{НР}} = \varphi_{\text{pa}} + \Delta\varphi_a - (\varphi_{\text{pk}} - \Delta\varphi_k) \quad (31)$$

Анодты үрдістің тым кернеулену шамасын Тафель теңдеуі бойынша анықтайды

$$\Delta\varphi = \eta = a + b \ln i_a, \quad (32)$$

мұндағы

$$a = - \frac{RT}{\alpha z F} \ln K_1^0;$$

$$b = \frac{RT}{\alpha z F} .$$

$$K_1^0 = k_1 \exp \left[ - \frac{W_0}{RT} \right] \exp \left[ + \frac{\alpha \varphi_p z F}{RT} \right] \quad (33)$$

мұндағы  $W_0$  – энергетикалық бөгет. Электродты реакцияны тепе-теңдік кезеңде іске асыру үшін иондар энергетикалық бөгетті өту қажет;

$k_1$  – анодты реакция жылдамдығының тұрақтысы

Катодты үрдіс үшін

$$-\Delta\varphi = a + b \ln i_k \quad (34)$$

мұндағы

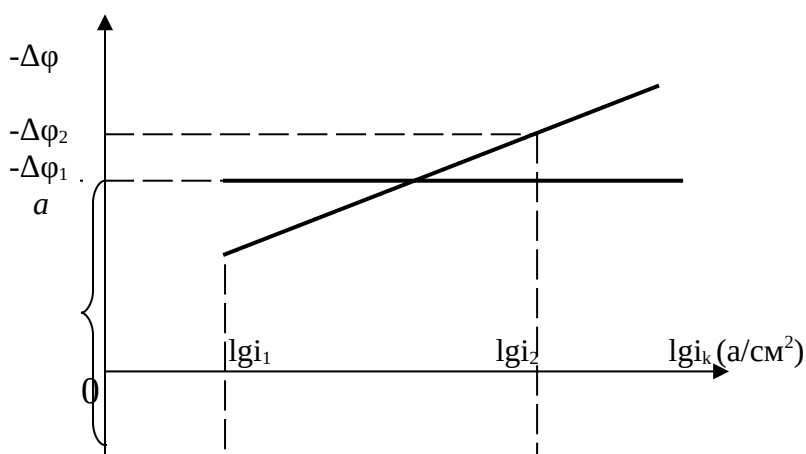
$$a = - \frac{RT}{\beta z F} \ln K_2^0 - \frac{RT}{\beta z F} \ln C$$

$$b = \frac{RT}{\beta z F}$$

$$K_2^0 = k_2 \exp\left[-\frac{W_0}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\beta\varphi_p zF}{RT}\right] \quad (35)$$

$k_2$  – катодты реакция жылдамдығының тұрақтысы.

Егер ерітіндіде тұрақты концентрацияда катодты үрдіс қарастырылса, онда  $C = \text{const}$ ,  $a = \text{const}$ ,  $\Delta\varphi$   $\lg i_k$ -дан сызықты тәуелді (сурет 8).



8-сурет – Тафель теңдеуін қорыту үшін поляризацияның ток тығыздығы өлшемінен тәуелділігі

Түзудің көлбеу бұрыш тангенсі « $b$ » көбейткішімен беріледі

$$b = \operatorname{tg}\theta = \frac{\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2}{\lg i_2 - \lg i_1} \quad (36)$$

Анодты үрдістерге  $b = \frac{RT}{\alpha zF}$   $T=298^0$  ( $25^0\text{C}$ ) болғанда, ал ондық логарифм қолданса

$$b = 2,3 \frac{RT}{\alpha zF} = \frac{0,059}{\alpha z} \quad (37)$$

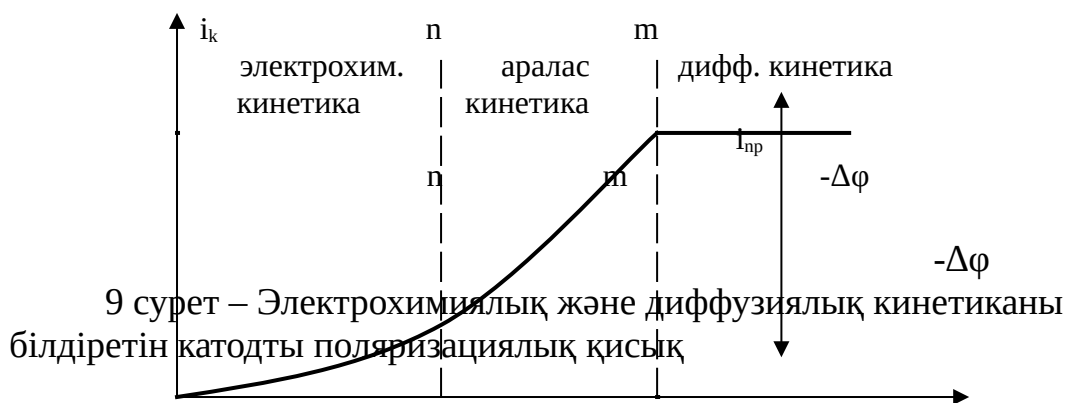
Тәжірибе бойынша сызба салып, « $b$ » шамасын анықтауға болады. Валентіліктің өзгеруін біле отыра  $\alpha$  және  $\beta$  коэффициенттерін есептеңіз.  $a$  шамасы ординатада болады.

Ток тығыздығы үлкен болған кезде реакция жылдамдығы артады да, диффузия электродқа иондарды жеткізуді қамтамасыз етпей, электрохимиялық сатыға қарағанда, ол өте баяу үрдіс болып қалып, кинетика диффузия жылдамдығымен анықталады.

Табель теңдеуі поляризациялық қисықты барлық ұзындығы бойында сипаттай алмайды. Үрдіс жылдамдығына диффузияның көрнекті әсерінен  $\Delta\phi$  және  $lgi$  түзу сызықты тәуелділік бұзылып, сызбада иіледі.

Осы үрдістерде тек шектеулі жылдамдықтардың үлкен тәуелсіздігі кезінде ғана таза электрохимиялық немесе таза диффузиялық кинетика жүзеге аса алады.

Катодты поляризацияның көбеюіне байланысты, шектеулі ток  $i_{пр}$  диффузия жылдамдығының ең үлкен мәніне және катодты поляризациялық қисығына жеткен кезде, электрохимиялық және диффузиялық кинетикасын білдіріп, келесідей суреттеледі.



Электрохимиялық кинетика аумағы «pp» түзуімен шектеледі. Оның орналасуын  $\Delta\phi_k - lgi_k$  сызбасын талдаумен анықтайды.

«pp» мен «mm» түзулері арасында, электродты реакция және диффузияның жылдамдықтары салыстырмалы шамаға ие болатын аралас кинетиканың аумағы орналасқан. Диффузиялық кинетика аумағы «mm» түзуімен шектеледі.

Диффузиялық ток тығыздығының шамасы мына теңдеумен сипатталады

$$i_d = zF \frac{D}{\delta} (C_0 - C) \quad (38)$$

- мұндағы  $C_0$  – ерітінді көлеміндегі катиондардың концентрациясы;  
 $C$  – қос қабатты сыртқы шекарасындағы электрод бетіндегі катиондардың концентрациясы;  
 $\delta$  – диффузиялық қабаттың қалыңдығы, мұндағы концентрация өзгеріске ұшырайды;  
 $D$  – диффузиялық коэффициент;  
 $F$  – Фарадей саны, 96500 Кулонға тең;  
 $z$  – катионның валенттілігі.



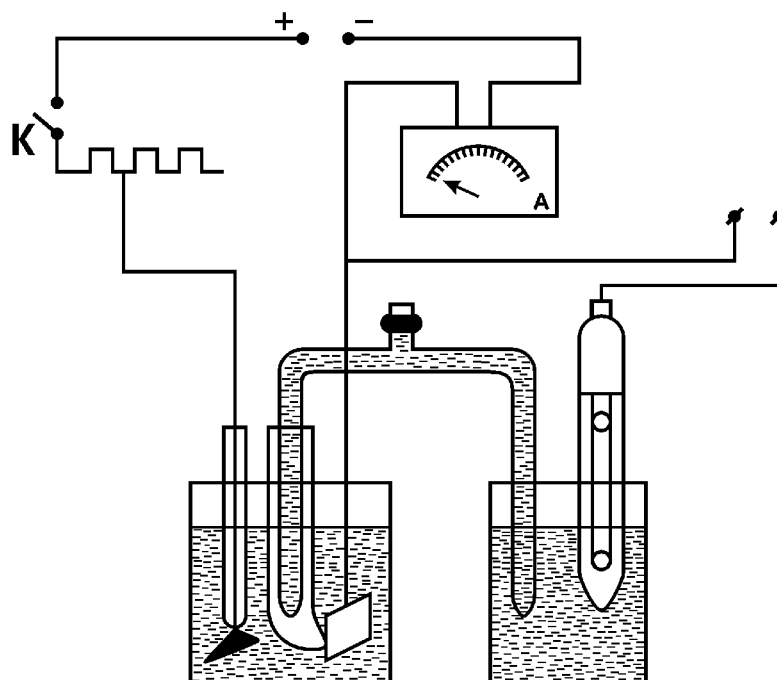
## 4.2 Жұмыстың мазмұны

Электрод потенциалының ток тығыздығынан тәуелділігін анықтау. Үрдістің өту аумағын анықтау (кинетикалық немесе диффузиялық)

## 4.3 Жұмыстың орындалу әдістемесі

Жұмысты орындау үшін қондырғыны келтірілген сұлба бойынша құрастырады (сурет 10). Ыдыстың қақпағына екі электрод бекітілген: платиналы анод және катод, электрлік кілт, екіншінің ұшы электродқа тым қысылған. Поляризациялы электрод электр сәулесінің көмегімен салыстырмалы электродпен қосылып, сынау ұяшығын құрайды. Салыстырмалы электрод ретінде қаныққан хлоркүмісті электрод қызметін көрсетеді. Электролизге арналған ыдысты берілген ерітіндімен толтырады және KCl қаныққан ерітіндісімен толтырылған аралық ыдысқа салыстырмалы электродты батырады. Осы ыдыстың және электролиздегіштің ерітінді деңгейі бірдей болуы керек. Қондырғыны – тұрақты ток көзіне, ал өлшеу тізбегін – потенциометрге қосады. Жұмысқа дайындығын тексергеннен кейін электролизді тізбекке енгізген реостатты токқа қосады және поляризациялық қисықтардың көрсеткіштерін жазуға кіріседі. Ток тығыздығы төмен нәтижелерден бастап біртіндеп, ток күшін 10-15 мА өзгерту арқылы жоғары көрсеткішті нәтижелерге өлшеулер жүргізеді. Салыстырмалы электрод белгісін белгілейді. Осылайша катод потенциалын ток тығыздығының 200 мА/см<sup>2</sup> шамасына дейін өлшейді. Нәтижелер, өлшеулер аяқталысымен, өңделеді. Токтың тығыздығын қарастырамыз және оларға сәйкес тотықсыздану потенциалын мына формула бойынша есептейміз

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (39)$$



10 сурет – Электрод потенциалының ток тығыздығынан тәуелділігін зерттеу сұлбасы

Күмісті хлор электрод потенциалының температурадан тәуелділігін ескеру қажет

$$\varphi_{\text{AgCl}} = 0,1838 - 6,5 \cdot 10^{-4} (t - 25) \quad (40)$$

Қисық тәуелділіктерді  $\varphi_i - i_k$ ,  $\Delta\varphi_i - \lg i_k$  тәжірибе қорытындысы бойынша құрастырады. Сызбаны  $\Delta\varphi_i - \lg i_k$  салып, электрохимиялық кинетика аумағын және Тафель теңдеуіндегі «а» мен «в» коэффициенттерін анықтайды. Ток тығыздығының бірлігі  $\text{A}/\text{cm}^2$ .

Қорытынды шығару.

**Жұмысты орындау үшін келесі сұрақтарды білу қажет**

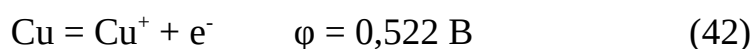
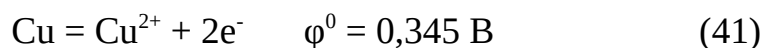
- 1 Тепе-теңдік потенциалын.
- 2 Электролиз кезіндегі электродтардың поляризациясы.
- 3 Тым кернеулілік.
- 4 Электрод потенциалдарын өлшеу.
- 5 Электрохимиялық және диффузиялық кинетика.

**5 Зертханалық жұмыс. Мысты электролитті тазарту**

## 5.1 Теориялық кіріспе

Мысты қоспалардан тазарту мақсатында электролиттік тазарту жүргізіледі және басты мақсаты қосымша асыл металдарды, селенидтерді мен телуридтерді алу. Тазартылмаған мыс ерігіш анод ретінде қолданылады. Тазарту кезінде электролитке ион түрінде мыс және электртеріс элементтер өтеді (мырыш, темір, никель, қалайы, қорғасын). Электроң элементтер анодты ерімейді (потенциал жеткіліксіз) және де электродпен механикалық байланысын жоғалтып қожға өтеді (электролизер түбіне түседі). Бұлар – алтын, күміс, селенидтер, телуридтер, сульфидтер мен оксидтер. Катодта ерітіндіден мыс иондары тотықсызданады да, ал электртеріс элементтердің иондары электролитте қалады. Мыс потенциалына жақын зиянды қоспалар (мышьяк, сурьма, висмут) катодта негізгі металмен бірге тотықсыздануы мүмкін.

Мыс бір немесе екі валентті ион түзеді. Анодтағы негізгі реакциялар



Катодта осындай реакциялар кері бағытта жүреді. Ерітіндіде иондар арасында тепе-теңдік орналды



Реакцияның  $25^0$  кезіндегі тепе-теңдік константасы

$$K_p = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^{+}]^2 = 1,7 \cdot 10^6 \quad (44)$$

Яғни іс жүзінде ерітіндіде тек қана  $\text{Cu}^{2+}$  иондары бар. Дегенмен мыс тұзы ерітінділері электролизі кезінде катодта  $\text{Cu}^{2+}$  иондарымен қатар олардың тепе-теңдігіне сай  $\text{Cu}^{+}$  иондары да тотықсызданады.

Егер электролитте (42) реакцияның тепе-теңдігі бұзылса, онда катодтағы үрдістер оны тотықсыздандыруға бағытталады.

$\text{Cu}^{+}$  иондарының концентрациясы тепе-теңдік концентрациясынан аз болды деп есептейік. Онда катод өз потенциалын сақтаған жағдайда (0,345 В)  $\text{Cu}^{+}$  иондарының тотықсыздануы тоқтатылып, жаңа реакция жүреді



Яғни, мыс иондарының толық емес тотықсыздану реакциясы. Осы реакцияның жүру нәтижесінде мыс катодта бөлінбейді де электроды шығындалып, мыстың тоқтың шығымы 100% төмен болады.

Ерітіндіде  $\text{Cu}^{2+}$  және  $\text{Cu}^{+}$  арасындағы тепе-теңдіктің бұзылуының негізі себебі:  $\text{Cu}^{+}$  иондарының ауа оттегісімен тотығуы.



Егер де қандай да бір себеппен  $\text{Cu}^{+}$  иондары концентрациясы тепе-теңдік концентрациясынан көп болатын болса, (42) реакция оңға жүреді де анод маңындағы кеңістікте ұнтақ тәрізді металды мыс түзіледі.

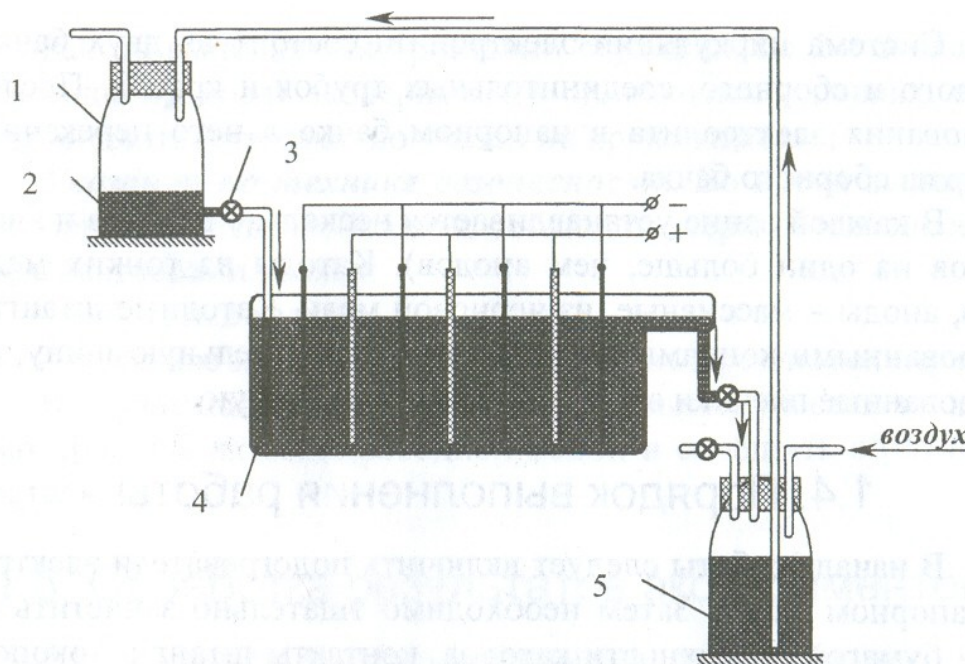
Электролиттің жоғары электрөткізгіштігін қамтамасыз ету үшін оның құрамында 125-230 г/л күкірт қышқылы болуы тиіс, ал мыс концентрациясын 50-70 г/л деңгейінде ұстау қажет, электролит температурасы 55-65<sup>0</sup>С. Электролитке бетті белсенді заттарды енгізу құрамында минималды қоспасы бар ұсақ кристалды тығыз тұнба алуды қамтамасыз етеді.

Электролиттің айналуы концентрациялық поляризацияны төмендетеді және ерітіндінің қабатқа бөлінбеуін алдын алады.

Мысты электролитті тазарту катодты ток тығыздығы 200-350А/м<sup>2</sup> шамасында электролит пен анодты мыс құрамына және айналу жылдамдығына байланысты жүргізіледі.

## 5.2 Қондырғының сипаттамасы

Электролиттік тазарту (11 сурет) ішіне орнатылған электродтары бар екі былаудан, ерітінді айналдыру жүйесі мен ток беру жүйесінен тұратын қондырғыда жүргізіледі. Электролиз былаулары блокқа біріктірілген, ол ортадан бөлінген плексигласты қорап тәрізді.

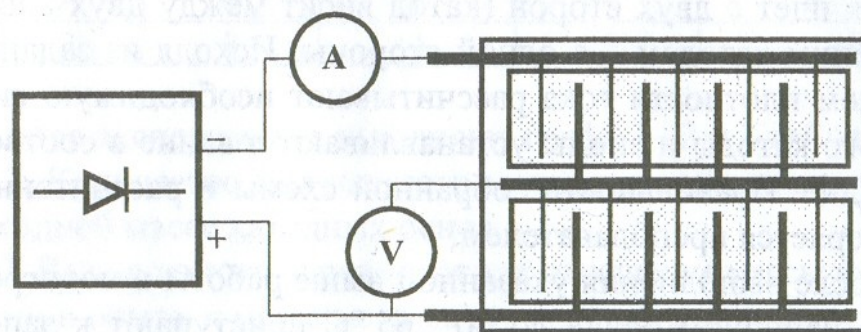


1 – қысым бөшкесі; 2 – электролит; 3 – кран; 4 – электролиттік былауша; 5 – жинағыш бөшкесі

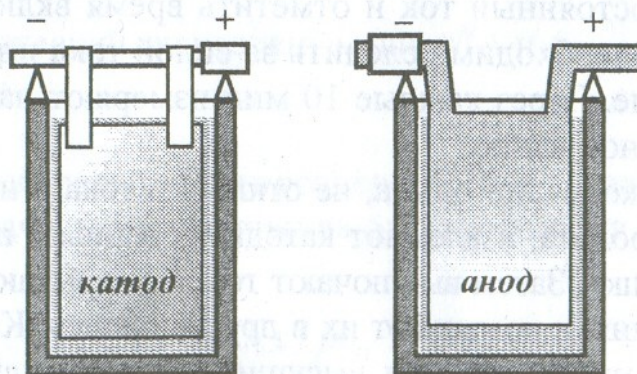
11 сурет – Мысты электр газартуға арналған қондырғы сұлбасы

Былаудың ұзын қырына тоқжеткізгіш шина орнатылған. Әр былаудағы электродтар параллельді, ал блоктағы былаулар тізбектей қосылған (сурет 12). Былауға тұрақты токты жеткізу түзеткіштен жүзеге асады. Электролитті айналдыру жүйесі жинағыш және қысым бөшкелерінен, кран мен қосқыш құбырлардан тұрады. Қысым бөшкесіндегі электролит таусылған соң оған жинағыш бөшкеден ерітінді өтеді.

Әр былауда бірнеше катодтар мен анодтар орнатылған (катодтардың анодқа қарағанда біреуі артық). Катод жұқа мыс беттен, анодтар – массивті тазартылмаған мыстан жасалады. Катодты штанга оқшауланбаған ұшымен теріс шинаға тірелген, ал оқшауланбаған анод білектері – оң шинаға тірелген.



а



б

Блокқа былауды (а) және электродтарды былауда қосу (б) сұлбасы

12 Сурет

### 5.3 Жұмыстың орындалу барысы

Жұмыстың басында қысым бөшкесіндегі электролиттің қыздырғыштарын іске қосу керек. Кейін катод бетін және штанга контактісі мен тоқжеткізгіш шинаны қағаз қайрақпен жақсылап тазартып; катодтарды таразыға тартып электролитке батырылған бөлігінің ауданын өлшеу қажет. Катодтың жұмыс ауданын анықтаған кезде оның 2 жағын ескеру қажет, өйткені катодқа ток 2 жақтан жеткізіледі (катод 2 анодтың арасында орнатылған), ал шеткі катодтардың бір жағын. Оқытушымен берілген ток тығыздығы бойынша қажетті ток күшін есептеу. Осыдан кейін катодтар мен анодтарды астауға тиісті ретпен бекітеді. Жинақталған сұлба мен есептелген ток күшінің дұрыстығы оқытушымен тексеріледі.

Жоғарыда аталған жұмыстарды орындап, электролитті 50-65<sup>0</sup>С қыздырған соң, астауды электролитпен толтырады, ол үшін барлық

жапқыштарды ашып, айналу жүйесін іске қосамыз. Астау электролитпен толтырылғасын тұрақты токты қосып уақытты белгілеу қажет. Электролиз үрдісі кезінде ток күшін қадағалап бір деңгейде ұстау қажет. Әр 10 минут сайын блоктағы және бір былаудағы кернеуді өлшеу керек.

Тәжірибе аяқталғасын, токты өшірмей және электролит айналуын тоқтатпай, катодты астаудан алып, фарфор ыдысқа салады. Катодтар мен анодтарды сумен жақсылап жуып, кептіргіш шкафта кептіреді. Кепкен катодтарды өлшейді және металдың артық салмағы, тазарту үрдісінің басқа да көрсеткіштері бойынша мыстың ток шығынын және электрқуатын алынған катодты металдың бірлігіне қатысты есептейді.

Жұмыс 2-3 адамнан тұратын студенттер бригадасымен жасалады. Барлық топтар бірдей жағдайда тәжірибе өткізеді, бірақ ток тығыздығы әр түрлі (оқытушы нұсқауымен).

#### 5.4 Техника қауіпсіздігі бойынша нұсқаулар

Лабораториялық жұмысты орындау кезінде, қышқылдармен жұмыс жасауда, қауіпсіздік шараларын сақтау қажет:

- халатта жұмыс жасау;
- былаудан электролитті төккен кезде арнайы резеңке қолғаппен жұмыс жасау.

Ерітіндінің дененің ашық жеріне тиген жағдайда құбыр суымен жуып, оқытушыға хабарлау қажет.

#### 5.5 Тәжірибе нәтижесін өңдеу

Тәжірибе мен есептеулер нәтижесін 2 кестеге енгізеді.

2 кесте – Тәжірибе және есептелген нәтижелер

Уақыт, Сағ.	Ток күші, А	Кернеу, В	Алынған металл, г	Тоқ бойынша шығым, %	Электртогы шығыны, Вт·сағ/кг

Тәжірибе барысында кестенің 1, 2, 3 торларын толтырады. Алынған металды бастапқы катод негізінің салмағына қатысты есептейді.

Ток бойынша шығымды  $m_1$  тәжірибе кезінде алынған металл массасының  $m_2$  Фараде заңымен (сондай электртоктың мөлшерімен)

теориялық алуға болатын металл массасына қатынасымен анықталады.

$$\eta_T = m_1 \cdot 100\% / m_2 = m_1 \cdot 100\% / kIt \quad (47)$$

мұндағы  $k$  – мыстың электрохимиялық эквиваленті  $г/(А \cdot ч)$ ;

$I$  – тоқ күші,  $A$ ;

$t$  – уақыт, сағ.

Электртогының меншікті шығынын  $Вт$  сағ/кг жұмсалған электроэнергия мөлшерінен алынған металл массасына қатынасымен есептейді

$$W = I \cdot U_B \cdot t / m_1 \quad (48)$$

мұндағы  $U_B$  – былаудағы кернеу,  $B$ ;

$m_1$  – алынған металл массасы,  $кг$ .

### **Есепке қойылатын талаптар**

Жұмыс бойынша есеп келесі мағлұматтан тұру керек:

- қысқаша теориялық мағлұмат;
- қондырғы сұлбасы, түсіндірме жазумен;
- жұмыс нәтижесі, өңделген жұмыс нәтижесі.



## 6 Зертханалық жұмыс. Металл және сутегі иондарының біріккен тотықсыздануының кинетикасын оқып үйрену

### 6.1 Теориялық негізі

Электродтағы иондардың біріккен тотықсыздануы – түсті металдардағы электрохимия және электрометаллургиядағы ең маңызды сұрақтарының бірі.

Сулы ерітінділердегі электролизді айтқанда, әр қашан ерітіндідегі металл ионымен қатар сутегі ионы болатынын есте сақтау керек.

Иондардың қайсысының алғаш тотықсызданатынын анықтау үшін, ион тотықсыздануының шамасын және поляризациялық қисықтардың жүрісін білу керек.

Катодта электрлігі оң иондар алғаш тотықсыздануын есте сақтау қажет. Табиғатына, активтілігіне және кернеулігіне тәуелді иондардың тотықсыздану потенциалдарының өлшемдері бірдей болған жағдайда, табиғаты жағынан әр түрлі иондардың тотықсыздануының бірігуі болуы мүмкін

$$\varphi_i = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+ - \eta - \Delta\varphi_{\text{конц}} \quad (49)$$

Біріккен тотықсыздануының поляризациялық қисықтарын үйрену, осы үрдістің негізгі заңдылықтарын түсінуге және оларды басқаруға мүмкіндік береді. Біріккен тотықсыздануының поляризациялық қисықтарын құрастыру үшін жалпы поляризациялық қисықтарды компенсациялық әдістерімен шешеді. Ал парциалды поляризациялық қисықтарда электролизді тұрақты потенциалдарда жүргізеді, токтық шығымды есептейді және қисықтарды құрастырады. Егер, мысалы, цинк және сутегінің біріккен тотықсыздануы жүріп жатса, онда



Егер үрдіске бағытталған токты  $I$ , цинкті алу үрдісіне бағытталған токтың үлесін  $I_{\text{Zn}}$ , ал сутегі үшін  $I_{\text{H}_2}$  деп белгілесек, онда:

$$I = I_{Zn} + I_{H_2} \quad (52)$$

Ал токтық шығым

$$\eta_{Zn} = \frac{I_{Zn}}{I} \quad (53)$$

$$\eta_{H_2} = \frac{I_{H_2}}{I} \quad (54)$$

$$\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{H_2}} = \frac{I_{Zn}}{I_{H_2}} \quad (55)$$

Осы көрсеткіштері бойынша жеке поляризациялық қисықтар құрастырылады.

## 6.2 Жұмыстың орындалу әдістемелігі

Жұмыс екі бөлімнен құралған. Алғашқыда күмістіхлор электрод сәйкестігінің көмегімен компенсациялық әдіс арқылы қосынды үрдіс үшін  $\varphi_{ik}$  тәуелділікті анықтайды.

Осы түзуді құрастыру үшін өлшемдерді тез жазып алып отырады. Одан кейін тұрақты потенциалдағы токтық шығымды анықтау үшін тәжірибелер жүргізіледі. Осындай тәжірибелерді 5-6 рет жасау керек.

13-суретте біріккен тотықсыздану үрдісі үшін қолданылатын қондырғының сұлбасы көрсетілген.

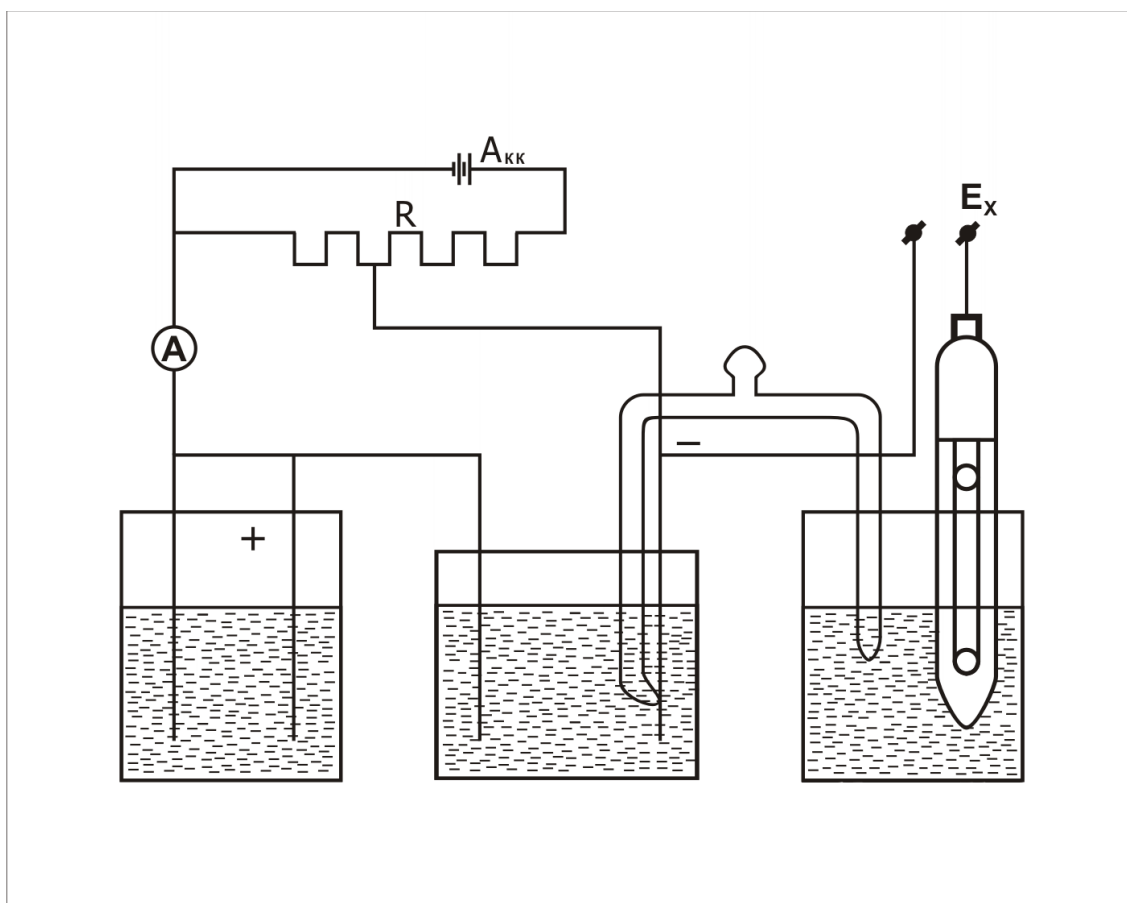
Поляризациялық қисықтарды потенциометр көмегімен шешіп отырады.

Металдың токтық шығымын салмақтық әдісімен анықтайды.

Электролиздегішке оқытушымен берілген электролиті құйылады. Электролитке берілген электродтарды тиейді және сәйкестік электрод көмегімен токқа қосылған катодтың потенциалын өлшейді.

Тізбекке қосылған кулонометр көмегімен электролизер арқылы өткізілген электр тогын анықтайды. Жұмыстың қорытындысы бойынша  $i$ - $\varphi$  және  $\Delta\varphi$ - $I$ гі координаттарында қосынды және парциалды поляризациялық қисықтарды құрастырады.

Токтың тығыздығынан токтық шығымының тәуелділігі құрастырылады. «а» және «в» коэффициенттерінің мәндері Тафель теңдеуінде орналасқан. Катодтағы металдың тотықсыздану үрдісінің механизмі туралы қорытынды жасалынады. Барлық мәндерді кестеге енгізіп, оларды сызба түрінде көрсетеді.



13 сурет – Біріккен тотықсыздану үрдісін қолдану үшін арналған қондырғының сұлбасы

### Жұмыстың орындалуын білу үшін қажетті сұрақтар

- 1 Бірдей салмақты потенциал туралы түсінік.
- 2 Электролиздегі электродтардың поляризациясы.
- 3 Тым кернеулену.
- 4 Тотықсыздану потенциалдарын өлшеу.
- 5 Электрохимиялық және диффузионды кинетика.
- 6 Иондардың біріккен тотықсыздануы.

## 7 Зертханалық жұмыс. Балқыған орталарда әртүрлі металдардың электрондық потенциалдарын анықтау

### 7.1 Теориялық негіздері

Металды оның тұз ертіндісіне батырған кезде, кристалды тор ішіндегі металл иондарына еріткіш иондары әсер етеді. Сулы ертінділерде судың полярлық молекулалары, бетіндегі металл катиондарының жанына бағыттталып, иондардың ертіндіге өтуіне көмектеседі.

Ертіндіге өткен кезде металл катионы металл бетінің теріс зарядталуына әсерін тигізеді, ал сыртқы бетіндегі ион оң зарядталған қабатын түзеді. Соның нәтижесінде металл тотығады және металдың сыртқы қабаты мен электролиттің қабаты қос электр қабатын құрайды (оң зарядталған және теріс зарядталған).

Катион ертіндіге көшкен кезде, ерітінді көлеміне араласа алмайды, себебі электрстатикалық күштің байланыстығынан металл бетінде шектік теріс зарядталған шектік металл торымен тоқтатылады.

Әрине, металл иондарының ертіндіге өтуі, ертіндінің табиғатына, құрамына, температурасына және т.с.с. қасиеттеріне тәуелді.

Басқа жағынан қарағанда ертіндіге өткен металл иондары, электрод бетіне қайта оралуға ұмтылады. Тотықсыздану реакциясы жүреді



Тура және кері реакциялар, белгілі шарттарда, динамикалық тепе-теңдікте орнатылады



Осыдан тура және кері реакциялардың жылдамдықтары тең деуге болады. Тепе-теңдік орналған соң, электрод пен электролит шекарасындағы потенциал тепе-теңдікте болады.

Осыған ұқсас жағдайда металл балқымалық тұздың шекарасында болады, егер балқымалы тұзда осы металдың иондары болса. Сонымен бірге тепе-теңдік орналған кезде тепе-теңдік потенциалын өзгертуге болады.

Температураның жоғарлауына байланысты, жоғары ток алмасулары байқалады, осының салдарынан тепе-теңдіктің тез

өтуін көре аламыз. Егер балқымалы тұз бен металл арасында жалпы ион болса, онда тепе-тендік потенциалы болмайды. Осы жағдайда элетродты потенциалды өлшейміз. Сулы ертіндегідей ЭҚК балқыма ортасында компенсациялық сұлбамен өлшенеді.

Осы жағдайдың өз ерекшеліктері бар. Балқымалы ортада ЭҚК-ін өлшеген кезде, элетролитпен әрекеттесуін кеміту үшін, екі элетродын капсулалайды, жеке түтіктерге орналастырады да, электрлік байланысты кішкентай тесіктер арқылы іске асырады.

Қажетті температурасына жету үшін гальваникалық элементтерді қыздырғыш пешке тиеді. Жеке элетродтардың потенциалын өлшеу үшін, салыстырмалы элетродтарын қолданады.

Балқымалық тұздың ортақ элетродының болмауы белгілі. Өлшеу кезінде пайдаланған гальваникалық элементке байланысты хлорлы, хлорлықүмісті және тағы басқа салыстырмалық элетродтарының тәуелділік жағдайын пайдаланады. Элетрод потенциалы балқыма құрамы мен температураға тәуелді.

Алынған элетродтық потенциалының шамасы салыстырмалық элетродтан алынады және есеп беруде көрсетілуі қажет. Осы жұмыста салыстырмалық элетрод ретінде хлорлықүмісті элетрод пайдаланады.

Күміс сым эквимолекулярлық қоспаның балқымасына ( $\text{NaCl}$  –  $\text{KCl}$  құрамында 5 %  $\text{AgCl}$  бар) тиеледі. Бұл элетрод капсуланған ыдысқа тиелген.

## **7.2 Жұмыстың мазмұны**

Берілген балқымадағы металл потенциалын өлшеу.

## **7.3 Жұмыстың орындалу әдістемесі**

Жұмыс электр пештің жүйеге қосылуымен басталады. Оқушының тапсырсымен, элетрод пен элетролит металдары дайындалады. Капсулаланған ыдысқа металл мен элетролит орналастырылады, ал екіншісіне салыстырмалы элетрод орналастырады. Осы екі ыдысты, оқушының берілген элетролиті бар, ыдысқа орналастырады. Металл элетродына айырылған қаптадағы ток өткізгіші өткізіледі (молибден сым).

Балқыған соң барлық элетродтар тығынға бірлеседі. Жүйені қажетті температураға дейін жеткізеді. Гальваникалық элемент Р-307 потенциаломертге қосылады. Элетрод потенциалы, температураның 4-5 мәндерінде өлшенеді. Деректер кесте мен сызбаға енгізіледі. Потенциалдың температурадан тәуелділік теңдеуі беріледі.

### **Жұмысты орындау үшін білуге тиісті сұрақтар**

- 1 Электродтық потенциал туралы ұғым.
- 2 Балқыған орталардағы салыстырмалық электродтар.
- 3 Балқыған орталардағы гальваникалық тізбектердің түрлері.
- 4 ЭҚК және балқыған орталардағы электродтық потенциалдарын өлшеу.

## Әдебиеттер

- 1 Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М. : Высшая школа, 1984. – 519 с.
- 2 Баймаков Ю. В. Электролиз расплавленных солей / Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. – М. : Metallургия, 1966. – 560 с.
- 3 Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. – М. : Metallургия, 1972. – 350 с.
- 4 Левин А. И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / Левин А. И., Помосов А. В. – М. : Metallургия, 1966. – 204 с.
- 5 Москвитин В. И. Теория электрометаллургических процессов: лаб. практикум. – 2-е изд. – М. : МИСиС, 2004. – 41 с.
- 6 Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. – Л. : Химия, 1974. – 568 с.
- 7 Хейфец В. Л. Практикум по теоретической электрохимии / Хейфец В. Л., Авдеев Д. К., Рейшахрит Л. С. – М. : Metallургия, 1954. – 132 с.
- 8 Флеров В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии. – М. : Высшая школа, 1976. – 309 с.

## Қосымша А (негізгі)

Қабылданған белгілер.

НЭ – нормалды элемент;

ЭҚҚ – электрқозғалғыш қуаты;

$\phi$  – потенциал;

кул – кулонометр;

Э – электролиздегіш;

ПР – айырып-қосқыш;

$\Gamma_x$  – гальваникалық элемент, оның ЭҚҚ-сын анықтайды;

$\Gamma$  – гальванометр;

ПС – аралық стақан;

ХС – күмістіхлор жартылай элемент;

R - кедергі;

g – электрохимиялық эквивалент;

K – кілт;

A – амперметр;

V – вольтметр;

mA – миллиамперметр;

G – нөлгальванометр.



## Мазмұны

Кіріспе.....	3
1 Зертханалық жұмыс. Су ерітінділері электролизі кезіндегі ауыр металдардың тоқтық және энергиялық шығымын анықтау.....	4
2 Зертханалық жұмыс. Өтеу (компенсация) әдісі бойынша гальврникалық элементтің электр қозғаушы күшін өлшеу.....	9
3 Зертханалық жұмыс. Ауыр металдар тұздарының сулы ерітіндісінің ыдырау кернеуін өлшеу.....	14
4 Зертханалық жұмыс. Металдың катодты тотықсыздануының кинетикасын зерттеу.....	19
5 Зертханалық жұмыс. Мысты электролитті тазарту.....	26
6 Зертханалық жұмыс. Металл және сутегі иондарының біріккен тотықсыздануының кинетикасын оқып үйрену.....	32
7 Зертханалық жұмыс. Балқыған орталарда әртүрлі металдардың электрондық потенциалдарын анықтау.....	35
Әдебиеттер.....	38
Қосымша	
А.....	39

**БЕКІТЕМІН**

С. Торайғыров

атындағы

ПМУ-дың ОІЖ проректоры  
\_\_\_\_\_ Н.Э.

Пфейфер

(қолы)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_ж.

Құрастырушылар: аға оқытушы Каршигина З.Б.,  
аға оқытушы Байділдаева Г.Б.

Металлургия кафедрасы

Кафедра \_\_\_\_\_ отырысында \_\_\_\_\_ қарастырылған  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_ж., №\_\_ хаттама  
Кафедра меңгерушісі \_\_\_\_\_ М.М. Сүйіндіков  
(қолы)

Металлургия, машина жасау және көлік  
факультетінің оқу-әдістемелік кеңесі қолдаған  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 200\_ж. №\_\_ хаттама

ОӘК төрағасы \_\_\_\_\_ Ж.Е. Ахметов  
(қолы)

**КЕЛІСІЛДІ**

ММЖК факультетінің деканы \_\_\_\_\_Т.Т.Тоқтағанов  
«\_\_» \_\_\_\_\_200\_ж.

(қолы)

СМ бөлімінің  
нормобақылаушысы \_\_\_\_\_  
«\_\_» \_\_\_\_\_200\_ж.

Г.С.

Баяхметова

(қолы)

**ҚҰПТАДЫ ОҰЖЖӘҚ**

ОҰЖЖӘҚ бастығы \_\_\_\_\_  
«\_\_» \_\_\_\_\_200\_ж.

Л.Т.

Головерина

(қолы)