



* Электролиз кезіндегі химиялық процестер

Дайындаған: Құдайбергенов Азамат

Электролиз (электро... және грек. lysis – еру, ыдырау) – еріген немесе балқыған электролитке батырылған электродтарда электр тогы әсерінен жүретін химиялық реакция. Электролиттер арқылы өткен электр тогы химиялық энергияға айналады.

Электролиз электролитпен толтырылған ыдысқа екі электрод орналастырып, оларды тұрақты ток көзінің полюстеріне жалғастыру нәтижесінде өтеді. Электролиз аппараттарын электролизерлер, электролиттік ванналар деп атайды. Электролизерлер корпусы болат, керамика, пластмасса, шыныдан жасалады. Коррозия мен жоғары температурадан сақтау үшін корпусының ішкі беті гуммирланады, пластмасса, отқа төзімді кірпіш немесе коррозияға берік материалмен қапталады. Катодтар дайындау үшін болат, түсті металдар (сынап, қорғасын, платина, т.б.), металдар қорытпасы, көмір немесе графит қолданылады. Анодтар еритін және ерімейтін болады. Еритін анодтар жоғарыда аталған түсті металдан, көміртекті болаттан, кейбір қорытпалардан, ерімейтін анодтар платина, графит немесе көмір, никель және қорғасын, марганец қос тотығы, магнетиттен жасалады. Ерімейтін анод Электролиз кезінде бүлінбейді. Электр өрісінің әсерінен электролиттердегі зарядталған бөлшектердің – иондардың ретсіз қозғалысы белгілі бір бағытқа келеді: катиондар катодта, аниондар анодта зарядсызданады, яғни катиондар катодтан жетіспейтін электрондарын қосып алып тотықсызданады, аниондар анодқа артық электрондарын беріп тотығады. Балқыған натрий хлоридін NaCl электролиздегенде электролитте катион Na^+ және анион Cl^- болатындықтан, Na^+ катодтан жетпейтін электронын қосып алып, яғни тотықсызданып, натрий металл күйінде бөлінеді. Cl^- иондары анодқа артық электрондарын беріп, яғни тотығып газ түрінде Cl_2 бөлінеді. Бұл мысалда анод хлор әсерінен бүлінбейтін төзімді материалдардан (платина, графит) дайындалады. Натрий хлоридінің (NaCl) судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта бөлінген металл сумен әрекеттесіп сутек және сілті $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$, анодта бөлінетін хлор сумен әрекеттесіп тұз қышқылы мен хлорлылау қышқылын $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$ түзеді. Су ерітіндісінде электролиттің диссоциалануынан түзіін иондардан басқа, судың диссоциациялануынан сутек катионы мен гидроксил анионы болады, сондықтан катодта зарядсыздана алатын металл иондары және сутек катиондары болады. Қандай ионның зарядсыздануы олардың активтік қатардағы орнына, иондар концентрациясы мен электрод материалына байланысты. Оңай зарядсызданатын металдар активтік қатардың соңында, қиын зарядсызданатын металдар активтік қатардың бас жағында орналасқан. Электролиз процесі нәтижесінде бөлінетін заттың мөлшері сол заттың табиғаты мен электролиттен өткен ток мөлшеріне байланысты. Электролиз процесі лабораторияда, ғылыми-зерттеу жұмыстарында, өндірісте кеңінен қолданылады. Өндірістерде электролиз арқылы көптеген металдар, сілтілер, хлор, сутек, оттегі, ауыр су, көптеген органик. заттар, тағы басқалары алынады. Электролиз техникада бедерлі заттардың көшірмесін металл бетіне түсіру, металл жалату, металдарды электролиттік тазалау, тағы басқалары қолданылады. Тез және өте жоғары дәлдікпен анықтайтын аналитикалық әдістер де электролиз процесіне негізделген.

Электролиз кезіндегі процестер

- Электрондар иондармен бірінші жақты өткізгіштер екінші жақты өткізгіштермен шектесетін электр тізбегі бар жерлерде өзара әсерлеседі. Сол арқылы электрохимиялық процестер жүреді.
- Бұл жүйе энергияның химиялық көзі деп аталады, егер бұл процесстер өзімен жүреді .
- Егер олардың жүруі электр энергиясының қосылуымен шартталатын болса, онда электролиз жүреді.
- Электролиз кезінде электродтарда жүретін электрохимиялық процестер ең алдымен электрохимиялық жүйелерге сәйкес болатын электродтық потенциалдар қатынасына тәуелді болады.
- Бірнеше мүмкін болатын процестерден минимальды энергия шығыны болатыны жүреді.
- Бұл катодта ең көп электродты потенциалы болатын электрохимиялық жүйелердің тотықсызданған формаларының тотықтануы жүреді, ал анодта ең аз электродты потенциалы болатын жүйелердің тотықтанған формалары тотықсызданады.

Сулы ерітінділердің оттексіз қышқылдары және олардың тұздарының анодтағы электролизі кезінде аниондар разрядталады. Көбінесе, HI, HBr, HCl ерітінділері және олардың тұздарының электролизі кезінде анодта сәйкес галоген бөлінеді. HCl және оның тұздарының кезінде хлордың бөлінуі жүйелердің орналасуын кері тұжырымдайды $2\text{Cl}^- = 2\text{Cl} + 2\text{e}^-$ ($\varphi = 1,359\text{В}$) және $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ($\varphi = 1,228\text{В}$) стандартты электродты потенциалдар қатарында. Бұл аномалия аса маңызды екі электроды процесстердің біреуінің кернеуінің тым жоғары болып кетуіне байланысты- анодтың материалы оттегі бөліну процессіне тежеулі әсер етеді. Ал активті анод жағдайында бәсекелесетін тотқсыздану процесстердің саны үшке дейін өседі: судың оттегі бөлінуімен электрохимиялық тотықсыздануы, анионның разрядталуы (яғни оның тотықсыздануы) және анод металының электрохимиялық тотықсыздануы (металдың анодтық еруі деп те атайды). Бұл мүмкін болатын процесстерден тек энергетикасы жағынан ең пайдалысы ғана жүреді. Егер анод металы стандарттық потенциалдар қатарында басқа екі электрохимиялық жүйелерден ертерек орналасқан болса, металдың анодтық еруі байқалады. Кері жағдайда оттегінің бөлінуі немесе анионның разрядталуы жүреді. Сулы ерітінділердің электролизінің бірнеше типтік жағдайларын қарастырайық. CuCl_2 ерітіндісінің инертті анодпен электролизі. Қола керну қатарында сутектен кейін орналасқан; сондықтан катодта Cu^{2+} иондарының разрядталуы және металдық қоланың бөлінуі жүреді. Анодта хлорид-иондар разрядталады. Қола хлориді (II) ерітіндісінің электролиздік сұлбасы.

CuCl_2 Катод $\leftarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow$ Анод $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ $2\text{Cl}^- = 2\text{Cl} + 2\text{e}^-$ $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$

Егер $MgCl_2$ балқымасы арқылы ток өткізетін болсақ, магний катиондары теріс ішкі тізбек арқылы келетін электрондармен өзара әсер ететін электродтарға қарай тартылады. $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ Ал хлор аниондары электр тогының әсерінен оң электродқа қарай тартыла бастайды, артық электрондарды бере отырып және тотықсызданады.

$2Cl^- = 2Cl + 2e^-$ Келесі процесс – хлор атомдарының молекулаларына өзара байлануы жүреді. $2Cl = Cl_2$ Енді балқыманың электролиз кезіндегі тотығу-тотықсыздану реакциясының электродта жүретін процестер теңдіктерін қоса алғанда жалпы теңдеуін аламыз. $Mg^{2+} + 2Cl^- = Mg + Cl_2$ Электролит иондарынынан басқа кез келген сулы ерітіндіде судың диссоциация өнімдері болатын иондар болады – H^+ және OH^- . Судың молекулалары да берілген шарттарда электрохимиялық тотығу-тотықсыздануға ұшырайды. Электролит катиондары сутегі катиондары сияқты катодта разрядталады. Және аналогия бойынша, анодта электролит аниондарының және гидроксид иондарының разрядтары жүреді. Сулы ерітінділердің электролизі кезінде катодты процестерді қарастыра отырып сутегі иондарының тотығу процессіндегі потенциал мөлшерін ескеру қажет. Бұл потенциал сутегі иондарының концентрациясына тәуелді болады және бейтарап ерітінділер жағдайында ($pH=7$) мына мәнге ие болады: $\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41V$. Бейтарап ерітіндіде катодтан металдың электролиті кезінде және $-0,41V$ ке қарағандағы электродты потенциалы оң болатын металл бөлінеді. Ал электролит жағдайында, потенциалы $-0,41V$ ке қарағанда теріс потенциал болатын металдар тотықтанбайды, сутегінің бөлінуі жүреді. Ал егер металл потенциалы $-0,41V$ көрсеткішіне жақын болса (орта қатардың металдары – Zn, Cr, Fe, Ni), электролиз шарттарына және ерітінді концентрациясына байланысты металдың тотығуымен қатар сутегінің бөлінуі мүмкін; металл мен сутегінің бірқатар бөлінуі көп кездеседі. Сутегінің қышқыл ерітінділерінен электрохимиялық бөлінуі сутегі иондарының разрядталыну нәтижесінде пайда болады. Бейтарап немесе сілітілі орталар жағдайында ол судың электрохимиялық тотығуының нәтижесі болып келеді: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ Сонымен, сулы ерітінділердің электролизі кезінде катодты процестердің мінезі ең алдымен кернеу қатарындағы сәйкес металдың орналасуымен анықталады. көп жағдайда ерітіндінің pH , металл иондарының концентрациясы және электролиздің басқа шарттары маңызды болады. Анодты процестерді қарастырған кезде анодтың материалы электролиз кезінде тотығу мүмкіншілігін ескеру қажет. Осыған байланысты инерттік анодпен электролиз және активті анодпен электролиз деп ажыратады. Активті анод деп, материалы электролиз кезінде тотыға алатын анодты айтады. Инертті анод материалы негізінде көбінесе көмір графитін немесе платинаны қолданады. Инертті анодта сілтілердің сулы ерітінділерінде, құрамында оттегі болатын қышқылдар және оның тұздары, сонымен қатар, фторлысутекті қышқылдар және фторидтердің электролизі кезінде судың оттегі бөлу арқылы электрохимиялық тотықсыздануы жүреді. Ерітіндінің pH на байланысты бұл процесс әртүрлі жүреді және әр түрлі теңдеулермен жазылуы мүмкін. $4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$ Ал қышқыл немесе бейтарап ортада $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ Қарастырылып отырған жағдайларда судың электрохимиялық тотықсыздануы энергетика жағынан ең пайдалы болып келеді. Құрамында оттегі болатын аниондар не тотыға алмайды, не тотығу процессі өте жоғары потенциалдарда өтеді. Мысалы, SO_4^{2-} ионы тотықсыздануының стандартты потенциалы $2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$ $2,010V$ ке тең, су тотықсыздануының стандартты потенциалын біршама арттырады. ($1,228V$).

$\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4$ ерітіндісінің никельді анодпен электролизі. Никельдің стандартты потенциалы (-0,250В) -0,41Вден кішкене артық; сондықтан NiSO_4 бейтарап ерітіндісінің электролизі кезінде катодта негізінен Ni^{2+} иондарының разрядтары және металдың бөлінуі жүреді. Анодта кері бағытта процесс жүреді – металдың тотықсыздануы, никельдің потенциалы судың тотықсыздану потенциалынан әлдеқайда аз. Сол арқылы, берілген жағдайда электролиз анод металының еруі мен оның катода бөлінуіне әкеліп соғады. Никель сульфаты ерітіндісінің электролиз сұлбасы: NiSO_4 Катод $\rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftarrow$ Анод $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ $\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ Бұл процесс никельдің электрохимиялық тазартылуы кезінде қолданылады.

Ашылу тарихы

Электрохимия ғылым ретінде XVIII және XIX ғасырларда шет елдерде қалыптасты. Тек сол кезде шешімі электрохимия теориясын жаңа дәрежеге көтерген болатын проблемалар туындады. 1799ж итальян физигі А.Вольттің «вольттік бағанасының»- адамзат тарихындағы бірінші тоқ көзінің пайда болуы және итальян физиологы Л.Гальванидің тәжірибелері электрохимияның ғылым ретінде дамуына бастапқы түрткі болды. Электрохимия жаңа дамып жатқан ғылым. Тек екі ғасыр бұрын электр тогының тұздардың сулы ерітінділері арқылы өткен кезде жаңа заттар пайда болатын химиялық алмасулар жүретіні анықталды. Тек өткен ғасырдың басында ғана заттардың ерітінділері мен балқымаларында болатын электрохимиялық процестерді зерттеудің ғылымдық бағыты- электрохимия пайда болды. Электролиздің өндірістік қолданылуы XIX ғасырдың 70 жылдарында тұрақта электр тоқты қуатты генераторлардың пайда болуынан кейін ғана мүмкін болды.

Электролиттік процестер

1. металдардың балқымаларының алынуы.
2. гальваникалық қабаттардың алынуы
3. бейорганикалық заттардың алынуы (хлор, сутегі, оттегі, сілтілер және т.б.)
4. органикалық заттардың алынуы
5. металдардың тазартылуы (қола, күміс)
6. металдардың алынуы (магний, цинк, литий, натрий, калий, алюминий)
7. металдар беттерінің өңделуі.
8. электрофорез көмегімен пленкалардың жабылуы.
9. электродиализ және судың тұзсыздандыруы.

Электролиздің мақсатты қолданылуы: оның көмегімен таза элементтің массалық үлесі жүз процентке ұмтылатын металдарды алуға болады. Ал натрий, никель, таза сутегі және басқалар тек осы метод арқылы алынады. Сондай-ақ медь мен алюминийді көп жағдайда осы әдіс арқылы алады. Электролиз зергерлік бұйымдарға алтын немесе күміс пленкасымен жабу үшін қолданылады. Осындай әдіспен бұл металдарды коррозиядан қорғайды. Бүгінгі таңда электрохимиялық процестердің зерттелуі, оларға әсер ететін факторларды анықтау, электролиз процессінің өндірістік шараларда қолданудың жаңа түрлерінің анықталуы жүргізіліп жүр. Көптеген факторлар әлі де түсінікіз. Ең басты тапсырма болып, электролиз әдісін одан әрі дамыту, өнімділік пайдалы, ал электроэнергия шығындары минимальды болуы. Сонымен қатар электролиз өнімінің саны мен сапасына әсер ететін түрлі факторларды ескеру қажет (электродтардың материалы, ток тыңыздығы, ток күші, электролит температурасы).

*** НАЗАРЛАРЫҢЫЗҒА
РАХМЕТ**