# Л.К. Кудреева

«Бейорганикалық заттардың электрохимиялық технологиясы» курсы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға нұсқаулар құралы

**МАЗМҰНЫ**

Кіріспе.............................................................................................................................................4

Зертханалық жұмысты орындау барысындағы қауіпсіздік ережелері................................................5

1 - жұмыс. Су электролизі..................................................................................................................6

 2 - жұмыс. Электролиз бойынша тәжірибе...........................................................................................10

 3-жұмыс. Қорғасын аккумляторы...........................................................................................................14

 4 - жұмыс Күкірт қышқылының тұзының ерітіндісінен мырыштың электролиздік тұнуы......................................................................................................................................................................19

 5-жұмыс. Мысты электрохимиялық рафинирлеу......................................................................................26

 6 - жұмыс. Марганецті диоксидті электрохимиялық жолмен алу.......................................................30

Әдебиеттер..………………………………………………………………………..........………..….33

**Кіріспе**

Электрхимияның дамуы, ғылымның дамуы секілді басқа да ғылымдардың тығыз байланысы қатысында және түрлі асапаптардың жасалынуымен бірге дамуда. Мысалы, электромагниттік құбылыс физикасының пайда болуы, электрохимияның арқасында жасалынған біріншілік химиялық тоқ көздерінің жасалуынан кейін мүмкін болды. Басқа жағынан алып қарасақ екіншілік химиялық тоқ көздерінен (аккумуляторлар) электр тоғын алу үшін электрохимияны пайдалану заманауи жанармай элементтерін және металдарды электротұндыру арқылы беттерді модифицирлеу әдісі және балқымалардың заманауи нанотехнологиясы – қолданбалы электрохимияның даму жолы болып табылады. Әр түрлі бағыттағы технологияларда электрохимия әрдайым кеңейіп отырады, әсіресе қазіргі таңда.

Қолданбалы электрохимия бойынша практикалық жұмыстарды орындауға арналған құралдың басты мақсаты университетіміздің химия факультетінің аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасында мамандандырылған студенттерді электрохимияның практика жүзінде қолданылатын негізгі бағыттарымен таныстыру, бірақ студенттер бұл курсты өткенде мүмкіндігінше электрохимияның теориялық негіздерін оқығаннан кейін өткен дұрыс.

Зертханалық жұмыстарды орындауға арналған бұл нұсқау құралы әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-де көп жылдар бойы білім беру нәтижесінде жиналған тәжірибенің негізінде құрастырылған. Бұл жинақтың ішіндегі жұмыстарды таңдау барысында автор бір сабаққа берілген уақытта студент нақты электрохимиялық үрдістерімен немесе құбылыстарымен танысады және жалпы қабылданған әдістерді меңгереді, сонымен қатар жұмыс барысында қолданылатын құрылғылармен танысуға және алынған нәтижелерді өңдеуді үйренеді. Оқытушы оқу уақытының ұзақтығына байланысты және жұмысты ғылыми жағынан қарастырғысы келген жағдайда қалауынша электролиттер құрамын, электролиз уақытын және өлшеу санын өзгерте алады.

**Зертханалық жұмысты орындау барысындағы қауіпсіздік ережелері**

Қолданбалы электрохимия зертханасында денсаулыққа зиянды заттармен жұмыс жасалынады. Бұл заттарға қышқыл және сілті, азот оксиді, хром, никель, кадмий т.б жатады. Зертханада орташа жағдайда жұмыс жасау үшін зиянды химиялық заттардың ауадағы мөлшері қалыпты жағдайдан асып кетпеуі қажет. Жұмыс жасауға қалыпты жағдай жасау үшін біріншіден ауа алмастырғыш тартпа шкафы болуы керек және газ, бу шығаратын заттармен жұмыстар тартпа шкафта жасалынуы тиіс.

Сонымен қатар сулы ерітінділер мен балқымалардың электролизі кезінде электр тоғы соғу қаупі бар. Тоқ адамның денесі арқылы өтіп әртүрлі электрлік жарақат тудыруы мүмкін. Оларға электрлік күйік, электрлік соққы және қанның электрлік ыдырауы т.б жатады. Айнымалы және тұрақты тоқ адам ағзасына әр түрлі әсер етуі мүмкін. Электр тоқ соғуының ауыртпашылығына тоқтың әсер ету күші мен жиілігі, оның жалғасу уақыт әсері және өту жолы сонымен қатар адам ағзасының жеке ерекшеліктеріне байланысты

Өнеркәсіптік жиілігі 1мА айнымалы тоқ адам ағзасына физиологиялық өзгерістер туғызады, бұл мәлімет тұрақты тоқтың 5 мА - не тең. Өнеркәсіптік жиілігі 15мА-лік айнымалы тоқта адам өз бетімен тоқ көзінен ажыра алмайтын қауіпке ұшырайды. Ал 50мА тоқ ауыр жарақаттар туғысса 100 мА – де 1-2 секунтта өлім қауіпін тудырады. Тұрақты тоқ үшін 20 -25 мА қауіпті болып саналады. Зертханалық жұмыстарды орындау барысында студенттер жеке бас гигиена, техникалық қауіпсіздік және өртке қарсы күзет ережелерін сақтау керек. Зертханалық жұмыстарды бастамас бұрын студенттер мұғалімнен тиісті типтік нұсқауларды алу қажет. Жұмыс бастамас бұрын тартпа шкафты қосып, зертхана ауасын алмастырып отыру керек. Әр студент жұмыс барысында халат киіп және түймесін түгел түймелеуі керек. Жұмыс орнында жасалынатын жұмысқа керексіз химиялық реактивтермен ерітінділері бар құралдар және химиялық ыдыстардан босату қажет. Жұмыс орнында артық заттар болмау керек (папкалар, сумкалар, бас киім, кітаптар т.б). Зертханалық үстелдің арасы бос болуы қажет. Зертханада тиім салынады: азық-түлік өнімдерін сақтау, тамақтану, зертханалық ыдысты тамақтануға қолдануға, темекі шегуге т.б.

*Электролиттермен, тұздармен, металдармен жұмыс жасау қауіпсіздік ережелері*

Металдарды қаптау, майсыздандыру және т.б операцияларға қолданатын ерітінділердің көбісінде қышқылдар мен сілтілер кездеседі. Олармен жұмыс барсында қауіпсіздік ережелерін сақтау керек. Химиялық және электрохимиялық майсыздандыру ерітінділері 60 – 900 С температурада жұмыс жасалынады, үрдіс барысында сутегі, оттегі және сілтінің буы шашырауы мүмкін. Сілті теріге тигенде күйдіреді. Ең қауіптісі сілті ерітіндінің көзге тиюі. Сілтіні қыздырғанда және электролиз үрдісі кезінде сілті ерітіндісінің буы, газ тектес сутегі мен оттегі сілекейлі қабықшаны қышытып, жөтел шақырады. Химиялық және электрохимиялық майсыздандыру операциясын тартпа шкафта жасау керек және жұмыс барысында қолға резиналы қолғап кию керек. Сілті ерітіндісінің көзге, тыныс алу жолдарына шашырап және буының тиіп кетпесі үшін майсыздандыруға арналған ерітіндісі бар құрылғыға төмен еңкейіп қарамау керек. Вендік (Са (95%), Mg, Fe оксидтері) әкпен майсыздандыру үрдісінде міндетті түрде резиналық қолғаппен жұмыс жасау керек.

Дәл сондай қауіпсіздіктерді сілті ерітінділерін көп қолданатын қалайыландыру, мырыштау, химиялық оксидтеу және түсті металдарды анодтық тотықтыру кезінде сақтау керек. Түсті және қара металдарды қышқылмен өңдеу кезінде сутегі, азот оксиді, қышқыл буы шашырауы мүмкін (тұз, күкірт және азот қышқылы).

**Зертханалық жұмыс № 1**

**Су электролизі**

**Жұмыстың мақсаты**: Су электролизі арқылы сутегі мен оттегін алу

**Аспаптар мен материалдар**: тоқ көзі, амперметр, вольтметр, электролизер, NaOH 20% ерітіндісі.

**Электролиз** деп ерітінділер мен электролит балқымаларынан тұрақты тоқ көзін жүргізу арқылы өтетін химиялық процестердің жиынтығын айтамыз. Электролиз кезінде химиялық реакция (тотығу- тотықсыздану реакциясы) электр тоғының энергиясы арқылы жүреді.

 Тоқ көзіне қосу сипаттамасы бойынша электролизерлерды монополярлы және биполярлы деп бөледі (сурет 1 а және б.). Монополярлы электролизерлер электродтардың полярлығы бірдей бір электролиздік ұяшықтан, бірнеше элементтен тұрады және тоқ тізбегіне параллель жалғанады. Биполярлы электролизерлер көптеген ұяшықтан (100-160 дейін) тұрады, тоқ көзіне тізбектеп жалғанады. Бір жағы катодпен (тоқ қосылатын) қарама-қарсы жағы анодпен (тоқ электролитке өтетін) жұмыс жасайтын электродты биполярлы электрод деп атаймыз. Монополярлы электролизер жоғары тоқ пен төмен кернеуге есептелген, ал биполярлы жоғары кернеу мен төмен токқа есептелген. Қазіргі заманғы электролизерлердің мүмкін болатын тоқ жүктемелері: монополярлы 400-500 кА, биполярлы - 1600 кА.



Сурет 1 а және б. Сыртқы тоқ көзіне қосатын сызбанұсқасы, монополярлы (*а*) және биполярлы (*б*) электролизер.

Қазіргі заманға сай су электролизіне арналған барлық электролизерлар биполярлы электродтармен жасалынады және бір - бірімен тізбектеп жалғанған электролиздік ұяшықтардан тұрады. Су электролизіне арналған биполярлы электродтар болаттан жасалынады.

Электролиздік ұяшықтар кеңістігінде анод және катод диофрагмамен бөлінген. Ол газдың толығуымен, сол секілді газ толтырылған электролитті қарама – қарсы электродқа енуін қамсыздандырады. Диафрагма электрлік кедергісі аз, электролитпен жақсы ылғалдануы керек және сілтілік электролитте 1000С температурада берік болуы талап етіледі.

Электролизге арналған ұяшық электролизер деп аталады. Ол электролитке батырылған екі электродтан тұрады. Сыртқы тоқ көзінің теріс полюсіне қосылған электродты катод деп атаймыз. Катодта тотықсыздану реакциясы жүреді. Оң полюсті сыртқы тоқ көзіне қосылған электродты анод деп атаймыз. Анодта тотығу реакциясы жүреді.

Сутегі келесі өндірістерде қолданылады: аммиак синтезінде (жалпы сутегі өндірісінің 37% жуығы), метанол синтезі мен гидирлеу үрдісінде, мұнай өңдеуде, металлургияда (7%) синтетика өндірісінде, көмірді гидрлеуде (7%), пісіру өндірісінде, электр станцияларында сутегі жоғары жылу өткізгіш ретінде үлкен қуатты генераторларды суыту үшін қолданады.

Оттегінің үлкен көлемі мелаллургияда бессемеров және домен процестерінде үрлеу үшін қолданылады. Машина құрылысында металдарды кесу және пісіруде қолданылады. Оттегінің бір бөлігі химиялық өндірісте қолданылады (азот, күкірт қышқыл өндірісінде және т.б). Таза оттегі дем алу көзі ретінде қажет. Мысалы медицинада.

Сутек пен оттек электролиз арқылы келесі теңдеу бойынша алынады:

H2O = H2 +1/2 O2

Катодта – сутегі ал анодта оттегі бөлінеді (Сурет 2). Сутегінің сілті мен қышқыл электролиттен бөліну механизімі әр түрлі. Қышқыл электролитте – гидроксони (H3O+) ионының разряды түзіледі, сілті электролитте – электрондар су молекуласына қосылады. Екі жағдайда да бірінші электрохимиялық үрдіс электродтың беткі қабатына адсорбирленген атомарлы сутектің бөлінуімен жүреді:

H2O+ + е- = Н + H2O (қышқыл электролитінен)

H2O + е- = Н + OH (сілті электролитінен)

 

Сурет 2 Сулы-сілтілі ұяшықты электролизердың сызбанұсқасы

Катод процесінің келесі сатысында сутек атомынан малекулалық формаға ауысады.

Электрод материалы мен электролиздік процестің құрамына байланысты келесі қатармен жүреді:

1. Молекулаға адсорбирленген атомның металл электродына каталитикалық әсер етуінің рекомбинациясы. Бұл үрдісте катодтың беткі қабатына адсорбирленген сутектің екі атомынан молекула түзуімен жүреді: 2Н = Н2
2. Электрохимиялық десорбция. Сутегі иондары (немесе су молекуласы) электродта адсорбцияланған сутегі атомдарының бетінде разрядталып, молекула түрінде бөлінеді.

Оттегінің сілті және қышқыл электролиттерден бөлінуі әртүрлі. Қышқыл электролитте электронның су молекуласынан электродқа ауысуы жүрсе, сілтілікте – гидроксил ионының разряды. Екі жағдайда да бірінші электрохимиялық үрдістерде анодта аралық қосылыстар түзіледі. Олардың ыдырауынан молекулалы оттегі түзіледі. Жалпы анодтағы аралық қосылыстарды ескермегенде келесі теңдеуді жазуға болады:

H2O - 4е- = О2 + 4H+ (қышқыл электролитінен)

4OH- - 4е- = О2 + 2H2O (сілті электролитінен)

Газдардың электролитте ерігіштігінен электродта келесі қосымша үрдістер жүреді:

Катодта – еріген оттегінің тотықсыздануы

Анодта – еріген сутегінің тотығуы

O 2 + 4е-  + H2O = 4ОH-

H2 - 2е- +2OH- = 2H2O

Су электролиз үрдісі кезінде реакцияға судың өзі жұмсалады және бір бөлігі газбен бірге бу ретінде бөлінеді. Электролизерге үнемі су қамтамасыз етіліп тұрады. Сонымен қатар, электролизерде процеске жұмсалмайтын, коректендіріп тұратын қосымша су болады. Оның құрамындағы қосымшалар электролитте біртіндеп жиналады. Қоспалардың жиналуынан сақтану үшін электролизерларға тазарған су немесе конденсаторды қолданады. Олардың электрлік кедергісі 10-5 Ом•м аз болмауы қажет. Электролиттерді жиналған қосымшалардан үнемі тазалап отырады.

**Жұмыстың мақсаты:** Суды электролиздеп сутегі мен оттегін алу және технологиялық үрдістердің негізгі параметрлерін анықтау.

**Жұмысты орындау әдістемесі**

*Керекті аспаптар мен материалдар:* тоқ көзі, амперметр, вольтметр, электролизер, 20% NaOH.

Суды электролиздейтін аспап U- тәрізді түтікшеден тұрады, оның ішінде екі электрод бекітілген, ал ұш жағында бөлінетін газдың көлемін өлшейтін калибрленген цилиндірлі жабқышы (кран) бар (сурет 3). Әртүрлі электродта бөлінген газдар араласып кетпес үшін түтікше екі бөліктен тұрады.

Жұмыс жасау үшін электрохимиялық тізбекті 4 – суретте көрсетілген сызбанұсқа бойынша жинайды.

Электролизердың жоғарғы сыйымдылығына электролитті құяды. Сонан кейін жабқышты (кранды) жабады да электролизерды «0» деңгейге дейін электролитпен толтырады. Тізбекті жинап, қажетті тоқта қондырғыны құрады. Электролизден кейін газды жою үшін 5 минут қалдырып болған соң «0» деңгейге дейін электролитпен толтырады да кернеуді, тоқты және уақыты белгілеп электролизді жасайды. Электролизден кейін бөлінген газдың көпіршігі жойылғаннан кейін көлемін өлшейді.



Сурет 3 Сутегі мен оттегін алуға арналған электролизер



ИП – тоқ көзі; R – тоқты реттеуге арналған реостат; Э – электролизер;

V – вольтметр; А – амперметр

Сурет 4 – Электролизге арналған электрохимиялық сызбанұсқа

Алынған мәліметтер бойынша төмендегідей есептеулер жүргізеді:

1. Тоқ бойынша шығым (О2, H2)

Электролизердың маңызды сипаттамалары ол – тоқ шығыны. Тоқ шығынын Фарадей заңы арқылы есептейміз.

 ηТБШ = (Vпр./ Vтеор.) • 100%

Vтеор. = kIt/p

 Vпр. – Vпр.- газ өнімінің көлемі [м3]

kэ=M/(nF) [кг/Кл = кг/(Ас)] – электрохимиялық эквивалент;

М [кг/моль] – электродта бөлінген заттың молярлық массасы;

 n – электрохимиялық реакцияға қатысатын электрон саны.

 F = 96485,3 Кл/моль Фарадей тұрақтысы

 I – тоқ күші [А]

 t – уақыт [с]

 р – газ тығыздығы [кг/м3]

1. Ыдырау кернеуінің теориялық мәні:

UT (ET) = ∆G0 / nF, B

∆GT0= ∆HT0 - T∆S0 ∆GT0= nFE0

E0 – потенциалдардың әртүрлі тепе-теңдіктегі температураға тәуелді мәні (1,229В тең 250С – да су сұйық фазада болса)

1. Электролиздегі практикалық ыдырау кернеу

Uпр. = Uтеор.+ ηк + ηа + IRэ + IRд + IRп

ηк, ηа – оттегі пен сутегі бөлінуінің аса кернеулілігі, В

IRэ – диафрагмадағы кернеудің төмендеуі, В

4. 1 моль су ыдырағанда жұмсалатын энергия

W = IUt M/m

M – судың молярлық массасы

m- су электролизі кезіндегі ыдыраған масса

5. Электр энергияға жұмсалатын ПӘК.

(ΔGо /W)∙100% = ПӘК

Дайындалуға арналған сұрақтар:

1. Электролиз дегеніміз не? Фарадей заңдарын тұжырымдаңыз.
2. Тоқ бойынша шығым дегеніміз не? Не себепті электрохимиялық реакцияның жылдамдығы тоқ шамасына пропорционал? Тоқ тығыздығы деген не?
3. Судың ыдырауының теориялық кернеуін есептеңіз.
4. Судың ыдырауының практикалық кернеуін анықтаңыз.
5. Судың ыдырауының пайдалы әсер коэффициентін анықтаңыз.
6. Судың ыдырауының аса кернеулігін анықтаңыз.
7. Судың ыдырауының жылу бөлінуін анықтаңыз.
8. Электролизердағы электролиттің кедергісін анықтаңыз.
9. 1 моль су ыдырағанда жұмсалатын энергияны анықтаңыз.
10. Сутегін электрохимиялық жолмен алғанда электролит ретінде не себепті қаныққан сілті ерітіндісін және темір электродын алатынын түсіндіріңіз.
11. Не себепті электрохимиялық жолмен сутегін алғанда тоқ бойынша шығым 100 % - ға жақын және осы жағдайда қандай қосымша реакциялар жүру мүмкін?

 **Зертханалық жұмыс № 2**

Электролиз бойынша тәжірибе



Рис. 1. Электролизге арналған аспаптың сызбанұсқасы

1 – электролизер; 2 – астынан тіреу;

3 – электродтар; 4 –тоқ төзі

 Сулы ерітінді электролиттерінің электролизін 1-ші суретте көрсетілген құрылғыда жүргізеді. Электролизер (1) төсемеге (2) бекітілген U-тәріздес шыны түткшеден тұрады.

 Элекродтар ретінде резеңке тығынға бекітілген графитті немесе металдық өзек (стержень) алынады. Барлық тәжірибелерде электролизер өзінің барлық көлемінің 2/3 бөлігін толтырады. Электродтарды 12 B –қа дейінгі тұрақты тоқ кернеуін ұстап тұратын түзулеткіш клеммаларына (4) жалғанады. Әрбір тәжірибенің алдында электродтарды түрпі (наждачная бумага) қағазымен тазалап, дистилденген сумен жуып, фильтр қағазымен кептіреді.

 Электролизді жүргізу үшін келесі тәжірибелер ұсынылады:

 1 тәжірибе. *Натрий сульфаты ерітіндісінің электролизі*

Электролизерді натрий сульфаты ерітіндісімен толтырыңыз. Құрылғының екі жақ түбіне көміртек электродтарын түсіріңіз. Катодтық аймаққа 2-3 тамшы фенолфталеин тамызыңыз. Электродтарды тұрақты тоқ көзіне жалғаңыз және тоқты 3-5 мин жіберіңіз. Катод жақтағы ерітінді түсінің өзгерісін белгілеп алыңыз. Электродта қандай өнімдер бөлінеді? Катодтық және анодтық аймақтарда не түзіледі? Натрий сульфаты ерітіндісінің электролизінің сызбанұсқасын құрыңыз.

 2 тәжірибе. *Қалайы (II) хлоридінің сулы ерітіндісінің электролизі*.

 Электролизерғақалайы (II) хлоридінің ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Электродтардың біреуінде металдық қалайының жылтыр кристаллдарының пайда болуын бақылаңыз. Анодтық аймаққа 1-2 мл калий иодидін және крахмал қамырын құйыңыз. Не байқалады? Неге ? Калий иодидін құйғаннан кейінгі анодтық аймақта жүретін электролиз сызбанұсқасын және реакциясын жазыңыз.

 3 тәжірибе*. Калий иодидінің сулы ерітіндісінің электролизі.*

 Электролизерғакалий иодидінің ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, тоқ жіберіңіз. 3-5 мин кейін тоқты өшіріп, электродтарды суырыңыз. . Катодтық аймаққа 2-3 тамшы фенолфталеин тамызыңыз, анодтық аймаққа крахмал қамырын құйыңыз. Не байқалады? Электродтарда қандай заттар бөлінді? Электролиз сызбанұсқасын беріңіз.

 4 тәжірибе. *Хлорсутек қышқылының сулы ерітіндісінің электролизі.*

 Электролизерге молярлық концентрациясы 0,1 моль/л тұз қышқылы ертінідісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, 3 - 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Электродтарда қандай заттар бөлінді? Тәжірибе соңында анодтық аймаққа аз мөлшерде (4-5 мл) калий иодидін және крахмал қамырын құйыңыз. Калий иодидін құйғаннан кейінгі анодтық аймақта қандай өзгерістер байқалды? Неге ? Калий иодидін құйғаннан кейінгі анодтық аймақта жүретін электролиз сызбанұсқасын және реакциясын жазыңыз.

 5 тәжірибе*. Натрий хлориді сулы ерітіндісінің электролизі.*

 Электролизерге NaCl тұзы ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, тоқ жіберіңіз. 3-5 мин кейін тоқты өшіріп, электродтарды суырыңыз. Катодтық аймаққа 2-3 тамшы фенолфталеин тамызыңыз, анодтық аймаққа 2-3 тамшы калий иодидін жене крахмал қамырын құйыңыз. Не байқалады? Катодтық және анодтық аймақтарда не түзіледі? Электролиз сызбанұсқасын беріңіз.

 6 тәжірибе. *Натрий гидроксиді ерітіндісінің электролизі.*

 Электролизерға концентрациясы 0,5 моль/л натрий гидроксиді ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, 3- 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Не байқалады? NaOH сызбанұсқасын жазыңыз.

 7 тәжірибе. *Мыс (II)сульфатының электролизі.*

 а) Электролизерға концентрациясы 1 моль/л натрий гидрооксиді ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, 5- 10 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Катодтық және анодтық аймақта не себепті қызыл түс пайда болды? Қай электродта газ көпіршіктері түзіледі? Тұздың инертті электродтармен электролиздік сызбанұсқасын жазыңыз.

 б) тоқтың өту бағытын өзгертіңіз. Электродтарды ауыстырыңыз: катодты анодқа, ал анодты катодқа ауыстырыңыз. 3- 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Анодта не байқалады? Катодта қандай өзгеріс байқалды? Мыс анодымен мыс сульфаты ерітіндісінің электролизінің сызбанұсқасын құрыңыз.

8 тәжірибе. *Мыс анодымен күкірт қышқылы ерітіндісінің электролизі.*

 Электролизерға концентрациясы 1 моль/л күкірт қышқылы ерітіндісін құйыңыз. Электролизердің бір жағына көміртек электродын салып, оны тоқ көзінің теріс полюсіне жалғаңыз. Электролизердің екінші жағына мыс электродын салып, оны тоқ көзінің (анод ) оң полюсына жалғаңыз. Ерітінді арқылы 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Басында екі электродта да газ бөлінеді. Тоқты ары қарай жібергеннен кейін катодта газ көпіршіктері жоғалып, катодта қызыл түсті қақ пайда бола бастайды. Пайда болған өзгерістердің себебін түсіндіріп, электролиз сызбанұсқасын құрыңыз.

 9 тәжірибе. *Кобальт (II) хлориді ерітіндісінің электролизі.*

 а) Электролизерғакобальт (II) хлоридінің ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, 5-10 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Электродтарда қандай заттар бөлінді? Тәжірибе соңында анодтық аймаққа 3-4 мл-ден калий иодидін және крахмал қамырын құйыңыз. Калий иодидін құйғаннан кейінгі анодтық аймақта қандай өзгерістер байқалды? Неге ? катодта не бөлініп жатыр? Тұздың инертті электродтармен электролизінің сызбанұсқасын жазыңыз.

 б) электродтардың полюсін ауыстырыңыз. 3- 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Электродтарда газ бөлініп жатырма? Катодта және анодта қандай өзгерістер бар? Неге? Тұздың активті анодпен электролизінің сызбанұсқасын жазыңыз.

10 тәжірибе.  *Никель (II)сульфатының электролизі.*

а) Электролизерге NiSO4 тұзы ерітіндісін құйыңыз, электролизерға көміртек электродтарын түсіріп, 5-10 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Электродтарда қандай өзгеріс бар? Қай электродта біртіндеп металдық никель қағы пайда болды? Тоқты өшіріп, екі электрод аймағына да 2-3 тамшыдан метилоранж тамызыңыз. Катодта және анодта ерітінділер қандай түске боялды? Неге ? Тұздың инертті электродтармен электролиз сызбанұсқасын жазыңыз.

б) тоқтың өту бағытын өзгертіңіз. Электродтарды ауыстырыңыз: катодты анодқа, ал анодты катодқа ауыстырыңыз. 3- 5 мин көлемінде тоқ жіберіңіз. Анодта металдық никельмен не байқалады? Катодта қандай өзгеріс байқалды? Никель анодымен никель сульфаты ерітіндісінің электролизінің сызбанұсқасын құрыңыз.

 11 тәжірибе*. Катодта иондардың кезекпен разрядталуы:*

 Электролизерға концентрациясы 1 моль/л 20 мл-ден :

 а) NaCl, CuCl2, ZnCl2 ;

 б) Al(NO3)3 , Pb(NO3)2, KNO3 ;

 в) CuSO4, ZnSO4, MgSO4

ерітіндісін құйыңыз. Көміртек электродтарын қолдана отырып, 3-5 мин тоқ жіберіңіз. Электродтарда қандай заттар бөлінеді? Байқалған құбылыстарды түсіндіріңіз.

**Бақылау сұрақтары мен есептері**

1. Электролиз барысында қандай үдерістер жүреді?
2. Электролиз кезінде катод пен анодта қандай үдерістер жүреді?
3. Катод пен анодтағы иондардың бөлінуі қалай жүреді?
4. Еритін және ерімейтін анодтарда жүретін электролиздің айырмашылықтары қандай?
5. Темір (ІІ) хлоридінің сулы ерітіндісінің электролизі кезінде электродтарда қандай үдерістер жүреді: а) көмір электродтарында; б) темір анодында?
6. Тұздардың сулы ерітіндісінің электролизі арқылы қандай металдарды алуға болады? Бұл әдіс арқылы қандай металдарды алуға болмайды?
7. К, Са, Аl металдарын қандай байланыстарда және шарттарда алуға болады?
8. Неге H3PO4, HNO3, H2SO4 қышқылдарының және NaOH, KOH сілтілерінің ыдырау потенциалдарының мәндері жуықтас (1,67-1,70 В)?
9. Ерітіндіде концентрациялары бірдей тұздардың катиондары бар. Егер кернеу кез-келгенінің бөлінуіне жеткілікті болса, электролиз барысында металдар қандай ретпен бөлінеді?

А) Na+, Sn2+, Au3+ ;

Б) Ni2 , Fe2+, Cu2+ ;

В) Mg2+, Cr3+, Au3+;

Г) Pb2+ , Sn2+, Ca2+ ;

Д) Mn2+, Ag+, Zn2+?

1. Натрий гидроксиді ерітіндісінің электролизі жүргізгенде. Үдеріс барысында: а) сілті мөлшері; б) ерітінді концентрациясы өзгере ме? Неге? Электродтарда жүретін реакция теңдеулерін жазыңыз.
2. Кадмий сульфаты ерітіндісі арқылы 25А\*сағ электр тогы жіберілді. Катодта 42,5г кадмий бөлінді. Электродтарда жүретін реакция теңдеулерін жазып, кадмийдің ток бойынша шығынын есептеңіз.
3. Никель сульфатының мына электродтардағы электролизінің реакция теңдеуін жазыңыз: а) никельді; б) инертті. Катодта 10 сағатта 58 г никель бөлінуі үшін ток күші қанша болуы керек? Ток бойынша шығын 60%.
4. Платиналы анод электродындағы Fe2(SO4)3, NiSO4, MnSO4 тұздарының сулы ерітінділерінің теориялық ыдырау потенциалын есептеңіз.
5. Егер Аl2О3 балқымасының электролизі 1 сағатта 20 000 А ток күшін өткізіп, ток бойынша шығыны 85% болса, онда алюминийдің қанша мөлшерін алуға болады?
6. Поляризация дегеніміз не? Кандай факторларға тәуелді? Поляризацияны қалай төмендетуге болады?
16. Темір (ІІ) сульфат ерітіндісінің элетролизін күкірт қышқылы қатысында көмірлі электродтармен жүргізді. Сутек иондарының қандай концентрациясында темір мен сутек бірге бөлінуі мүмкін? Егер темір ионының концентрациясы 1 моль/л тең болса.
17. Қандай қоспалардың электролизі (ерітіндісі немесе балқымасы ) кезінде К, Са, Аl алуға болады? 0,5А тоқ күшімен әр металдың 0,5 моль эквивалентті мөлшерін алу үшін электролизді қанша уақыт жүргізу керек?
18. Магний хлоридінің сулы ерітіндісінің электролизі кезінде 1 м3 хлор алу үшін ерітіндіден 2423 А·сағ электр мөлшерін жіберді. Тоқ бойынша шығымын анықтау қажет. Магний хлориді ерітіндісінің графитті электродпен электролизінің сызбасын жасау қажет.
19. Мырыш сульфаты ерітіндісі арқылы 30 минут бойы тоқ жіберіп отырғанда, 0,25 г мырыш бөлінді. Амперметр көрсеткіші 0,4А көрсетіп отырды. Амперметр көрсеткішінің қателігін табу керек?
20. Электролит ерітіндісінен 2А·сағ электр мөлшерін өткізгенде анодта 1,196г сульфид ионы тотықты. Электрохимиялық эквивалентін және күкірттің эквивалентті молярлы массасын анықтау қажет.
21. Ni(NO3)2 тұзының ерітіндісінен 2,45 сағат 3,5А тоқ күшін жіберген. Осы уақытта никель анодының массасы қаншалықты өзгергенін анықтау қажет.

**Зертханалық жұмыс № 4**

**Қорғасын аккумляторы**

Қорғасын аккумляторлары екіншілік тоқ көзі ретінде кең сұранысқа ие. Электрлік және эксплуатациялық параметрлерінің әртүрлілігі тағайындалуына байланысты электродтық пластина конструкциясы мен технологиялық ерекшеліктерімен қамтамасыз етіледі. Қоспалы пластиналар мен кеңінен қолданылатын стартерлі аккумляторлар ұсынылған зертханалық жұмыста зерттеледі.

Электродтардың электрохимиялық және эксплуатациялық қасиеттері олардың дайындалу технологиясына тәуелді. Пасталық пластиналармен жаншылатын стартерлі батареялардың көпшілігі қазіргі кезде тұрақтылығымен ерекшеленетін ұнтақты технология бойынша дайындалады. Паста дайындау үшін бастапқы шикізат рөлін жұқа дисперсті тотыққан қорғасын ұнтағы атқарады, оның құрамында 60-75 % PbO, сондай ақ тығыздығы 1,20-1,40 г /см3 H2SO4 ерітіндісі және су бар. Пастадағы компоненттердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде үшнегізді қорғасын сульфаты, сонымен қатар PbO қабатымен қапталған және сырты 3PbO•PbSO4 • H2O пастасының бөлшектері түзіледі.

Тек қана оң пластинаға сәйкес сурико – глетті технология өзінің мағынасын жоғалтқан жоқ; масса бойынша 1:1 қатынастағы сурик және глет қоспасынан паста дайындалады. Сонымен қатар ( 1:2) қорғасын ұнтағы мен сурико қоспасы қолданылады. Екі жағдайда да технологиялардың артықшылығы бәрінінен бұрын пластинаны формалау сатысында байқалады, яғни қорғасынның жоғары тотығуы мен пастаның жоғары электрөткізгіштігінің қысқаруы айтарлықтай байқалады.

Оң және теріс пластиналардың формалау ұзақтығы өлшемділігіне байланысты қойылады. Электродты пластиналарды формалауды бірге өндірген тиімді.

Әр элементарлық жағдайға ( қорғасын екі валенттіден металдық күйге дейін катодтық тотықсыздануы және оның қорғасынның диоксидіне дейін анодты тотығуы) қарамастан екі белгідегі пластиналарды формалау процесі күрделілігімен және аралық сатының қосылуымен ерекшеленеді. Соның ішінде теріс электрод үшін маңыздысын сумен өзара әсерлесетін PbO және 3PbO•PbSO4 • H2O реакциясы құрайды:

PbO + H2O→Pb2+ + 2OH- ,

3PbO•PbSO4 • H2O + 2 H2O→ 4Pb 2+  + SO42- + 6OH-,

Pb 2+  – тен Pb дейін катодтық тотықсыздану сәйкесінше Pb2+  +2e ‒→Pb реакциясы бойынша, сонымен қатар қышқылдағы тұздың еріткіштігімен PbSO4 түзілуі арқылы өтеді.

Электродтық құрылымы, сонымен қатар өз кезегінде бастапқы активті массаның фазалық құрамына және формалау шарттарына әсер ететін қасиеті аралық реакцияның жылдамдығының қатынасына тәуелді.

Бірініші сатыда оң пластиналарды формалау кезінде PbSO4 құрылымымен күкірт қышқылымен қорғасын оксидінің және үшнегізді қорғасын сульфатының өзара әрекеттесуі болады, сонымен қатар PbO және 3PbO•PbSO4 • H2O біртіндеп қорғасын диоксидіне дейін электртотығуы жүреді. Екінші сатысында PbSO4 –нан PbO2 дейін анодта тотығады. Процесс PbO2 полиморфизм әсерінен күрделенеді: PbO2 α және β түзілуі параллельді өтеді, бірақ олардың пластина қалыңдығы мен бетіндегі қатынасы біркелкі емес және пастаның бастапқы құрамы мен басқа да факторларға байланысты формалау шартына тәуелді.

Формалаудың максималды эффективтілігіне 1,07 – 1,15 г/см3 тығыздықтағы H2SO4 ерітіндісімен пластиналардың қалыңдығына байланысты қолдану, 30-600С температурада, 20 А/м2 ток тығыздығын қолдану кезінде жетеді. Мұнда формалаудың сатылы режимі көп қолданылады.

Бірінші сатыдағы ток тығыздығы 200 А/м2 құрайды, содан кейін формалаудың үш және төрт сатылы екіншілік өңделетін режимі түсіріледі.

**Жұмыстың мақсаты** – стартерлі қорғасын аккумляторларының пасталық пластиналардың жасалуының принципиалды технологиялық сызбанұсқаларымен танысу; разрядау және формалау жағдайындағы зарядты разрядты электрлік сипаттамаларын алу, сонымен қатар активті массалардың қолдану коэффициентін табу, аккумляторлардың разрядталу кезінде күкірт қышқылының концентрацияларының кернеу мен сыйымдылыққа әсерін анықтау. Берілген шарт бойынша зерттеу барысында қорғасын аккумляторларының бір немесе бірнеше макетін дайындау жұмыс нұсқаларының қатарына кіреді.

**Жұмыс жүргізу әдістемесі**

Жұмыс үш сатыдан тұрады: пластина дайындау, пластинаны формалау және аккумлятордың жиналған макетін сынау.

Электродтық пластинаны дайындау. Қорғасын аккумляторының электродты блок макеті екі теріс және бір оң электродтан тұрады. Оны дайындау үшін қорғасын торының жиынтығы және пастаның бастапқы компонентін қолданады. Қорғасын күшән құймаларынан құйылған (5% Sb ), 8x4,5 см өлшемді торлардың 12-18 ұяшығы бар; осыдан да ұсағырақ ұяшықты торларды қолдануға болады. Оң электродты торлардың қалыңдығы 0,2 см, теріс- 0,12 см. Пластина торларын дайындар алдында барлығын өлшеу қажет. Бірінші оң электродты пластинаны дайындайды.

Пастаны фарфорлы чашкада таңдалынып алынған жұмыс нұсқасы бойынша рецептпен дайындайды. Пастаның компоненттерін біркелкі жағдайға келгенше мұқият араластырады. Содан соң пластинаға жағады; бұл операция өндіріс жағдайында конвейер құрамына кіретін жаққыш машинамен жүзеге асырылады. Ол үшін торды пасталау кезінде ылғалды өзіне сіңіретін тығыз емес қағазбен жабылған шыныға қояды. Пастаны активті масса мен тор талшықтарның арасында саңылау қалмау үшін шпательмен жоғарыдағыдай тәсілмен жағады. Пластинаның басқа бетінде қалған ақауларды жою үшін торды айналдырып, шпательмен жөндейді.

Содан соң пластинаның бетін резеңкелі валиктің көмегімен тегістейді және активті массаны қосымша тығыздайды. Пастаның тығыздалуымен қатар ылғалдың жойылуы бірге жүреді. Бұл кезде қағазға жаңа оралған пластина тығыз матаның бетінде жату керек. Бұл операция заводта прокаттау немес нығыздау машиналарының көмегімен өндірілетін, өндірістік икемдеуге немесе платинаны нығыздауға ұқсайды.

Ұнтақ тәрізді қорғасын және оның оксиді улы екенін естен шығармаған жөн.

Сол себепті ұнтақтармен және пасталармен жүргізілетін операциялардың барлығы тартқыш шкафта жүргізіледі. Пастаның қалдықтарын арнайы ыдыстарға жинайды. Бұл жұмысты орындап болған соң қолды міндетті түрде мұқият жуу қажет, ал жұмыс орнын ылғалды шүберекпен ұнтақтың қалдықтарын толығымен сүрту қажет.

Ұнтақты технология тәсілімен өндірілген пластиналарды міндетті түрде 20 минут бойы 130 0С- кептіру қажет, ал егер температура 60-70 0С болса, 1 сағаттан кем емес кептіреміз. Кептіру барысында паста шытынамау және отыру салдарынан талшықтан ауып кетпеу үшін пластинаны тығыздығы 1,05 г/см3 аммоний карбонаты ерітіндісімен толығымен өңдейді. Пластинаны 40-60 секундқа ерітіндіге салады, нәтижесінде активті масса бетінде келесі реакциядағындай 10-30 мкм қалыңдықтағы қорғасын карбонатының қабаты түзіледі.

PbO + ( NH4)2CO3→PbCO3 + NH3 + H2O

Егер активті массаны сурико глетті технологиямен дайындаса, пластинаны кептірмейді, себебі активті массаның бөліктері формалау кезінде торлардан үгітіліп кетеді. Дайын пластинаны өлшейді және оны тығыздығы 1,15 г/см3 күкірт қышқылы ерітіндісінде араластырады. Бұл мақсатта бочканы қолданған жөн, себебі кейіннен пластиналар формаланады.

Теріс электродты пастаны дайындау технологиясы, пластина жағу сияқты, жоғарыда көрсетілген оң пластинаға ұқсас.

Пастамен жұмыс жасау кезінде қауіпсіздік шаралары да ұқсас болып келеді.

Пастамен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздік шараларын сақтау керек. Біркелкі пасталанған және жақсы тығыздалған пластиналарды кептірмеуге болады. Өлшеуден кейін оны сульфатация мен кейінгі фомалау сіңірілуі үшін бакқа батырады.

Пластиналарды формалау. Жұмыста аккумлятор өндірісінде кең қолданылатын оң және теріс пластиналарды бірге формалау әдісі қолданылады.

Формалауды бастағанға дейін жаңа дайындалған пластиналар 1 сағат (тоқсыз) электролитте ұсталу қажет. Бұл жұмысты атқару күкірт қышқылымен реакция нәтижесіндегі қорғасын оксиді мүмкіндігінше үшнегізді қорғасын сульфатына келесі реакция бойынша толығымен өтеді:

4 PbO+H2SO4 →3 PbO∙PbSO4∙H2O

Кейіннен анодтық поляризация кезінде қорғасын сульфаты қорғасын диоксидіне дейін тотығады ( оң электродта формалау) және катодтық поляризация кезінде кеуекті қорғасынға дейін тотықсызданады ( теріс электродта формалау)

Формалау режимі жұмыс нұсқасымен анықталады. Формалау жолында электрод потенциалы сияқты ұяшықтағы жалпы кернеу де өлшенеді.

«Кернеу-уақыт» тәуелділігін алу үшін тіркегіш вольтметр қолданылады.

Потенциал өлшеу жиілігі есеппен процестің жалғасуымен анықталады, яғни «потенциал-уақыт » қисығында 10-12 нүкте түсірілгенше. Өлшеу аралығы бірдей болмауы мүмкін, олар «потенциал-уақыт » қисығының сипаттамасына байланысты, өздігінен жазылатын диаграмма лентасында сызылған: қаншалықты кернеу өзгерсе, соншалықты потенциал жиі өлшенеді.

Формалау кезінде электрод ара қашықтығы бірдей болуы керек. Сонымен қатар параллельді жалғасқан теріс платинамен жалғасу сымының сенімді болуын қамтамасыздандыру маңызды. Осы және басқа да жағдайлар электрод аралығында ток таралуына және пластиналарды формалаудың біркелкі сатысын анықтауға тікелей әсер етеді. Аяқталғаннан соң пластинаның сыртқы түрі бойынша шешім шығаруға болады: оң пластина біркелкі тұйық қоңыр, ал теріс пластина- сұр болуы керек.

Сонымен қатар «оң электрод потенциалы - уақыт» қисығында оттектің анодтық түзілуіне жауап беретін горизантальды аудан пайда болу қажет. Екі пластинада үздіксіз газ бөліну формалауды аяқтаудың сенімді белгісін атқара алмайды, біраз уақыт ұзақ жылдамдықпен түзіледі. Формалау мәндері жазып алынады.

Пластинаны формалау кезінде электролит бетіндегі газ бөліну нәтижесінен қышқыл тұман түзіледі. Ол күкірт қышқылының ұсақ тамшыларынан құралады. Қышқыл тұманды төмендету үшін электродқа көбіктүзгіш қосады, мысалы сұйық сульфатты – спиртті концентратын 1,10 г/см3 тығыздыққа дейінгі сумен араластырылады. Қалыпты жұмыс жағдайын қамтамасыз ету үшін бак тартқыш шкафта болуы шарт.

Аккумлятор макетін сынау және жинау.

Формалаудан соң электродтық пластиналарды бактан алады және электролитті ағызып жібереді. Содан соң оларды жумастан және кептірместен электрод блогын жинайды. Оң пластинаны ортаға орналастырады, мипорлы және мипласты сепараторларды электродтың арасына тегіс беттік теріс пластинаға орналастырады. Блокты резеңкелі сақинамен бекітіп, тығыздығы 1,28 г/см3 болатын күкірт қышқылына толтырылған аккумляторлық ыдысқа түсіріледі. Бұл операциялардың барлығы кеуекті қорғасынның тотығуын болдырмау үшін нақты және жылдамдығын жоғалтусыз жүргізілуі керек. Осындай тәсілмен жиналған аккумлятор макетін сәйкес жұмыс нұсқасында келтірілген тоқ тығыздығында разрядтайды. Разрядталған кернеу өздігінен жазатын вольтметр лентасында тіркеледі. Есептеуге қажетті мәндер 1 - кестеге енгізіледі.

Макетті разрядтау кезіндегі соңғы кернеу 1,60 В, оның кернеуі 1,75 В болатын өндірістік үлгідегі қорғасын стартерлі батареясына қарағанда төменірек.

Разрядтау аяқталғаннан соң әр электродтың активті заттарының пайдалану коэффициенті анықталады. Бұл мақсатпен әр белгідегі торға жағылған активті массадан бастап пластинаның теориялық сыйымдылығы анықталады.

Акумлятордың фактілік разрядтау сыйымдылығының электродтың теориялық сыйымдылығындағы қатынасы ізделетін аумақты береді. Есептеуге қажетті мәндер 2 кестеге енгізіледі.

2 кесте. Электродтың активті массасын есептеуге қажетті берілген мәндер.

Белгілер: 1-оң пластика; 2- теріс пластина.

Төменде көрсетілетін үш варианттың біреуімен орындалады. Бірінші, аралсқан технологиямен пластина дайындайтын барынша қысқа нұсқа келтірілген, сонымен қатар формалаудың жылдамдатылған режимі. Активті массаның пайдалану коэффициенті бұл жағдайда төменірек. Екінші нұсқа жалғыз ұнтақты технологияны және қазіргі заманауи технологияға жақындайтындай формалау режимінің ұзақтығы бойынша орташа болатын технологияны қарастырады. Бұл нұсқадағы жұмысты орындау үшін көп уақыт қажет. Үшінші нұсқаға сәйкес үш аккумлятор макетін дайындау қажет, яғни оның электрлік қаситетіне электролит концентрациясының әсерін сезу үшін. Бұл нұсқа уақыт бойынша ұзақ болып саналады. Жұмыс нұсқаға сәйкес 2-3 сабаққа есептелген.

Кесте - 1.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| τ |  |  |  |  |  |  |  |
| U |  |  |  |  |  |  |  |
| Ek |  |  |  |  |  |  |  |
| Ea |  |  |  |  |  |  |  |

τ- уақыт, U- катод пен анод арасындағы кернеу, Ek- катод потенциалы, Ea- анод потенциалы

Кесте - 2.

|  |  |
| --- | --- |
| Катод | Анод |
| MmPb | QQтеор | II | ττ | QQпрак | КK | mmPb | QQтеор | II | ττ | QQпрак | КK |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**І нұсқа. Араласқан технология бойынша дайындалған аккумлятор макетін жылдамдата сынау.**

Жұмыс мазмұнына кіреді: оң электрод үшін сурико-глетті технологияны қолданумен қорғасын аккумляторының макетін дайындау және теріс үшін – ұнтақты технология; электордтың жылдамдатылған фомасы; жылдамдатылған режим тогында жиналған макет разряды.

Оң электордта дайындалған пастаның құрамы:

1:1 қатынастағы сурика глетті қоспа 50 г

H2SO4 ( тығыздығы 1,20 г/см3) 6 см3

Суды араласқан пастаға оған қалыпты консистенция бергенге дейін ақырындап қосады, паста мүмкіндігінше жетерліктей жабысқақ және қатты қою болмау керек.

Сонымен қатар үшкомпонентті пастаға, яғни жылдам формалануымен ерекшеленуімен қызығушылық танытады ( Pb3O4 - 45 %, PbO -45 %, қорғасын ұнтағы - 10% ).

Екі теріс пластина дайындау үшін пластинаның құрамы:

Қорғасын ұнтағы 50 г

BaSO4 0,3 г

Малма (дубитель) БНФ 0,2 г

H2SO4 ( тығыздығы 1,20 г/см3) 6 см3

Су 1-2 см3

Алдымен кебу массасын араластырады, содан соң H2SO4 қосады және массаны қайтадан ақырындап араластырады. Соңында паста торға жақсы жағылуы үшін және паста үгітіліп кетпеуге дейін аздап су қосады.

Пластина 400 А/м2 тоқ тығыздығы кезінде формаланады. Жиналған макеті 30 минут аралығында 200 А/м2 кезінде зарядтқа ұшыратады. Іс жүзіндегі зарядтау формалаудың екінші сатысы болып саналады, электрод түкпіріндегі электрохимиялық реакция аумағының араласуын қамтамасыз етеді.

Макет 400 немесе 200 А/м2 тоқ тығыздығында сыналады, яғни сәйкесінше шамамен ток 1 секунд және 0,5 секунд. Разрядтау кезінде потенциал өлшеу аралығы шамамен 5 минуттан көп болмау керек.

Фомалау мен разрядтаудан басқа мәндер 1 кестеде келтірілген есепке енгізіледі: өздігінен түсіретін вольтметр көмегімен« кернеу мен-уақыт» диограммасы; разрядтау мен формалау үшін «потенциал -уақыт» графигі; 2 кестеге сәйкес электродтың активті массаның пайдалану коэфициентінің есебі.

**ІІ нұсқа. Ұнтақты технология бойынша дайындалған аккумлятор макетінің зарядты-разрядты сипаттамасы.**

Бұл нұсқа алдыңғысынан разряд, формалау режимі және оң пластина дайындау технологиясымен ерекшеленеді. Формалау бойынша І нұсқамен салыстырғандағы жылдамдықтың төмендеуі активті массаның пайдалану коэффициентінің байқаларлықтай жоғарылауына алып келеді:

Оң электродты пастаның құрамы:

Қорғасын ұнтағы 50 г

H2SO4 ( тығыздығы 1,20 г/см3) 7 см3

Су 2-3 см3

Теріс электрод үшін пастаның құрамы І нұсқаға ұқсас.

Алдымен пластина 200 А/м2 тоқ тығыздығында 4 сағат бойы формаланады, содан кейін нақты 100 А/м2. Жиналған макет 30 минут аралығында 50 А/м2 тоқ тығыздығында зарядталады. Разряд 200-ден 100 А/м2 дейінгі тоқ тығыздығы кезінде шамамен 2-4 сағат режиміне сай келетіндей өндіреді. Егер макет сәтті жасалғанына сенімді болса, онда 1500 А/м2 дейінгі тоқ тығыздығында стартерлі режимде разрядтауға рұқсат етіледі.

Бұл жағдайда потенциалды әр 20-30 с сайын өлшейді.

Есеп беру шарттары І нұсқадағыдай.

**ІІІ нұсқа Аккумлятордың разрядталу сипаттамасына электролит концентрациясының әсері.**

Разрядталу кезінде аккумлятор кернеуіне және сыйымдылығына электролит концентрациясының әсерін білу үшін, сонымен қатар активті заттардың пайдалану коэффициентін білу үшін бірдей аккумлятор макетін дайындау қажет. Ұнтақты, сонымен қатар араласқан технологияны да қолдануға рұқсат етіледі, дегенмен ІІ нұсқа бойынша ұнтақты технологияның алынған мәндері сенімділік тұрғысынан жақсырақ.

Формаланған пластина, жиналған блок бакқа жүктеледі, H2SO4  ерітіндісінің тығыздығы сәйкесінше 1,15, 1,22, және 1,3 г/см3. Зарядтаудан кейін аккумлятор 300-50 А/м 2 дейінгі тоқ тығыздығында разрядтайды.

Пластинаны формалау, сонымен қатар аккумляторды зарядтау және разрядтау арнайы заряд-разряд стенд көмегімен бір уақытта өндіреді. Стенд кейіннен қосылған кез келген аккумлятор санын есептеуге ыңғайлы. Кернеуді бақылау ауыспалы вольтметрмен жүзеге асады.

Жылдамдатылған нұсқадағы жұмыста жалғағышпен түсірілген аз сыйымдылықты аккумлятор батареясы қолданылады. Әр аккумлятордан 1,15-1,30 г/см3 аралығындағы әртүрлі концентрацияда электролит төгіледі. Разряд тоғы 0,2 Сном –нан 0,5 Сном –ға дейінгі аралықта таңдалынады.

Есеп беру шарттары І нұсқадағы ұсынылғанға ұқсас. Сонымен қатар, есепте қорғасын аккумляторының электрлік сипаттамасына күкірт қышқылы концентрациясының әсерін қарастыру қажет және алынған заңдылыққа түсініктеме беру керек.

**Зертханалық жұмыс № 5**

Күкірт қышқылының тұзының ерітіндісінен мырыштың электролиздік тұнуы.

**Жұмыстың мақсаты**: мырыштың тоқ бойынша шығымына және электр энергиясының меншікті шығымына электролит қышқылдығының әсерін анықтау.

**Теориялық бөлім.**

Кернеулік қатарында мырыш сутектен айтарлықтай төмен орналасады. Оның қалыпты электродтық потенциалы -0,762 В тең, сондықтан күкірт қышқылы тұзының сулы ерітіндісінен мырыштың электртұнуы кезінде катодта келесі электрохимиялық реакциялар жүруі мүмкін*:*

# Zn2+ + 2ē = Zn

# 2H+ + 2ē = H2

Мырыштың сульфатты ерітіндісінің тұзынан бөлінуі тек жоғары асқын кернеумен мырышта сутектің бөлінуі кезінде ғана мүмкін болады. Мырыш үшін тоқ бойыша шығымды нақты жағдайдағы сутек пен мырыш иондарының тотықсыздану потенциалдарының арақатынасымен анықтайды.





Мұндағы, lgaZn2+ –электролиттегі мырыш ионының активтілігі;

рН сутек ионының концентрациясына тәуелді, электролиттің сутектік көрсеткіші;

Δφ1 және Δφ2 катодта мырыш және сәйкесінше сутек бөлінуі кезіндегі катодтық поляризация.

Күкірт қышқыл ерітіндісінен мырыш ионының разрядталу кезінде катодтық поляризация айтарлықтай үлкен емес және 100 А/м2 жоғары тоқ тығыздығы кезінде тек концентрациялық поляризацияға ғана орын алатыны тәжірибеден белілі.

Сутек ионының разрядталу кезіндегі катодтық поляризация оның жоғары асқын кернеуімен байланысты.

Мырыш және сутек ионының тотықсыздану реакциясы үшін алмасу тоғы арқылы келтірілген асқын кернеу шамасы келесі теңдеумен анықталады:

Мырыш үшін:

Сутек үшін:

Мұндағы: - сәйкесінше мырыш пен сутектің катодта тотықсыздану асқын кернеуі;

R- универсал газ тұрақтысы, (R= 8,31441 Дж/моль К)

T- абсалюттік температура , К;

Z- электродтық процеске қатысатын электрон саны;

F- Фарадей саны (F=96500 Кл /моль);

α-катодтық реакцияның алмасу коэффициенті;

1·10-5 және 1·10-11 сәйкесінше мырыш және сутек электродтары үшін алмасу тогы.

Бұл мөлшерлерді салыстыру тоқ тығыздығының өсуімен сутек ионының тотықсыздану потенциалы, тоқ тығыздығының өзгеруімен аз ғана өзгеріске ұшырайтын мырыш потенциалына қарағанда электртерістілеу болатынын көрсетеді. Сондықтан тоқ тығыздығының өсуімен мырыштың тоқ бойынша шығымы өседі.

Температураның өсуімен поляризация төмендейді және егер мырыш ионының тотықсыздануының аз поляризацияланатын процестер үшін төмендеу көрсеткіші аз, онда сутектің асқын кернеуі процестері үшін ол айтарлықтай жоғары болады. Сондықтан температураның өсуі мырыштың тоқ бойынша шығымының төмендеуіне алып келеді.

Осы екі бәсекелес рекциялардың потенциалдарын салыстырудан, электролиттегі мырыштың концентрациясы өсуімен оның тоқ бойынша шығымы өсуін, ал қышқылдығының өсуімен керісінше төмендеуі қажет болатынын көруге болады.

Сульфатты ерітіндіден мырыштың бөлінуі кезінде катодтық негіз ретінде сутек бөлінуі жоғары асқын кернеуде жүретін алюминий қолданылады. Сонымен қатар, алюмний беті үнемі тотық қабыршақпен қапталғандықтан, бөлінетін мырыш оңай бөлінетін қаптамамен қапталады. Сонымен бірге, алюминий тотығының қабықшалары айтарлықтай жоғары электрөткізгіштікке ие. Ол тотықсыздану процесінде жүретін электрондар үшін өтімді.

Ерімейтін анод ретінде қорғасын немесе күміспен қорғасының құймасы алынады, ол күкірт қышқылды электролитте пассивациялануынан электрод бетінде ерімейтін қорғасын оксиді қабықшасы түзіледі

.

Оның түзілу механизімін келесі түрде көрсетуге болады.

Бастапқы уақытта қорғасын анодтық поляризация кезінде еритін анод ретінде қолданылады және онда өтетін процесс келесі түрде болады:

*Pb – 2ē = Pb2+*

Анодтағы Pb2+ ионының концентрациясы артқан кезде, аз еритін қорғасын сульфатының (ІІ) ерігіштігінің әсерінен анод бетінде қатты PbSO4 түзіле бастайды.

Бұл кезде тоқ тығыздығының төмендеуінен анодтың активті беті айтарлықтай өседі, сәйкесінше анодтық потенциал өседі және *Pb2+* ионының тотығуы келесі реакция бойынша жүреді:

*Pb2+ – 2ē = Pb4+*

Анодта жиналған Pb (ІV) сульфаты аз еритін Pb (ІV) оксидін түзе отырып оңай гидролизденеді:



Анод беті Pb (ІV) оксидімен көмкеріледі, анод айтарлықтай ерімейді және оның потенциалы оттек бөлінуімен судың ыдырау процесі жүруіне дейінгі мәнге өседі:



Дегенмен, толығымен қорғасынның еруі мүмкін болмайды, сондықтан мырыш катодының ластануы болады. Электролитке марганец ( *Mn2+* ) ионын қосу қорғасын аноды коррозиясын төмендетеді. Олар анодта әр түрлі қосылыстардың түзілуімен анодта тотығады:





Анодта түзілетін перманганат ионы Mn2+-ионымен келесі реакция бойынша әректтеседі:

Түзілген *Mn* ( *IV* ) оксиді оның жалпы коррозиясын төмендетпей отырып, ерімейтін анод бетінде тұнады, анодтан электролитке өтетін қорғасынның мөлшерін төмендетеді, сәйкесінше катодтағы бөлінген мырыштың қорғасынмен ластануы төмендейді.

Марганец құрамының 3 г/л жоғарылауы анодтқа айтарлықтай әсер етпейді.

Электрэнергиясының меншікті шығымы келесі теңдікпен өрнектеледі:

мұндағы:

*U* – ваннадағы кернеу, В;

*η* – тоқ бойынша шығым;

*qZn* – мырыштың электрохимиялық эквиваленті э (*qZn = 1,219 г/А·ч* ).

Бұл теңдіктен тоқ бойынша шығым неғұрлым жоғары және кернеу төмен болған сайын, соғұрлым электрэнергиясының шығымы төмен болатынын көруге болады.

Ваннадағы кернеу тең болады:



мұндағы:

*φа*, *φк* – сәйкесінше анод пен катодтың тоқ бойынша потенциалы, В;

*ΔUшл.*, *ΔUпр., конт.* – анодтағы шлам қыртысындағы және сәйкесінше металдық өткізгіштегі және контактыдағы кернеудің түсуі, В;

*ρ* – электролиттің меншікті кедергісі (электролиттің қышқылдығының өсумен төмендейді), Ом;

*i* – тоқ тығыздығы, А;

*l* – анод пен катод арасындағы ара қашықтық, см.

Тәжірибелік мақсат үшін тек тоқ бойынша шығымы ғана емес, сонымен қатар алынатын металдың электрэнергиясының шығымы да маңызға ие.

Тоқ тығыздығының сонымен қатар ваннадағы кернеудің өсуімен тоқ бойынша шығым өседі, ал қышқылдықтың өсуімен тоқ бойынша шығым және ваннадағы кернеу төмендейді, яғни жұмыстың оптималды режимін құрайтын электрэнергиясының меншікті шығымының қисығы минимумды береді.

Ерімейтін анодты қолданумен күкірт қышқыл ерітіндісінен мырышты зертханалық жолмен алу кезінде электрэнергиясының шығымы үздіксіз ауысады; мырыш концентрациясы төмендейді, ал қышқылдың концентрациясы жоғарылайды. Бұл жағдайда тоқ бойынша шығым, ваннадағы кернеу және электрэнергиясының меншікті шығымы үздіксіз ауысады. Тұрақты тоқ кезінде (ванадағы ерітіндіде церкуляция болмағанда) мырыш және қышқыл құрамының өзгеруі теориялық тоқ бойынша шығымда келесі теңдікпен өрнектеледі:



*∆С* – мырыш концентрациясының өзгерісі г/л;

*I* –тоқ күші, ампермен;

*τ* –электролиз ұзақтығы, сағатпен;

*V* – электролит көлемі, л.

*q* – мырыштың электрохимиялық эквиваленті: 65,38/2 : 26,8=1,22 г/А-сағ тең немесе сәйкесінше мырыш электролизінің қосынды реакциясы:

ZnSO4 + H2O = Zn + H2SO4 + ½H2SO4

қышқыл өзгерісімен тіркеледі. Күкірт қышқылының электрохимиялық эквиваленті – 98,08 : 26,8 = 1,83 г/А-сағ (катодта 65,38 г мырыш бөліну кезінде анодта 98,08 г күкірт қышқылы қайта қалпына келеді. Екі жағдайда да есептеулер бірдей нәтиже береді, бірақ қышқылдықты аналитикалық анықтау оңай және мырыштың құрамын анықтау дәлірек);



1 – теория, 2 - практика

1 – сурет. Тұрақты тоқ кезінде мырыш электролизінің өзгеру көрсеткіші.

Катодта мырыштың тәжірибе жүзінде бөлінуі және анодта күкірт қышқылының қайта қалпына келуі 100% кем емес тоқ бойынша шығыммен жүреді. Осының салдарынан ерітіндідегі мырыш құрамының фактілік өзгеруі теориялыққа қарағанда біршам ерекшеленеді. Электролиздің әр жеке жағдайы тоқ бойынша шығымды концентрацияның фактілік және теориялық өзгерісінен ордината кесіндісінің қатынасынан анықтауға болады ( 1-сурет).

Электролиз өлшемі бойынша электролиттегі қышқылдың құрамы және ерітіндінің электрөткізгіштігі жоғарылайды, ваннадағы кернеу төмендейді. Электролиздің басында электрэнергиясының меншікті шығымы да төмендейді, бірақ кейін жоғары қышқылдық кезінде мырыш үшін тоқ бойынша шығымның төмендеуі салдарынан қайтадан өсе бастайды. Нәтижесінде электрэнергиясының меншікті шығымының қисығы минимумды құрайды**.**

**Құралдар мен материалдар**

1. Зертханалық қондырғы (2-сурет).

Катодта 65,38 г мырыш бөліну кезінде анодта 98,08 г күкірт қышқылы қайта қалпына келеді. Электролизді бақылауды күкірт қышқылының концентрациясының өзгерісімен жүргіземіз.

2. Электролит құрамы (көлем – 2 л):

|  |  |
| --- | --- |
| *а) Zn – 60 г/л* *Mn – 2 г/л* *H2SO4 – 120 г/л* | *б) Zn – 120 г/л* *Mn – 2 г/л* *H2SO4 – 120 г/л* |

3. Титрлеу қондырғысы.

4. Реактивтер: – метилоранж; 0,05М ерітінді *Na2CO3*.



2-сурет. Ерітіндіден мырыштың электролиздік тұнуын зерттеуге арналған қондырғы:

|  |  |
| --- | --- |
| 1 – кернеу реттегіш;2 – түсіруші трансформатор;3 – түзеткіш;4 – ванна; | 5 – катод;6 – екі анода;А – амперметр;V – тұрақты тоқтың вольтметрі.  |

**Жұмыстың мазмұны және орындалу реті.**

Электролиздік ваннаға екі қорғасын анодын және бір алюминий катодын қондырады. Ванна мен электродты ілер алдында мұқият жуып тазалау керек, ал катодты зімпаралы қағазбен жылтырату керек. Соңында тұнбаның сыдырғышын (сдирка) қамтамасыз ету қажет. Дайындалған электрод ваннаға қондырылады, әрі оның тік жағдайына жетуіне аса көңіл бөледі.

Содан кейін есептеледі және электролит дайындалады. Бұл үшін лабораториялық таза концентрлі мырыш сульфатының ерітіндісі қолданылады. Электролит құрамын оқытушы береді және анализді бақылайды.

Содан соң электрлік сызбанұсқа қондырғысы жиналады. ( 2-сурет).

Ол кернеу реттегіштен (1), түсіруші трансформатордан (2), түзеткіштен (3), катод қондырылған (5) ваннадан (4) және екі анодтан (6), амперметрден (А) және вольтметрден (V) тұрады. Барлық электролиттік қосылыстар берік мысты контактіде және оңашаланған өткізгіште орындалуы қажет. Магнитоэлектрлік қондырғыларды жинақтау кезінде олардың полярлығына аса көңіл бөлу қажет. Тоқ күші амперметр көрсеткіші бойынша реостат көмегімен реттеледі.

Тәжірибені бастар алдында контакт тазаланады. Анод және катод мұқият тазаланады, катод өлшенеді. Катодтың ауданы өлшенеді және берілген тоқ тығыздығынан шығатын тоқ күші есептелуі қажет. Катод ауданын анықтау кезінде екі жағы да жұмысшы болатынын ескеру қажет.

Содан соң сызбанұсқа жинақталады, ванна электолитпен толтырылады және тоқ қосылады. Электролиз процесінде тоқ күшін және оның үнемі тұрақты болуын қадағалау қажет.

Электролиз берілген уақыт аралығында жүргізіледі, содан кейін ваннадан катод шығарылады, ағынды сумен шайылады және алдымен фильтр қағазбен, содан соң шкафта кептіріледі. Түсірілген мырыш тұнбасы алынады. Мырыш тұнбасының ауданы өлшенеді және катодтық тоқ тығыздығы өлшенеді ( А/м2 ). Содан соң ваннаны реттейді, жұмысшы орынын лаборантқа тапсырады, эксперименттік нәтижелерге өңдеу жүргізіледі. Бұл өңдеу кезінде 1- суреттегі сызбанұсқа бойынша берілген тәжірибеден графикалық түсіндірулер жүргізу қажет, тоқ бойынша шығымды және электрэнергиясының шығымын анықтау керек ( квт·сағ/т мырыш).

Электролиз кезінде үлгі алу жолымен қышқыл концентрациясы және титрлеу әдісінің анализін бақылау жүзеге асырылады. Бұл үшін анализденетін ерітіндіден 5 мл үлгі алынады, 250 мл конустық колбада араластырылады, 100 мл дейін дистилденген сумен сұйылтады, бірнеше тамшы индикатор(метилоранж) тамызады және 0,05М *Na2CO3* ерітіндісмен титрленеді. Титрлеудің аяқталуын ерітіндінің сарыдан ашық-қызғылт түске боялғаннан анықтайды. Үлгіні титрлеуге жұмсалатын сода ерітіндісінің мөлшерін жұмыс дәптеріне жазып отырады.

Қышқыл концентрациясы келесі формула бойынша есептеледі:



мұндағы:

CNa2CO3 = 0,5

*VH2SO4* – сынама көлемі, 5 мл;

V Na2CO3 – сода ерітіндісінің көлемі, мл.

Алынған нәтижелерді1 кестеге енгізеді.

**Нәтижелерді өңдеу**

****

 1.Тоқ күшін анықтаймыз:

мұндағы: *S* – катод ауданы (екі жақтың), м2;

 *i*  – катодтық тоқ тығыздығы, А/м2 (оқытушы береді).



2. Тоқ бойынша шығымды анықтаймыз:

мұндағы: *m* – катодта тұнған мырыш массасы, г;

 *q* – электрохимиялық эквивалент *Zn* = 1,219 г/А·сағ;

 *I* – тоқ күші, А;

 *t* – электролиз уақыты, сағат.

3. Катодтық мырыш бірлігінде электрэнергиясының шығымын анықтаймыз:



мұндағы: *U* – ваннадағы кернеу, В.

Бастапқы деректер: *Zn концентрациясы,* *H2SO4* концентрациясы

Эксперимент нәтижелері 1 - кестеге енгізіледі.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Кесте 1 |
| *Электролиз уақыты* | *T, °C* | *i, A/м2* | *U, В* | *I, А* | *СZn, г/л* | СH2SO4*, г/л* | *ΔmZn, г* | *η, %* | *W,**кВт·с/т* |
| *30 /* |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *60 /* |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *90 /* |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *120 /* |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *150 /* |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 180 / |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Жұмыс бойынша есеп беру келесі құрамды болу керек:

– электролиз теориясы бойынша қысқаша мәлімет;

– қысқаша бөлшектік сипаттамамен және жасалған жұмыс бойынша қондырғы сызбанұсқасы;

– жоғарыдағы кестедегі бақыланған эксперименттік деректемелер;

– эксперименттік деректерді графикалық және эксперименттік өңдеу.

**Зертханалық жұмыс № 5**

**МЫСТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ**

 Сульфидті кеннен пирометаллургиялық әдіспен алынатын мыс құрамында 1 % қоспаны құрайды, яғни никель, сүрме, қорғасын, теллур, селен, висмут, күшән, күкірт, алтын, күміс, ал қатар бойынша платина тобының металдары болады. Мыстың құрамындағы аз ғана қоспаның өзі оның физикалық қасиетін төмендетеді (мысалы, электрөткізгіштігін, созылмалығын және т.б). Пирометаллургиялық мыстан жоғары тазалықтағы мысты алу үшін және алу кезінде одан өнімдегі асыл металдарды бөліп алу, сонымен қатар кейінгі өңдеулерге ыңғайлы болу үшін оны электрохимиялық рафинирлеуге ұшыратады. Қазіргі кезде барлық алынатын мыстың 90% жуығы осындай жолмен өндіріледі. Электролит ретінде қолданылатын сульфатты ерітінділерде мыс көбінесе екі валентті ион түрінде кездеседі. Сондықтан мыс пен ерітінді шекарасында стандарттық потенциалы 0.34 В тең. Cu2+ + 2е → Сu электрохимиялық реакция жүреді. Дегенмен металл мен ерітінді арасында мынадай теңдік те орнатылады:

 CuSO4 + Cu → Сu2SO4,

Нәтижесінде ерітіндіде бір валентті металл ионы түзіледі. Бұл мыс электродында мынадай электрохимиялық реакциялар жүруіне алып келеді:

 Cu → Cu+ + e, Cu+ → Cu2+ + e,

Сәйкесінше стандарттық потенциалдары 0,51 және 0,17 В тең. Өндірістік электролиз жағдайындағы бұл реакциялардың жүру мүмкіндігін бағалау үшін тепе-теңдік потенциалдарының мәнін салыстыру қажет. Есептеу үшін соңында бір валентті мыс иондарының өндірістік электролитте екі валентті мыс ионының концентрациясы шамамен 1 моль/дм3 , ал H2SO4 концентрациясы – шамамен 2 моль/дм3 болатынын ескере отырып тепе-теңдік концентрациясын анықтаймыз. Бір валентті мыс ионының түзілуінің тепе теңдік константасы 25 және 55оС кезінде сәйкесінше 1,5·10-6 және 0,25·10-4 тең. Онда есептеу бойынша Cu(1) концентрациясы 25оС кезінде 1,23∙10-3 моль/дм3 және 55оС кезінде 5,0∙10-3 моль/дм3 тең.

 55оС кезінде көрсетілген реакцияның тепе-теңдік потенциалы:

 ЕCu2+/Cu = 0,34+0,029 lg(0,12·1) = 0,310 В,

 ЕCu+/Cu = 0,51 + 0,059 lg(5·10-3 ∙0,12) = 0,320 В,

 ЕCu2+/Cu+ = 0,17 + 0,059 lg[0,12∙1/(5·10-3 ·0,12)] = 0,310 В.

 Күкірт қышқылы үшін активтілік коэффициентін есептеу кезінде соңғы концентрация сияқты және стандарттық потенциалдың изотермиялық температуралық коэффициентін ескергенде мыс сульфатының концентрациясы біршама көп.

 Ақырында , бұл ерітіндідегі барлық үш реакцияның тепе-теңдік потенциалы бір-біріне жақын және реакцияның стандарттық потенциалы шамамен тең. Сu2+ + 2е → Cu.

Өндірістік ерітіндіде сутек электродының тепе-теңдік потенциалы сияқты 0-ге жақын, ал оттек электродының тепе-теңдік потенциалы шамамен 1,2 В тең, онда сәйкесінше өндірістік электролиттегі мыс электродының катодтық және анодтық поляризациясы кезінде тек мыс бөліну реакциясының және оның ионизациясының жүруімен болады.

Сондықтан, бір валентті ионның тепе-теңдік концентрациясы аз, катодта негізгі реакция өтеді: Сu2+ + 2e → Сu,

Ал анодта: Сu → Сu2+ + 2e Сu → Сu+ + е.

Анодтық қабаттың нәтижесінде оның көлемдегі концентрациясын және тепе-теңдік жағдайымен салыстыру бойынша бір валентті мыс иондарының артығы (избыток) түзіледі. Сондықтан бір валентті мыс ионы анод бетінде диффундирленеді. Бір валентті мыс ионының концентациясы анодтан біршама жойылуы тепе-теңдік жағдайдан жоғары болуы мүмкін, яғни Сu және Cu2+ түзілу жағына қарай диспропорцияланатын тепе-теңдік реакция жылжытуға келтіріледі және анодқа жақын жақта мыс ұнтағы түзіледі. Мұны болдырмау үшін электолиз электролитті циркуляциялық жолмен араластыру арқылы жүргізіледі.

Электролиттегі ерітінді оттек қатысуымен реакция бойынша бір валентті мыстың екі валенттіге дейін тотығуын туғызады:

Cu2SO4+ 1/2O2 + H2S04 → 2CuS04 + Н20,

Сонымен қатар Сu2+ түзілуімен металдық мыстың тотығуы

Сu + 1/2O2 + H2S04 → CuS04 + H2O

Жоғарыда көрсетілген реакцияның жүру мүмкіндігін есептеу кезінде анодтық тоқ бойынша шығым 100% жоғары болуына алып келеді, яғни тек қана Сu → Сu2+ + 2e реакция өтеді, ал катодтық біршама төмен. Тек тоқ тығыздығы 200 А/м2 жоғары кезінде және оттектің парциалды қысымы 1·10-6 ат (0,1 Па) тең немесе кем кезінде ғана катодтық тоқ бойынша шығым 100% жетеді. Ауыстырусыз немесе электролит регенерациясы ұзақ электролиз нәтижесінде оның мыс купоросымен байытылуы және күкірт қышқылымен біріктірілуі болады.

Катодтық мыс қалдығының тазалығы және процестің негізгі экономикалық және технологиялық көрсеткіштері электролиттің құрамын дұрыс таңдауға және электролиз жүргізу жағдайына ( ток тығыздығы, электролиттің циркуляция жылдамдығы ) байланысты болады.

Ерітіндінің негізгі компонентін CuS04 құрайды. Байланыстылығы сонда, яғни 18°С кезінде 1 М мыс сульфаты ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі 4,2 См/м, электолитке электрөткізгіш ретінде күкірт қышқылының қоспасын қосады. Мыс сульфаты және күкірт қышқылының концентрациясының қатынасын көпшілігі процестің негізгі көрсеткіштерімен анықтайды: ваннада кернеу, меншікті электрэнергия, катодтық тұнбаның тазалығы. Күкірт қышқылы концентрациясының жоғарылауы ерітіндінің электрэнергия шығымының төмендеуіне алып келетін, сәйкесінше оң эффект беретін меншікті кедергісін төмендетеді. Дегенмен сол уақытта мыс сульфатының ерігіштігі төмендейді, катодта қоспалар бөліну мүмкіндігі жоғарылайды, катодтық тұнбаның тазалығы төмендейді, оптималды тоқ тығыздығы төмендейді. Сонымен қатар анодта тұздың пассивациясы болуы мүмкін.

Көпкомпонентті құйманы құрайтын анодтық еру кезінде металл – қоспа күйі оның электрохимиялық активтілігіне және оның әртүрлі қосылыстарындағы химиялық қасиетіне тәуелді. Мырыш, темір, никель, кобальт сияқты мұндай металдардың тепе-теңдік потенциалы мыстың тепе-теңдік потенциалына қарағанда біршама теріс болатын металдар электролиз жағдайында ерітіндіге өтеді, бірақ катодта тұнбайды. Электролиттегі мұндай металдардың тұздарын жинау, дегенмен ерітіндінің электрөткізгіштігін төмендетуге алып келеді, сондықтан электролиттегі көрсетілген металдардан әрқайсысының шекті құрамы реттелуі керек. Электролиттегі бұл иондарының шекті рұқсат етілген концентрациясы катодтық тоқ тығыздығы, электролиттің циркуляция жылдамдығы, сонымен қатар анодтың құрамы сияқты технологиялық парметрлермен анықталады.

Өндірістік электролитте күшән, сүрме және висмуттың тепе-теңдік потенциалы мыстың тепе-теңдік потенциалына жақын болып келеді, анодта тотығады, ерітіндіге өтеді және сол уақытта катодта разрядталады.

Алтын, күміс, сонымен қатар платина тобының металдарының потенциалы мыстың потенциалына қарағанда оң болып келеді, толығымен дерлік шламға түседі.

Электролиттегі дендриттің өсуін болдырмайтын катодтық мыстың сапасын жақсарту үшін коллоидтық БАЗ (беттік активті заттар)(столярлы желім, желатин, тиокарбамид) қосылады. Тәжірибеде электролит құрамының электролиз жағдайына тәуелділігі келесі шамаларда ауытқиды (г/дм3): CuSО4∙5H2О (мыста есептелгендегі) – 35-50; H2SO4 – 125-230; НС1 – 0,01-0,04.

Электролиттегі рұқсат етілген қоспаның құрамы: (г/дм3): Ni2+  40 дейін; As3+ –

 1,0 дейін; Sb2+ – 0,7 дейін; Fe2+ –З,0 дейін.

99,5 % мыс құрамды анодты қолдану кезінде 200— 300 А/м2 шамасындағы катодтық тоқ тығыздығы енгізіледі.

**Жұмыстың мақсаты** – электролит құрамының, катодтық және анодтық тоқ тығыздығының, сонымен қатар электролиздің технологиялық параметрлерінің: электролизердағы кернеу, катодтық мыстың сапасы, тоқ бойынша шығым және меншікті электрэнергиясы негізінде электролитті араластыру әдісінің әсерін анықтау.

**Жұмысты жүргізу әдістемесі**

Электролизер ретінде шыныдан немесе винипластан жасалған сыйымдылығы 0,2—0,5 дм3 болатын көлем қолданылады. Әрқайсына мысы екі анод және катод ретінде мысты немесе титанды алуға болады. Электролизерді, электродтарды және мысты кулонометрді тәжірибені бастамас бұрын сәйкесінше әдістемемен дайындайды. Электродты тәжірибе алдында және аяқталған кейін араластырады. Электролизерда тоқ пен кернеу 0,01 дәлдікпен өлшенетін мөлшерге дейін өлшенеді. Электрлік сызбанұсқасы 1 қосымшада келтірілген. Сонымен қатар электролиттегі кернеудің төмендеуі және жұмысшы тоқ тығыздығы кезінде электрод потенциалы өлшенеді. Өлшеу сызбанұсқасы 1 қосымшада көрсетілген. Салыстырмалы электрод ретінде күкірт қышқылындағы сынап сульфатты электрод қолданылады. Электродтағы зат, жіберілген электр және ваннада өлшенген кернеу мәні мән беруге боларлық мөлшері бойынша анодтық және катодық тоқ бойынша шығымы ( екі валентті мыс ионының түзілуі және разрядталу есебінен) және меншікті электрэнергиясы анықталады. ( IV қосымшаны қараңыз).Көпірлі сызбанұсқаны *(Р-510),* қолдана отырып, қолданылатын электролиттің электрлік өткізгіштігін өлшейді және сосын электролиттегі кернеудің төмендеуін өлшейді. Тәжірибе оқытушы көрсеткен нөмерлі электролитпен жүргізіледі. Құрамы 1-кестеде келтірілген. Барлық тәжірибедегі электролиз ұзақтығы 2 сағаттан кем емес.

 1 Кесте Электролит құрамы

|  |  |
| --- | --- |
| **Электролит нөмірі** | **Компонент концентрациясы, г/дм3** |
| **CuSO4∙5H2O** | **H2SO4** |
| **1** | **150** | **50** |
| **2** | **150** | **100** |
| **3** | **150** | **150** |
| **4** | **150** | **200** |
| **5** | **175** | **100** |
| **6** | **175** | **150** |
| **7** | **175** | **200** |
| **8** | **175** | **250** |

**1 тәжірибе**. Технологиялық параметрге күкірт қышқылы концентрациясының және катодтық тоқ тығыздығының әсерін білу: электролизердағы кернеу, тоқ бойынша шығым, меншікті электрэнергиясы.

Сызбанұсқаға дәйекті түрде 6 электролизер және кулонометр қосылады. Тәжірибе екі тоқ тығыздығында 100 және 200 А/м2 жүргізіледі, № 1-4 электролитті қолдану кезінде немесе 150 және 250 А/м2 № 5-8 электролитті қолдану кезінде. Электолизерға тапсырмамен келісе отырып күкірт қышқылы ерітіндісінің 3 әр түрлі құрамы бойынша құйылады және электолиз екі тоқ тығыздығында жүргізіледі. Электролиз 55 ± 1°С кезінде араластырусыз немесе электролит ағынымен жүргізіледі. Электролиз процесіндегі катод Ек және анод Еа потенциалдары, электролиттегі кернеудің төмендеуі және ваннада кернеу өлшенеді. Бастапқы ерітіндінің және электролизден кейінгі ерітіндінің электрлік өткізгіштігі өлшенеді, сонымен қатар меншікті электрлік өткізгіштігі анықталады. Сосын электролиттегі кернеудің төмендеуі, ваннада кернеу есептеледі; алынған мән өлшеммен салыстырылады, айырмашылық үлесі анықталады.

 **2 тәжірибе.**  Электролитті әртүрлі әдіспен араластыру кезіндегі катодтық және анодтық тоқ бойынша шығымға тоқ тығыздығының әсерін білу.

Сызбанұсқа жинақталады, яғни дәйекті түрде алты электролизер және кулонометр қосылатын сызбанұсқа жинақталады. Электролизер 55°С дейін қыздырылған № 4 электролитпен толтырылады және кейін ±10С дейінгі дәлдікпен температура ұсталынады. Бірінші үш электролизердағы электролит магнитті араластырғышпен немесе электролит циркуляциясы жолымен араластырылады, ал қалғандары- сығылған ауамен. Катодтық және анодтық тоқ тығыздықтары – 100, 200, 300 А/м2 әртүрлі аудан бетімен электродты қолдана отырып енгізіледі. Тоқ тығыздығының нақты мәнін жұмысшы электрод беті және электролизердағы ток мәнінен бастап анықталады.

Бұл тәжірибеде анод ретінде катод сияқты дайындалатын жұқа мыс фольгасы, қолданылады.

Тәжірибе кезінде катодтық Ек және анодтық Еа потенциал, электролиттегі кернеу төмендеуі өлшенеді. Анодтық және катодтық тоқ бойынша шығым және меншікті электрэнергиясы анықталады.

 **3 тәжірибе.** Мысты электрохимиялық рафинирлеудің технологиялық көрсеткіштеріне никель ионының концентрациясының және мысты электролиттегі негізгі қоспалардың әсерін үйрену: электролизердағы кернеу, тоқ бойынша шығым және меншікті электрэнергия.

Дәйекті түрде алты электролизер және кулонометр қосылатын сызбанұсқа жинақталады. Электролизерға № 4 немесе № 8 электролит құйылады: екінші және одан кейінгі электролиттерге сәйкесінше 25, 50, 100, 125 және 150 г/дм3 NiSO·7H2O қосылады және электролиз тоқ тығыздығы 200 А/м2 (электро­лит № 4) немесе 250 А/м2 (электролит № 8) жүргізіледі. Электролит температурасын 55°С ұстайды. Тәжірибе кезінде катодтық Ек және анодтық Еа потенциал, электролиттегі кернеу төмендеуі өлшенеді. Анодтық және катодтық тоқ бойынша шығым және меншікті электрэнергиясы анықталады. Бастапқы ерітіндінің өткізгіштігі өлшенеді және оның меншікті электрөткізгіштігі анықталады. Алынған нәтиже бойынша электролиттегі, электролизердағы кернеудің азаюы есептеледі. Айырымдылық проценті анықталады.

Тәжірибелік және есептік деректемелер 2- кестеге жазылады және анализ нәтижесі жүргізіледі.

 2 кесте Тәжірибе нәтижелері

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № электролит (тәжірибе1,3); араластыру әдісі ( 2 тәжірибе) | Тоқ тығызыдығы, А/м2 | Мыс массасы, кулонометрдегі тұнба, г | Катод | Анод | Электролиттегі кернеудің түсуі, В | Электролизердағы кернеу, В | Электрэнергияның меншікті шығымы, Вт·сағ/кг | Тоқ бойынша шығым, % |
| Тұнған металдың массасы, г | Ек, В | Еріген металдың массасы , г | Еа,В | өлшенген | есептелген | өлшенген | есептелген | катодтық | анодтық |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Зертханалық жұмыс № 6**

 **Марганецті диоксидті электрохимиялық жолмен алу**

Табиғатта марганец диоксиді бірнеше кристаллографиялық модификация түрінде кездеседі: β-МnО2 — пиролюзит және аз дәрежедегі α-МnO2— криптомелан және γ-МnO2 — рамсделит.

Халық шаруашылығында кеңінен қолданылатын нығыз, ірі кристалды ұнтақ γ-МnO2 ( ЭДМ-2 деп аталатын) алынды, яғни марганец-мырышты элементтердің оң электроды негізгі активті масса компонент қызметін атқарады. ЭДМ-2 алудың бірден – бір әдісі температураның жоғарылуы кезінде екі валентті марганец ерітіндісінің анодтық тотығуы құрайды.

Бөлме температурасында жақсы тотықтырғыштық және адсорбциялық қасиетке ие ұсақ дисперсті электрохимиялық марганец диоксиді алынады.

Марганец диоксидінің синтезі минералдық қышқыл ерітіндісіндегі марганец (II) тұзының анодтық тотығуына негізделген.

Анодта:

 Mn2+ + 2H2O = MnO2 + 4H+ +2e

катодта 2H+ +2e=H2

Марганец сульфаты үшін қосынды реакцияны келесі түрде көрсетуімізге болады:

MnSO4 + 2H2O*=* MnO2 + H2SO4 + Н2.

Стандарттық тепе - теңдік потенциалы Mn2+ + 2Н2О ↔ MnO2 + 4H+ +2e 1,23 В тең.

Бұл потенциал мәні оттек электродының стандартты потенциалымен сай келуі қосымша оттек түзілу реакциясының жүруіне алып келуі мүмкін, яғни осының салдарынан МnO2 тоқ бойынша шығымы 100 % аз болуы мүмкін.

МnO2 анодтық түзілу механизімі толық түсіндірілмеген. ЭДМ-1 түзілу жағдайында ( жоғары H2SO4 концентрациясы және төмен температура) аралық өнім марганец дисульфаты болуы мүмкін. Соңында ерітінді көлемінде баяу гидролизденіп, дисперсті МnО2 түзіледі:

 MnSO4 + H2SO4 *=* Mn(SO4)2 + 2H+ + 2e,

 Mn(SO4)2 + 2H2O =MnO2 + 2H2SO4.

Ұсақ дисперсті марганец диоксидін алу, салыстырмалы түрде жоғары тоқ тығыздығы мен электролиттің жоғары емес температурасында ерітінді көлемінде MnSO4 және H2SO4 құрамының жоғарылауына әкеледі.

**Жұмыстың мақсаты** – марганец диоксидін алудың техникасын меңгеру және электролиз параметрлерін анықтау.

**Тәжірибелік бөлім**

***Аппаратура және өлшеу әдістемесі***

Электролиз шыны ұяшықта жүргізіледі. Ұяшықтағы электролит термостатирлі болу үшін шыны түтік орнатылады, ортасында - шамамен 0,5 дм2 аудан бетімен қорғасын аноды, екі жағдайда да тот баспайтын болат ЭИ-953 (ОХ28Н23МЗДЗТ) түріндегі екі катод жалғанады.

**Қондырғының электрохимиялық сызбанұсқасы:**

****

1-шыны стакан 2-катодты болат 3-қорғасын аноды 4-термопар 5-вольтметр, 6-амперметр, 7- тоқ көзі Б5-43.

Тәжірибе ( ЭДМ-1 алу). *Құрамы*: 30г(100г/л) Mn; 300мл H2O; 0,8(10 г/л) H2SO4. Электролит 80—90 °С қыздырылады және осы температурада ұсталады. Біз токты, уақытты, температураны, кернеуді өлшейміз.

Электролиз жүргізіп болғаннан соң, барлық электролизердан электродтар алынады, ал электролитті тұнбасымен МnO2 бірге басқа стаканға ауыстырады. Осы уақытта ыдырамаған марганец (IV) қосылысының гидролизі мен қосымша біршама мөлшерде МnО2 түзіледі.

 Электролитті декантациялап МnО2 тұнбасын бөліп алып, SO42-  іздері жоғалғанша дистилденген сумен шайып, сүзеді. Электролиттегі MnSO4  соңғы концентрациясын аналитикалық әдістеме бойынша анықтайды.

Есептік деректер 1-кестеге енгізіледі және МnО2 ток бойынша шығымын %; МnО2 массасын, г; электршығым, Вт·сағ/кг; пайдалы әсер коэффициентін есептейді.

 m = I·t·M/nF; m - металл массасы, г; I - ток, А; t - уақыт, мин; М - мол.масса; n- электрон саны; F – Фарадей саны (96500 кг/моль);

ТБШ = m1/m2·100%; m1 – тәжірибелік масс, г; m2 - теориялық масса, г;

W2 = U2\*I2\*t2; U2 - тәжірибелік кернеу, В; I2 - тәжірибелік ток, А; t- уақыт, мин;

ПӘК = W1/W2·100%;

W1- теориялық электр шығымы. Вт·сағ/кг; W2- тәжірибелік электр шығымы;

U1 = ΔG/nF = 1.6B ΔG = 318,86; I = 1.8A; t = 2мин; T0 = 500C;

1 Кесте

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Бастапқы деректер | Масса (MnO2) тәжір,г | Масса (MnO2) теор,г |  ТБШ % | W1, Вт\*с/кг | W2,Вт·с/кг | ПӘК, % |
|  |  |  |  |  |  |  |

**Әдебиеттер**

1. Прикладная электрохимия / Под ред. А. П. Томилова. - М.: Химия, 1984.

2. Прикладная электрохимия / Под ред. А. Л. Ротиняна. - Л.: Химия, 1974.

3. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981.

3. Флеров В. И. Сборник задач по прикладной электрохимии. -М.: Высшая школа, 1987.

4. Н. Н. Федотьев. А. Ф. Алабышев. А. Л. Рогинян. П. М. Вячеславов. П. Б. Животинский. А. А. Гальнбек. «Прикладная электрохимия».. - Ленинград, 1962.

6. Егорова К. В., Курбатова С.В. Физическая химия часть III Электрохимия – Самара: Изд-во «универс - группа», 2006, -108 с.

7. Вячеславов П. М. Электролитические сплавы. - Л.: Машиностроение, 1985.

8. Вячеславов П. Т., Волянюк Г. А. Электрохимическое формование. - Л.: Машиностроение, 1978.

9. Белая Н. И., Белый А.В. и др. Практикум по электрохимии. - Донецк: ДанНУ, 2010 – 114 с.

10. Ильин В. А. Технология изготовления печатных плат. - Л.: Машиностроение, 1984.

11. Баймаров В.М. Основы электрохимии. - М.: ACADEMIA, 2005. - 238.

12. В.С.Лаврус. «Батарейки и аккумуляторы»,"Наука и Техника", 1995.

13. Румянцев Е. М., Давыдов А. Д. Технология электрохимической обработки

 металлов. - М.: Высшая школа, 1984.