

ӨЖ 541.135.7:669.35'5

Р.Н. НҮРДІЛЛАЕВА, А.Б. БАЕШОВ

## ЖЕЗДІҢ НАТРИЙ ХЛОРИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЕРУ КИНЕТИКАСЫ МЕН МЕХАНИЗМІ

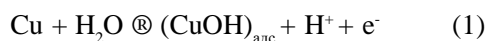
Жездің электрохимиялық қасиеті натрий хлориді ерітіндісінде потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Нейтрал ортадағы құйма компоненттері еруінің кинетикалық заңдылықтары және механизмдері қарастырылды. Үрдістің кинетикалық шамалары: диффузия коэффициентінің, тасымалдау санының, электродтық процестің жылдамдық константасының, реакция реті және активтендіру энергиясының мәндері есептелінді.

Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарды түсіру негізінде олардың ерітінді құрамы мен температураға және басқа да физика-химиялық параметрлерге тәуелділігін зерттеу, электрод бетінде жүретін үрдістердің табиғаты туралы толық мәлімет алуға мүмкіндік беретіні белгілі [1]. Поляризациялық қисықтардың формаларын жан-жақты талдау жасау – электрод-электролит фазааралық шекарасында жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларының жүру кинетикасы мен механизмін анықтауға мүмкіндік береді.

Осыған орай, Cu-Zn құймасы компоненттерінің электрохимиялық еруінің кинетикалық заңдылықтарын зерттеу мақсатында натрий хлориді ерітіндісінде жез электродының потенциодинамикалық режимде катодты, анодты және циклді поляризациялық қисықтары түсірілді.

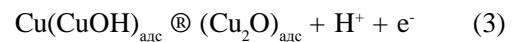
Негізгі вольтамперлік өлшеулер СВА-1БМ потенциостатында, 10мВ/с потенциал өзгеру жылдамдығымен түсірілді, ал қисықтарды жазу Н307/1 планшетті қос координатты потенциометр-де іске асырылды. Вольтамперлік өлшеулердің әдістемесі [2] жұмыста толығымен келтірілген. Салыстырмалы электрод қызметін күмісхлорлы ( $E=+0,203В$ ), көмекші электрод қызметін платина электроды атқарды. Ұсынылып отырған мақалада потенциалдардың мәндері, күмісхлорлы электродына салыстырып келтірілді. Зерттеу жұмысында электрод материалы ретінде Cu-Zn құймасы – жез электроды (құрамы: Cu – 86%, Zn – 13,67%, қоспалар мөлшері – 0,33%) қолданылды.

Потенциалдың анод-катод бағытындағы циклдік өзгерісінде екі толқын байқалады, біріншісі (1-сурет, 1-қисық, а-максимумы) мыс (I) қосылыстарының түзілуін сипаттайды:

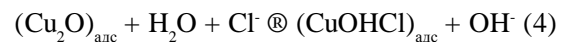


Бейтарап ортада жездің еру жылдамдығының күрт төмендеуі  $Cu_2O$  беттік тотықтың түзілуімен бай-

ланысты:



Анодты поляризация кезінде, электрод бетіндегі мыс (I) тотығы төменде көрсетілген механизм бойынша мыс (II) иондарын түзе еруі мүмкін:

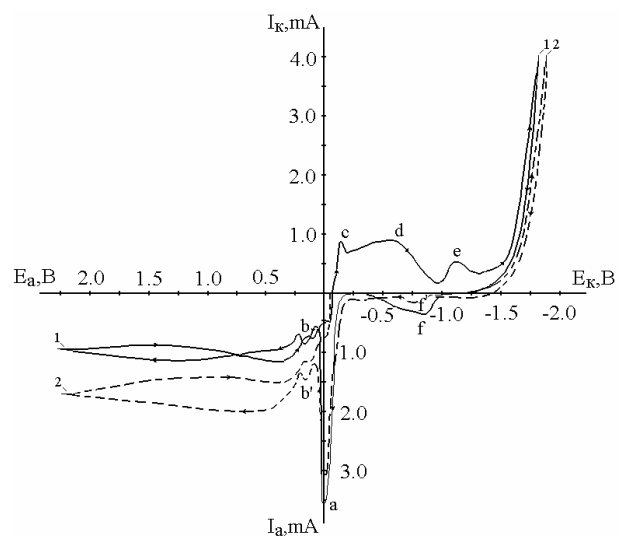


Екінші толқын (1-сурет, 1-қисық, b-максимумы), екі валентті мыс тотығының түзілуіне тәуелді деп жорамалдауға болады:

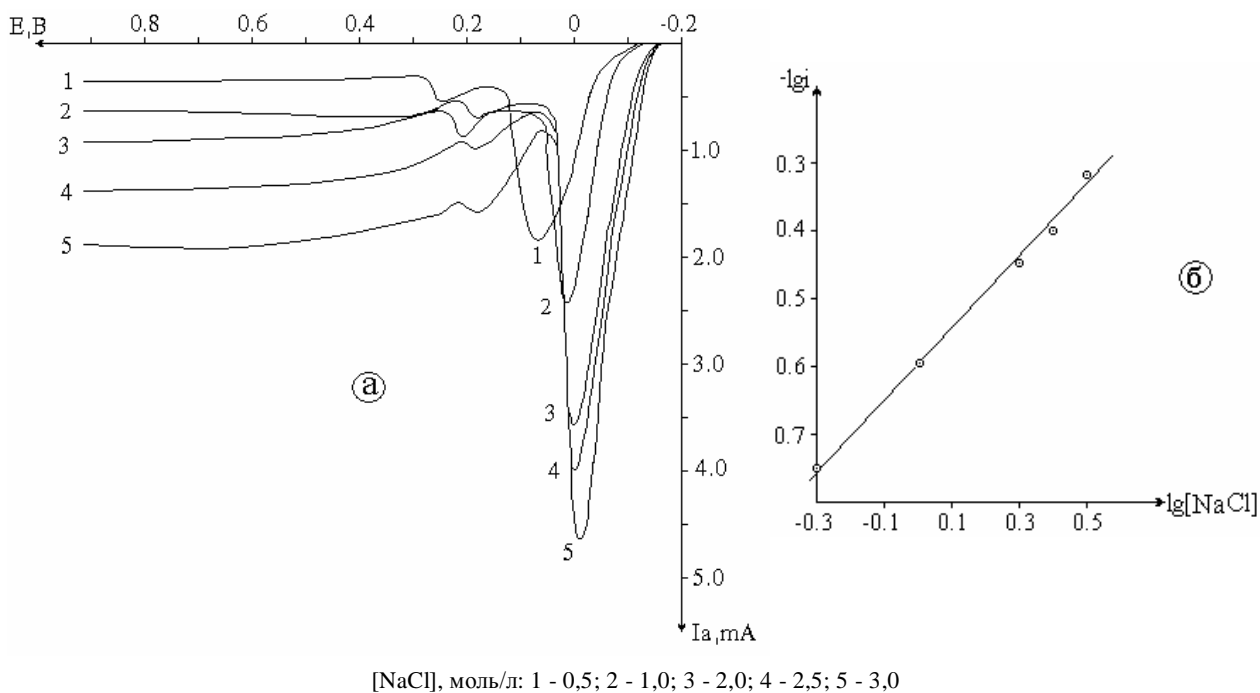


Бұл полярограммада, мырыштың тотығуы толқындары тіркелмейді.

Анодтан катодтық потенциалдар аумағына бағытталған вольтамперлік қисықта, үш толқын бай-



1-сурет. Жез электродының 2,0 моль/л натрий хлориді ерітіндісіндегі анод-катод (1) және катод-анод (2) бағытындағы циклді поляризациялық қисықтары



2-сурет. Натрий хлориді ерітіндісінің әртүрлі концентрацияларында түсірілген жез электродының анодты поляризациялық қисықтары (а) және NaCl ерітіндісі концентрациясы мен шектелген ток биіктігі логарифмдерінің тәуелділігі (б)

қалады. Стандартты электрод потенциалдарының мәнін негізге алсақ, бірінші толқын (1-сурет, 1-қисық, с-максимумы) мыс (II) тотығының мыс (I) оксидіне тотықсыздануына сәйкес келеді. Катод бағытындағы екінші толқын мыс (I) тотығының металдық мысқа тотықсыздануын (1-сурет, 1-қисық, d-максимумы) өрнектейді. Ал, «минус» 1,1 ... 1,25 В потенциалдар аумағында мырыш (II) қосылысының металдық мырышқа дейін тотықсыздану толқыны тіркелді (1-сурет, 1-қисық, e-максимумы). Анодтық полярограммада мырыштың тотығу толқыны тіркелмегенмен, бұл оның анодты еритіндігінің дәлелі. Көрсетілген осы реакциялардың жүруі, полярограммадағы ток максимумдары арқылы айқын байқалады. Одан ары «минус» 1,5 В потенциалдар аумағында сутектің бөліну толқыны байқалады. Анодтық аумақта мырыштың тотығу толқыны байқалмағанымен, сутектің бөліну үрдісінен кейін анод бағытында потенциал бергенде, электрод бетінде тотықсызданған металдық мырыштың екі валентті қосылысына дейін қайта тотығу толқыны (1-сурет, 1-қисық, f-максимумы) полярограммада анық тіркелді.

Поляризациялық қисықты катод-анод бағытында түсіргенде (1-сурет, 2-қисық), полярограммада

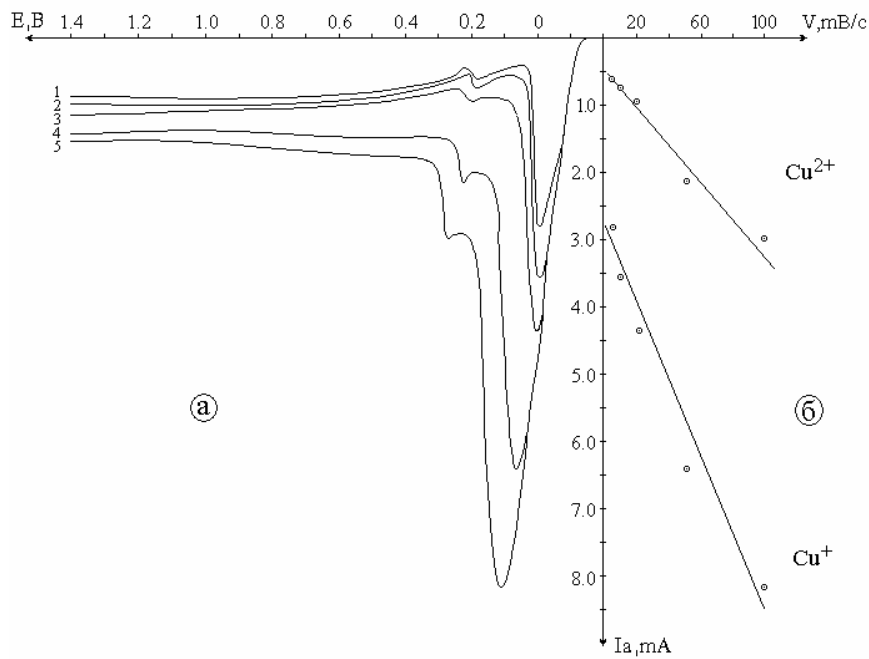
мырыштың әлсіз тотығу толқыны (f-максимумы) байқалады. Одан кейін анод бағытында мыстың тотығуын сипаттайтын (3, 7)-реакцияларға сәйкес екі толқын байқалып, негізгі үрдістер қайталанатын.

Циклді режимдегі вольтамперограммалар нәтижелері әдеби деректердегі мәліметтерге сәйкес [3, 4], жез электродының анодтық еруі, негізінен құйма құрамындағы мыстың еруімен анықталатындығын көрсетті.

Натрий хлориді ерітіндісінің концентрациясын ұлғайту, 2-суретте көрсетілгендей, заңды түрде тотығу тогының биіктігін жоғарылатады. Тәжірибе нәтижелері негізінде  $\lg[\text{NaCl}] - \lg i$  координатасында түсірілген тәуелділік – түзу сызықты. Осы тәуелділік бойынша есептелген реакция реті 1,01-ге тең.

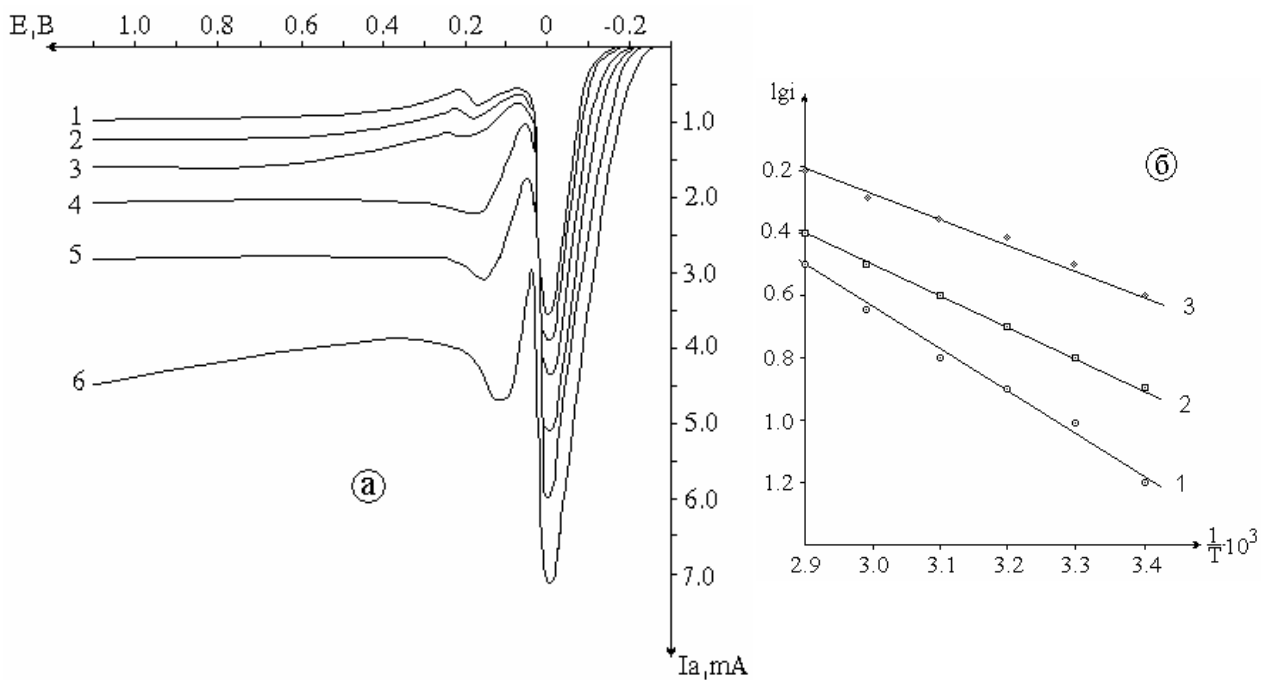
Жездің анодты тотығу қисықтары 5-100 мВ/с интервал аралығында түсіргенде, потенциалдың берілу жылдамдығының жоғарылауымен ток максимумы биіктігінің өсетіндігін көрсетті (3-сурет). Мұндай потенциалдың берілу жылдамдығы мен шектік ток мөлшері арасындағы байланыстың пропорциональды түрде өсуі, тотығу реакциялары жылдамдығының артатынын және диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Поляризациялық қисықтарды Галлюс әдістемесі



Потенциал берілу жылдамдықтары (мВ/с): 1-5; 2-10; 3-20; 4-50; 5-100

3-сурет. Натрий хлориді ерітіндісіндегі (2,0 моль/л) потенциалдың әртүрлі берілу жылдамдығында түсірілген жез электродының анодты поляризациялық қисықтары



1 -  $\Delta E = 0,3$  В; 2 -  $\Delta E = 0,35$  В; 3 -  $\Delta E = 0,4$  В

Ерітінді температурасы (К): 1 - 293; 2 - 303; 3 - 313; 4 - 323; 5 - 333; 6 - 343

4-сурет. Натрий хлориді ерітіндісіндегі (2,0 моль/л) жез электродының әртүрлі температурадағы анодты поляризациялық қисықтары (а) және ерітінді температурасына тотығу тогы биіктігі логарифмдерінің тәуелділігі (б)

бойынша [5, 6] өңдеу негізінде – құйма құрамындағы мыс (I) және мыс (II) иондарының есептелген тасымалдау санының ( $a_n$ ), диффузия (D) коэффициентінің және электродтық үрдістің жылдамдық константасының (k) мәндері сәйкесінше:  $a_{n(\text{Cu(I)})} = 4,19 \cdot 10^{-2}$ ,  $a_{n(\text{Cu(II)})} = 4,03 \cdot 10^{-3}$ ,  $D_{\text{Cu(I)}} = 2,96 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{\text{Cu(II)}} = 4,46 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с,  $k = 3,21 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup> құрады.

Электродтық поляризацияның табиғаты, электрхимиялық реакция жылдамдығына температураның әсерін зерттеу арқылы анықталуы мүмкін. Осыған орай, зерттеу жұмысымызда, жездің тотығуына температураның әсері қарастырылды (4-сурет). Ерітінді температурасын 293-303 К аралығында өзгерткенде, құйманың тотығу тогының биіктігі заңды түрде артады.

Шешуші кезеңде химиялық реакциялардың жылдамдығы, активтендіру энергиясымен анықталатыны белгілі. Температуралы-кинетикалық әдіспен анықталған активтендіру энергиясының мәні  $DE=0,04$  В үшін 13,83 кДж/моль,  $DE=0,07$  В үшін 18,08 кДж/моль,  $DE=0,10$  В үшін 26,47 кДж/моль, ал орта мәні 19,46 кДж/моль шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан электрхимиялық реакцияның диффузиялық режимде жүретінін және үрдістің біртіндеп кинетикалық аумаққа ығысатынын көрсетеді.

Сонымен, алғаш рет жез электродының электрхимиялық қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарын түсіру арқылы жан-жақты зерттеліп, оның натрий хлориді ерітіндісіндегі тотығу механизмдерінің ерекшеліктері көрсетілді.  $I_{gi} - I_{g}[NaCl]$  тәуелділігі бойынша реакция реті (n) және активтендіру энергиясы ( $E_{акт.}$ ), тасымалдау ( $a_n$ ) санының, диффузия (D) коэффициентінің және электродтық үрдістің жылдамдық константасының (k)

мәндері есептелінді.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1975. – 560 с.
2. Баешов А.Б., Нұрділлаева Р.Н. Cu-Zn құймасының электрхимиялық қасиетін натрий сульфаты ерітіндісінде потенциалды динамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу // ҚР ҰҒА Хабаршысы. 2005. № 4. С. 135-140.
3. Рылкина М.В., Селезнева Ю.Г., Решетников С.М. Анодное поведение Cu-Zn-сплавов в перхлоратных средах / / Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 494-500.
4. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добряня М.А. и др. Электрохимическое поведение латуни Л-62 в растворах различного состава // Вестник Харьковского национального университета. Серия хим. 2001. № 33. С. 115-118.
5. Галлос З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
6. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. - М.: Высш. школа, 1983. 191 с.

#### Резюме

Исследовано электрохимическое поведение латуни путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых в растворе хлорида натрия. Рассмотрены кинетические закономерности и механизмы растворения компонентов сплава в нейтральной среде. Рассчитаны кинетические величины процесса: коэффициент диффузии и числа переноса, константы скорости электродного процесса, порядок реакции, энергия активации электродного процесса.