

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
Химия және химиялық технология факультеті

Электрохимияның қолданбалы аспектілері



Дәріс 2

Заряд алмасу үдерісінің
кинетикасы мен механизмі. Заряд
алмасу үдерісінің кинетикасын
зерттеу әдістері және негізгі
теориялары

Электрхимиялық реакция келесі процестерден тұрады:

- 1) Реагенттің электродқа тасымалдануы;
- 2) Ауыспалы күйдің пайда болуы;
- 3) Заряд тасымалдану;
- 4) Ауыспалы күйдің бұзылып, өнімнің түзілуі;
- 5) Өнімнің ерітіндіге тасымалдануы;

Электрохимиялық реакцияның маңызды бөлігі – зарядталған бөлшектердің (иондар немесе электрондар) екі фазалар арасындағы шекарада тасымалдануы болып табылады.



Электродтық реакция – міндетті түрде заряд тасымалдану кезеңінен тұратын фазааралық процесс. Бұл реакцияның типінің жылдамдығы ең баяу кезеңмен анықталатыны белгілі, ал оның жалпы жылдамдығы беттіктің ауданымен байланысты болып келеді.

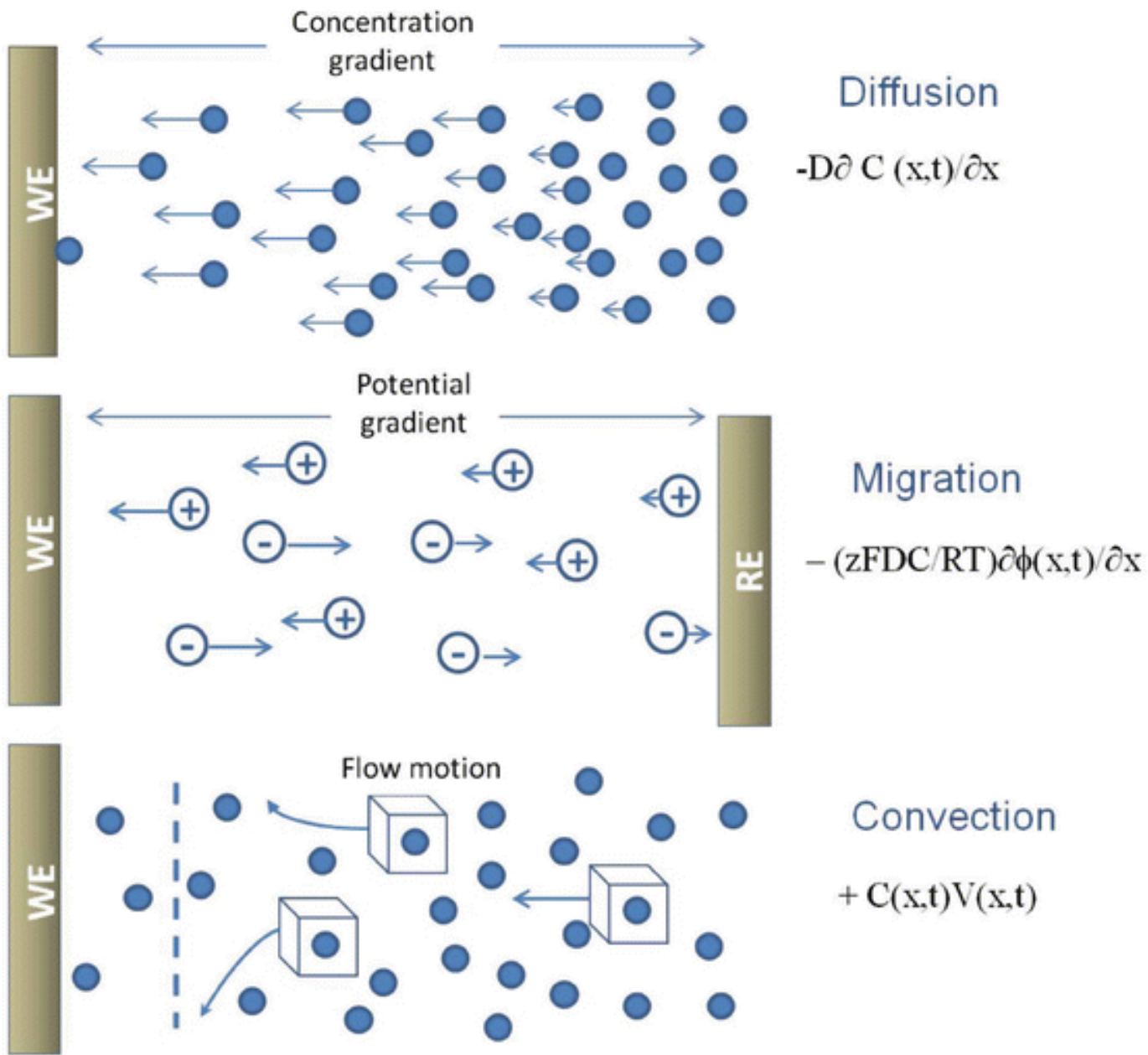
Электродтық реакция заряд тасымалдану процесімен жүретін барлық процестерден тұрады:

- Химиялық реакция;
- Құрылымдық қайта құрылу;
- Адсорбция;

Электродтық процесстер дегеніміз ұяшықтан электр тогын өткізгенде электродта орын алатын барлық процесстер мен өзгерістерден тұрады.



- **Конвекция** электролиттің (ерітінді немесе құйма) жалпы қозғалысын сипаттайды. Конвекцияның келесідей түрлері болуы мүмкін:
 - Табиғи. Тығыздық градиенттері, ағын, температура және ерітінді ішіндегі қысымға байланысты болып келеді;
 - Мәжбүрлі. Қозғалыс сыртқы әсерлерден туындайды.
- **Диффузия** – концентрация градиенті әсерінен туындайтын химиялық потенциал әсерінен бөлшектердің қозғалуы; Диффузия гидродинамикалық радиус, тұтқырлық шамаларына тәуелді болып келетін бөлшектердің қозғалғыштығына тәуелді.
- **Миграция** – электро тогының әсерінен иондардың қозғалысы. Миграциялану тек зарядтадған бөлшектерде ғана орын алады.



МАРКУС МОДЕЛІ

Маркус моделінің негізінде келесі гипотезалар жатыр:

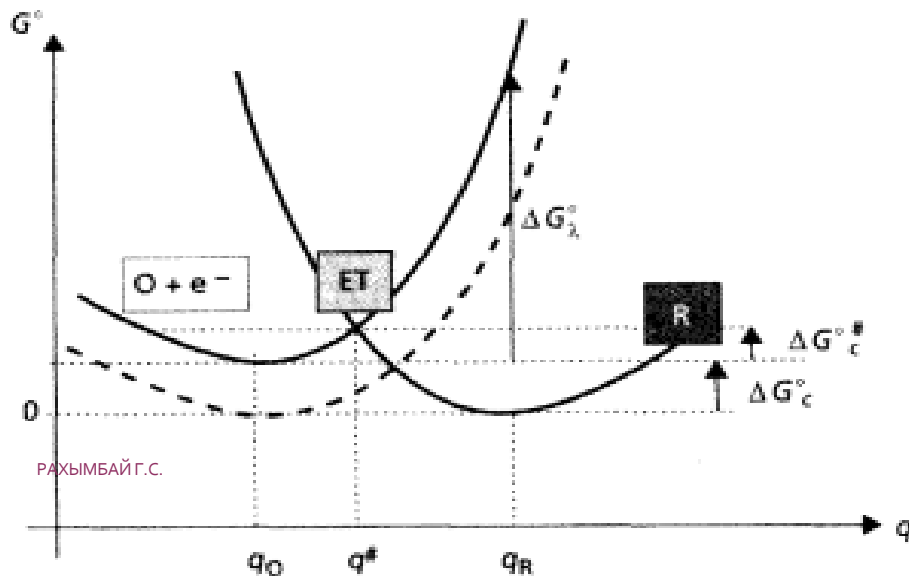
- Сфераішілік ауысуы типті электрондық ауысу кванты процесс болып табылады және электрод пен реактив арасындағы туннелді ауысу бойынша жүзеге асады.
- Тасымалданатын электрон Ферми деңгейіне ауысады (немесе бұл деңгейден шығады).
- Реагент электрон тасымалдану кезінде электродтан белгілі арақашықтықта болады.
- Тотықтырғыштың немесе тотықсыздандырғыштың стандартты бос энергиясы параболалық заң бойынша өзгереді.

$$G_{O+e^-}^\circ(q) = \frac{k_q}{2}(q - q_O)^2 + (\Delta G_c^\circ)\xi;$$

$$G_R^\circ(q) = \frac{k_q}{2}(q - q_R)^2,$$

Екі параболаның қиылысқан жері екі теңдеудің шешімі болып табылады: $q^\# = \frac{q_R + q_O}{2} - \frac{(\Delta G_c^\circ)\xi}{k_q(q_R - q_O)}$.

Парабола үшін теңдеуді қолдана отырып катодты активация үшін бос молярлы энтальпия мәнін аламыз:



$$\Delta G_c^{\circ\#} = \frac{G_O^\circ(q^\#) - G_O^\circ(q_O)}{\xi} = \frac{\Delta G_\lambda^\circ}{4} \left(1 - \frac{\Delta G_c^\circ}{\Delta G_\lambda^\circ}\right)^2 = \frac{\Delta G_\lambda^\circ}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^\circ)}{\Delta G_\lambda^\circ}\right)$$

МАРКУС МОДЕЛІНІҢ КЕМШІЛІКТЕРІ МЕН АРТЫҚШЫЛЫҚТАРЫ:

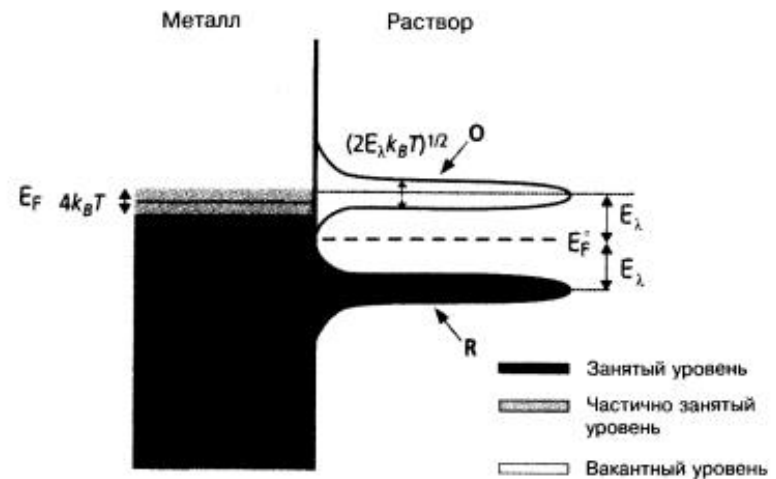
Кемшілігі: Ферми деңгейінен төмен энергетикалық деңгейлерге электрондардың (зарядтардың) тасымалдануын қарастырмайды.

Артықшылығы: Алмасу коэффициентінің кейбір жағдайларда потенциал мәніне тәуелді болатынын ескереді:

$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial \Delta G_c^{\circ\#}}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^\circ)}{2\Delta G_\lambda^\circ}$$

ГЕРИШЕР МОДЕЛІ

Электрондардың тотықсыздану бағытында тасымалдануы үшін ерітінде вакантты деңгейлер болуы қажет. Ал тотығу бағытында тасымалдану үшін ерітіндідегі донормен толтырылған энергетикалық деңгейлер болуы қажет.



ЗАРЯД ТАСЫМАЛДАНУ МЕХАНИЗМДЕРІ

- 1) Металл иондары ерітіндіден металға өтіп, электродтың заряды оң мәнге ие болады. Электродтың заряды оң болғандықтан, ол өзінің бетіне теріс зарядты аниондарды тартады. Сөйтіп, оң зарядты мыс электродының бетінде теріс зарядты қабат пайда болып, оның потенциалының күрт өзгеруі байқалады. Электродтың оң заряды мен электролиттің теріс заряды бір-бірімен жанасып қос электрлік қабат түзеді.
- 2) Электродты ерітіндіге салған кезде металл атомдары оң зарядты ион түрінде ерітіндіге өтеді. Бұл кезде электрондар электродта қалып, ол ерітіндімен салыстырғанда теріс зарядталады, ал оның бетіне оң зарядты иондар тартылып, оның бетінде оң және теріс зарядталған қабаттар түзіледі. Осылайша бұл жағдайда қос электрлік қабат түзіліп, электрод потенциалының өзгеруі байқалады.
- 3) Металл электродын ерітіндіге салғанда ерітіндіде металл ионы болмайтын жағдайды қарастырсақ. Электрод пен ерітінді арасындағы тотығу және тотықсыздану реакциялары негізінде тура және кері реакциялардың теңескен кезінде тепе-теңдік потенциалы пайда болады. Электродтың бетінде заряд пайда болып, оның бетінде қос электрлік қабат пайда болады және потенциалдың күрт өзгерісі байқалады.

Электрхимиялық реакцияның жылдамдығын анықтаудың ең қарапайым жолы – электр тізбегі арқылы өтетін токты өлшеу:

$$I = dQ / dt$$

Ток мәні электрод ауданына пропорционалды болғандықтан, реакция жылдамдығын сипаттау үшін ток тығыздығы қолданылады:

$$j = I / A$$

Ток тығыздығы мен реакция жылдамдығының қатынасына тең болатын беттік аудан бірлігіне тәуелді реакция жылдамдығы келесідей жазылады:

$$j = nFv$$

Егер заряд тасымалдану үдерісі реакцияның жылдамдығын анықтайтын саты болса, Батлер-Фольмер реакциясы қолданылады:

$$j = j_0 \left[-\exp(-\alpha_c n f \eta) + \exp(\alpha_a n f \eta) \right]$$

Ом заңына сәйкес заряд тасымалдану кедергісі : $R_{ct} = RT/nFj_0$

Жоғары асқын кернеу мәндерінде реакция тек катодтық немесе анодтық бағытта жүзеге асады:

$$j_c = -j_0 \exp(-\alpha_c n f \eta) \text{ if } \eta \ll 0$$

$$j_a = j_0 \exp(\alpha_a n f \eta) \text{ if } \eta \gg 0$$

Бұл теңдеулердің логарифмдік түрі Тафель теңдеуі деп аталады:

$$\eta = a + b \log |j|$$

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Электрохимия // Москва «Химия» - 2006
2. 2 Лукомский Ю.Я , Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии// Издательский Дом «Интеллект», 2008. - 424 с.
3. 3 Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 108 б.
4. 4 Сборник задач по электрохимии: Учеб. Пособие для вузов/Н.А. Колпокова. – М.2003
5. 5 А.Баешов, А.К.Баешова, С.А. Баешова. Электрохимия. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 312 б.
6. 6 Allen j. Bard Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2nd ed. - 2001
7. 7 Lefrou, Christine, Fabry, Pierre, Poignet, Jean-Claude Electrochemistry The Basics, With Examples Springer -2012, 347 p.
8. R. Compton, G. E. Banks Understanding Voltammetry //3rd edition. | [Hackensack] New Jersey : World Scientific, [2018]