

## Электрохимияның қолданбалы аспектілері

### Дәріс 1

Фазааралық шекарада химиялық энергияның  
электр энергиясына өзара айналуы;  
электрохимиялық үдерістердің өту  
ерекшеліктері

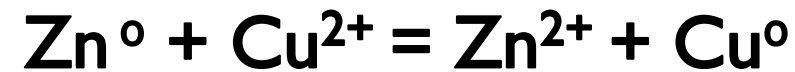
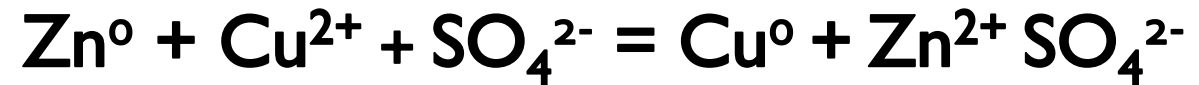
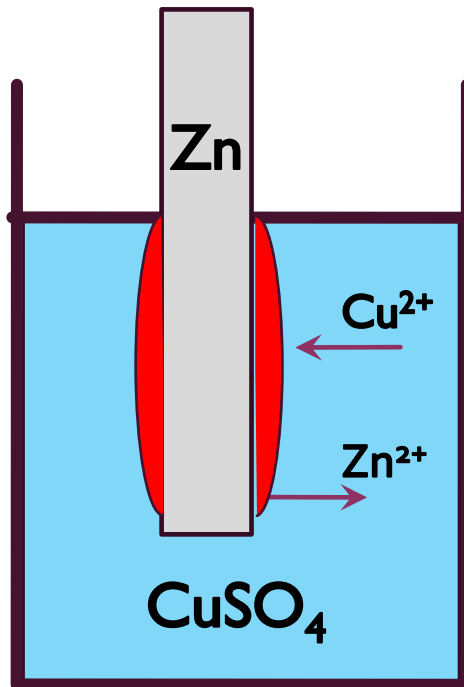
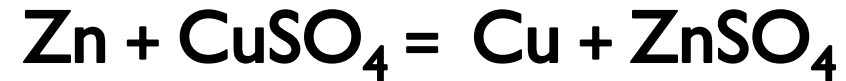
# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- **Электрохимия** – ионды жүйелердің физика-химиялық қасиеттерін, зарядталған бөлшектер қатысында жүретін фаза аралық процестерді зерттейтін ғылым.
- Электрохимия – электр энергиясы мен химиялық өзгерістер арасындағы әрекеттесулерді қарастыратын физикалық химияның бөлімі.
- Ол өлшенетін және сандық құбылыс ретінде қарастырылатын электр тогы мен химиялық өзгеріс арасындағы байланысты зерттейді. Сонымен бірге электр тогын қандайда бір нақты химиялық өзгеріс нәтижесі ретінде немесе химиялық реакция берілген электр тогының нәтижесі ретінде қарастыруға болады.

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

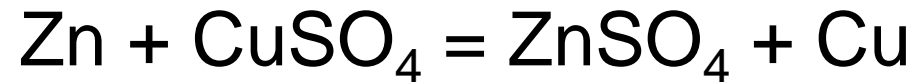
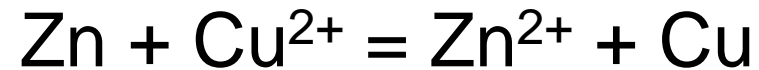
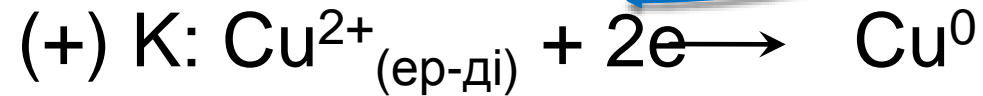
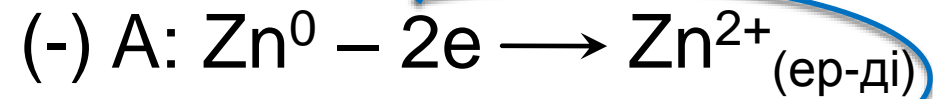
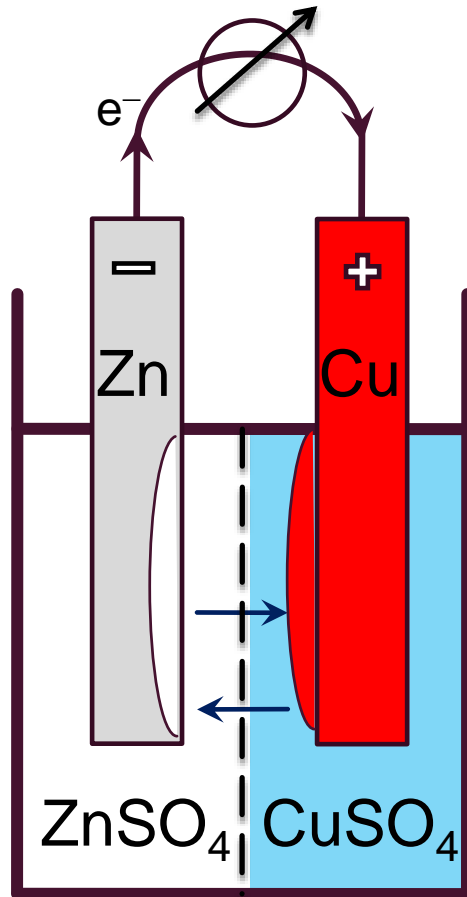
- Электрхимиялық реакциялар кезінде электродтар арасында электр зарядтары алмасса, иондар электрхимиялық ұяшықтардағы электролитте алмасады.
- Бұл реакциялар электрхимиялық ұяшықтың (электродтарда) әр түрлі бөлігінде жеке-жеке жүреді және олар өзара электролит ерітіндісіндегі ион алмасу мен ұяшықтың сыртқы электр тізбегіндегі электрон алмасу арқылы байланысқан.
- Қорыта айтқанда, электрохимия электрхимиялық ұяшықта өтетін жалпы реакцияларды сипаттайды және әр түрлі құрылғылар үшін токтар мен потенциал айырымын («кернеу») нақты анықтауға мүмкіндік береді.

## Тотығу-тотықсыздану реакциясына мысал



## Якоби- Даниэл гальваникалық элементі

Электродты процестер:



ГЭ қысқаша сызбасы:

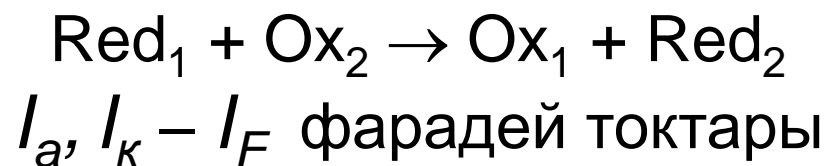
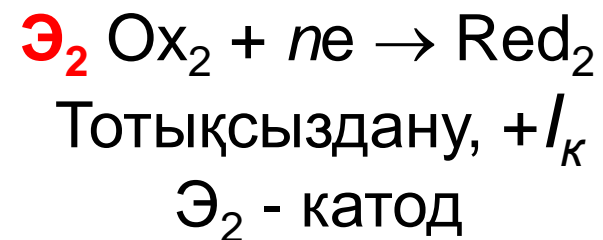
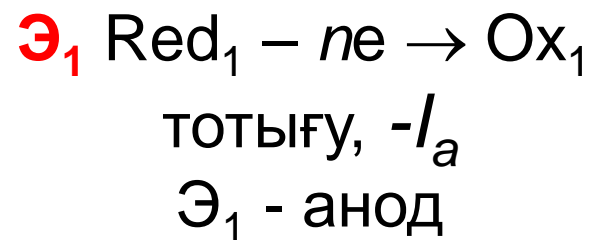
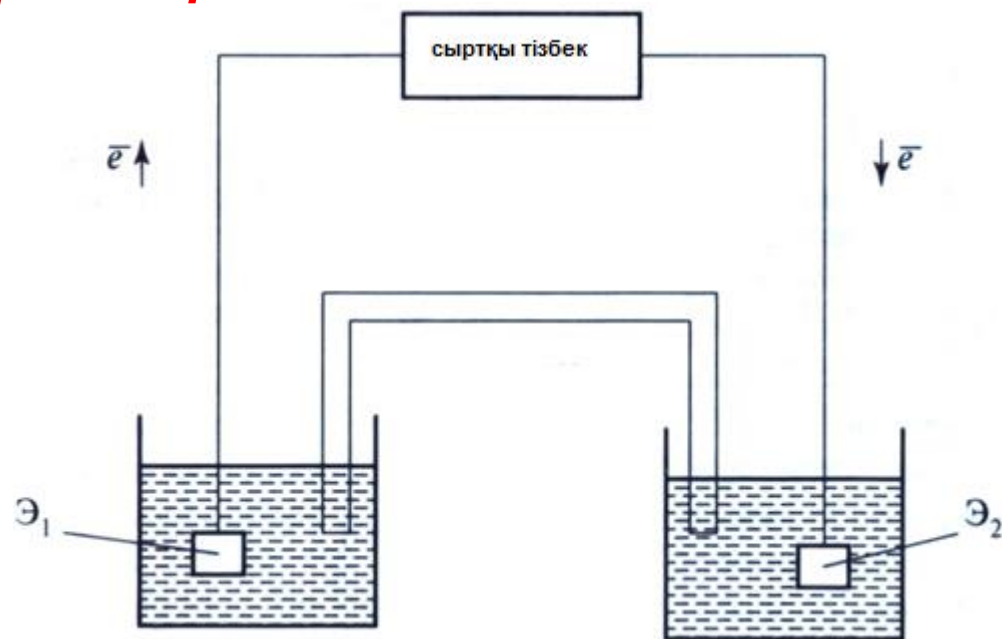


Химиялық реакцияның энергиясы электр энергиясына түрленетін қондырғы *электр энергияның химиялық көзі* немесе *химиялық ток көздеті (ХТК)* деп атайды.

**Қайтымсыз реакциялар** өтетін ХТК техникада гальваникалық элемент деп атайды: оларды қайта зарядтауға болмайды және бір рет қана қолданылады.

**Қайтымды реакциялар** өтетін ХТК *аккумуляторлар* деп атайды: оларды қайта зарядтауға болады және бірнеше рет қолданылады.

## Электрхимиялық ұяшық



- Электрхимиялық ұяшық екі электротан тұрады
- Екі электрод жеке жұмыс жасайды және әр қайсысы ұяқтың жұмысына жеке үлес қосады
- $E_{\text{cell}}$  бұл Анод пен Катод электрод потенциалдарының арасындағы айырмашылық



## Электр қозғаушы күш (ЭҚК)

$$\Delta G < 0$$

$p = \text{const}$  және  $T = \text{const}$  кезінде  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ,  
Мұндағы  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ , а  $\Delta U = Q_p - A$  ( $A = p\Delta V + A_{\text{эл}} + \dots$ )

$$\Delta G = \cancel{Q_p} + \cancel{p\Delta V} - \cancel{p\Delta V} - A_{\text{эл}} - T \cdot \Delta S$$

Қайтымды процестер үшін  $Q_p = T \cdot \Delta S$ , сәйкесінше

$$\Delta G = -A_{\text{эл}} = -q \Delta E < 0$$

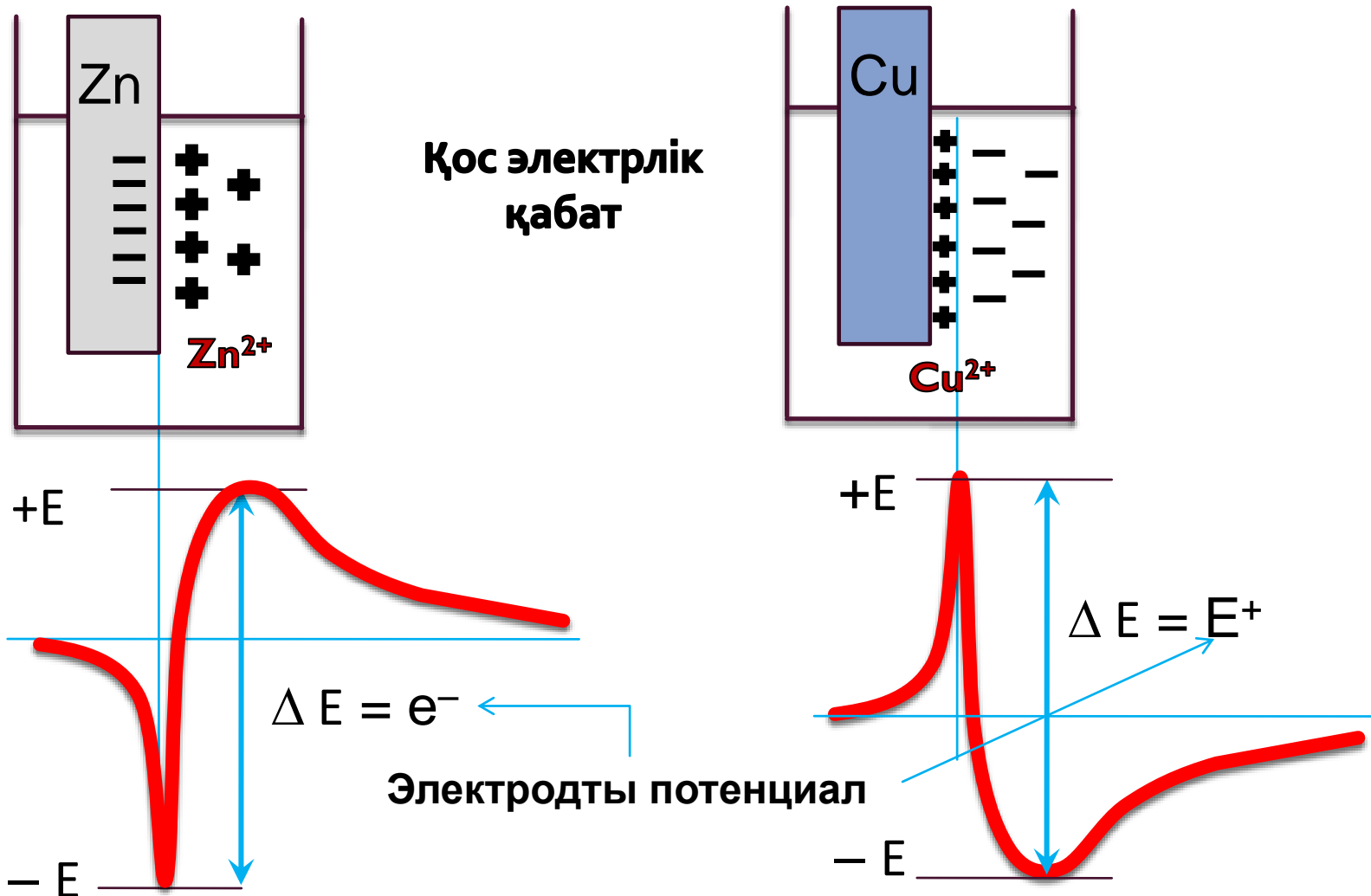
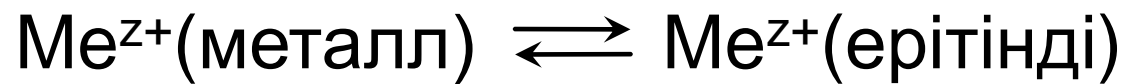
$q = n F$ , мұндағы  $F = e^- N_A = 96500 \text{ Кл (А} \cdot \text{сек)} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$

$$\Delta G = -A_{\text{эл}} = -n F \Delta E < 0 \quad \text{яғни} \quad \Delta E > 0$$

$\Delta E$  – тотықсызданған және тотыққан түрдің потенциал айырым, онда

$$\text{ЭҚК} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$$

# Электродты потенциалдың туындауы



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$E$  – тотығу – тотықсыздану жұбының реалды (тепе – теңдік) потенциалы, В;

$E^0$  – стандартты тотығу – тотықсыздану потенциалы, В.

$R$  – әмбебап газды тұрақтылық, 8,314 Дж/К · моль тең;

$F$  – Фарадей саны, 96500 Кл тең;

$n$  – тотығу-тотықсыздану жартылай реакциясына қатысатын электрондар саны;

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  – заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активік концентрациялары.

$$a_{Ox} = a_{Red} = 1$$

$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 0, \quad E = E^0$$

Нернст теңдеуіндегі тұрақты шамалардың мәндерін қойып және натуралды логарифмді ондық логарифмге ауыстырсақ, онда 25° С үшін бұл теңдік келесі түрде жазылады

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

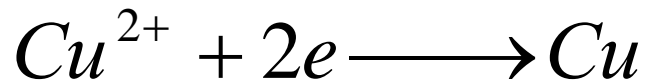
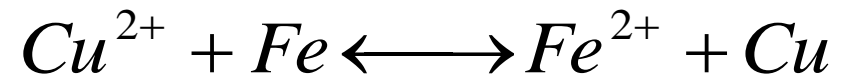
Сұйытылған ерітінділер үшін активтіктердің орнына тепе-теңдік концентрацияларды қолдануға болады

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

Тотығу-тотықсыздану реакциялардың бағытын электр қозғауыш күшінен және тепе-теңдік константасынан анықтауға болады.

**ЭҚК > 0** реакция тура бағытты жүреді,

**ЭҚК < 0** – кері реакция жүреді.



$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44V$$



$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34V$$

Мыс ионы – тотықтырғыш, темір – тотықсыздандырғыш.

РАХЫМБАЙ Г.С.  $\text{Э.Қ.К.} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = 0.34 - (-0.44) = 0.78 \text{ V} > 0$

# ЭЛЕКТРОДТАР

## Электрод

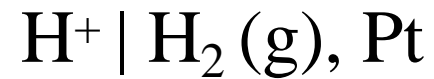
## Электродта өтетін реакция

a)	Металл катионы ерітіндіде   металл $Zn^{2+} (aq)   Zn(қ)$ Тотыққан түрі сол жағында, ал тотықсызданған түрі оң жағында жазылған	$Zn^{2+} (aq) + 2e^{-} \rightarrow   Zn(қ)$
b)	Ион ерітіндіде   Газ, инертті материал $H^{+} (aq)   H_2 (г), Pt$ Реакция металл бетінде өтеді	$2H^{+} (aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2 (g)$
c)	Ион   ерімейтін тұз, металл $Cl^{-} (aq)   AgCl(қ), Ag(қ)$ Каломельді электрод	$AgCl(қ) + e^{-} \rightarrow Ag(қ) + Cl^{-} (aq)$
d)	Ион   бейметалл $I^{-} (aq)   I_2 (S)$	$I_2 (қ) + 2e^{-} \rightarrow 2I^{-} (aq)$
e)	ион   матлл амальгамасы $Zn^{2+} (aq)   Zn (Hg)$	$Zn^{2+} (aq) + 2e^{-} \rightarrow   Zn(Hg)$
f)	Екі тотығу дәрежесіндегі ион   инертті металл, а “тотығу-тотықсыздану электроды” $Fe^{3+} (aq), Fe^{2+}   Pt$	$Fe^{3+} (aq) + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} (aq)$
g)	Металл ерімейтін оксидпен $OH^{-} (aq)   Sb_2O_3(s), Sb(s)$ $H^{+} (aq)   Sb_2O_3(s), Sb(s)$	$Sb_2O_3(қ) + 3 H_2O + 6e^{-} \rightarrow$ $6 OH^{-} (aq) + 2 Sb(s) Sb_2O_3(қ) + 6 H^{+}$ $(aq) + 6e^{-} \rightarrow 3H_2O + 2 Sb(қ)$

## Стандартты потенциал

- $E_{\text{cell}}$  есептеуде, электродтын абсолютті потенциалы қажет
- Ерітінді потенциалын  $V_{\text{sol}}$  мүмкін емес, электро потенциалы салыстырмалы электродқа қатысты анықталады
- Негізгі стандарт потенциалы Нөлге тең сутек электроды болып табылады

- Стандартты сутек ті ұяшық бұл төмендегі жүйе



Бұл электродтың потенциалы Нөлге тең.

- Басқа электродтар үшін электродты потенциал  $E_x$  стандартты сутек электродына қатысты жүйенің ЭҚК өлшеу арқылы анықталады



# Стандартты потенциал 298К

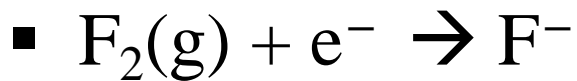


■ Li электроды өте теріс

потенциал мәнге ие және

күшті тотықтырғыш

болып келеді.



$\text{F}_2$  электроды оң E мәнге

ие және күшті

тотықсыздандырғыш

РАХЫМБАЙ Г.С.

Standard potentials at 298 K. (b) In electrochemical order

Reduction half-reaction	E°/V	Reduction half-reaction	E°/V
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}_2^+$	+1.98	$\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0.53
$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0713	$\text{In}^3 + e^- \rightarrow \text{In}^2$	-0.14
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22	$\text{In}^{2+} + e^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.45	$\text{In}^3 + 2e^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.44
$\text{AgF} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	+0.78	$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15	$\text{In}^{3+} + e^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.69	$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{La}$	-2.52
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.40	<b><math>\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}</math></b>	<b>-3.05</b>
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	+2.91	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.20	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.76	$\text{MnO}_2 + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.49
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.80
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	+0.10
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.36	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56
$\text{Cr}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.88
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	-0.52	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.67
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	+1.20
<b><math>\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+</math></b>	<b>+0.16</b>	$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0.97
<b><math>\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-</math></b>	<b>+2.87</b>	$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Fe}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^+$	+0.77	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05
$\text{Fe}(\text{CNO})_3 + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CNO})_2$	+0.36	$\text{Se}^{2+} + 3e^- \rightarrow \text{Se}$	-2.09
<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2</math></b>	<b>0, by definition</b>	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	$\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{H}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0	$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79	$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27	$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.86	$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92	$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{V}$	-1.19
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.62	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
		$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76

$\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  және  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  электродтарының стандартты потенциалдарының мәндерін қолдана отырып  $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) || \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu(s)}$  жүйенің потенциалын анықтаңыз .

**Шешімі:**

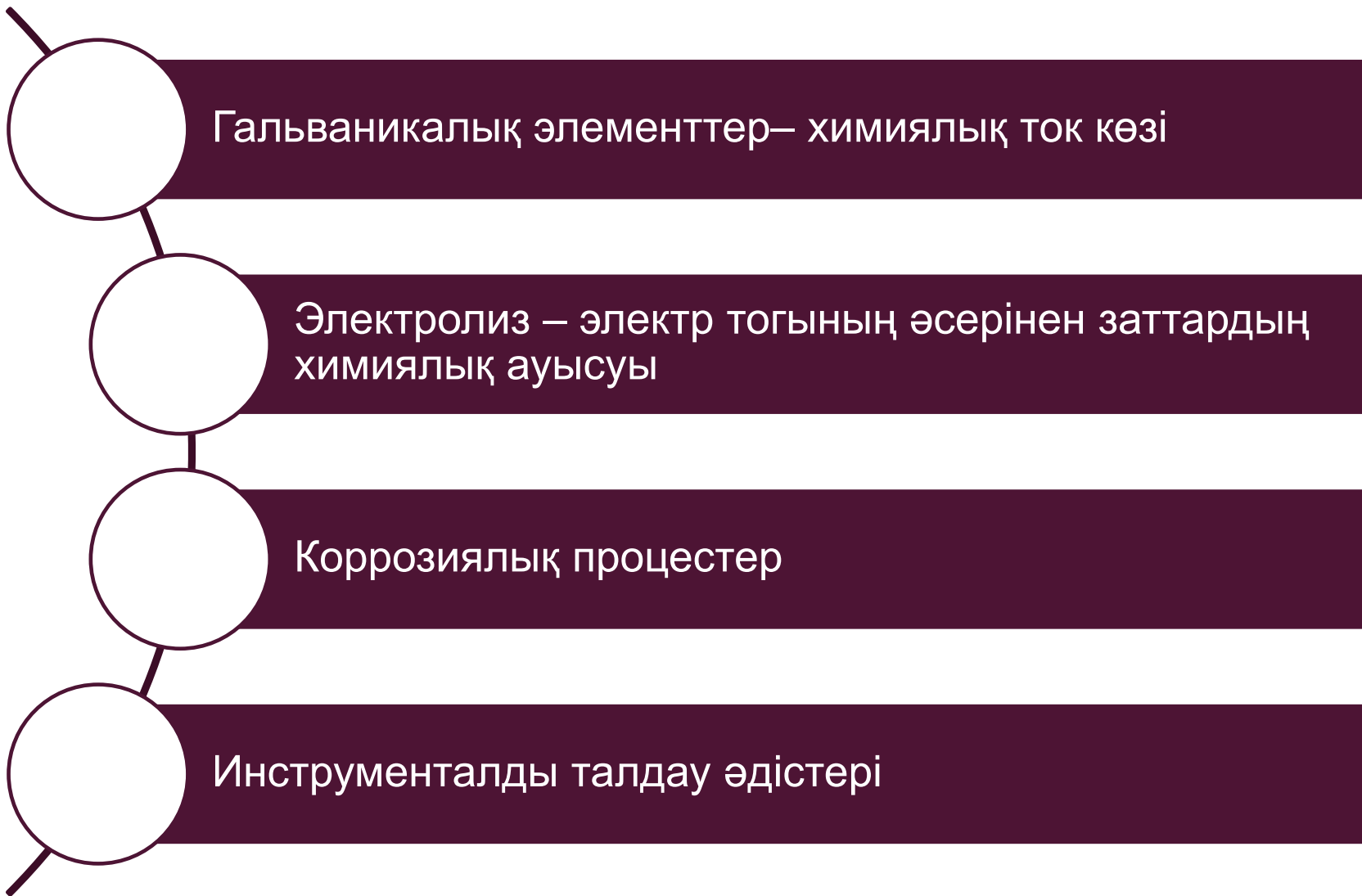
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{R}} - E_{\text{L}}$$

$$E_{\text{R}} = E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} = +0.337 \text{ V}$$

$$E_{\text{L}} = E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} = 0.337 - (-0.763) = 1.100 \text{ V}$$

## Электрхимияның бағыттары



# ЭЛЕКТР ТОГЫНЫҢ ӨТКІЗГІШТЕРІ



# ЭЛЕКТРОЛИТТЕР

- **Электролиттер** – құрамында біршама мөлшерде иондары бар және ионды өткізгіштікке ие заттар мен жүйелер
- Түрлері
  - Қатты электролиттер
  - Құймалар мен ерітінді электролиттер
- **Электролиттер** – молекулалары ерітінділерде немесе құймаларда электрлік диссоциация процесінің нәтижесінде иондарға ыдырап, электр тогын өткізетін заттар

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 – 2<sup>nd</sup> 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]