

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
Химия және химиялық технология факультеті

Электрохимияның қолданбалы аспектілері

Дәріс 5

Кондуктометрия

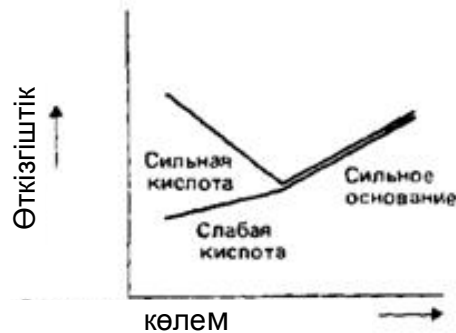
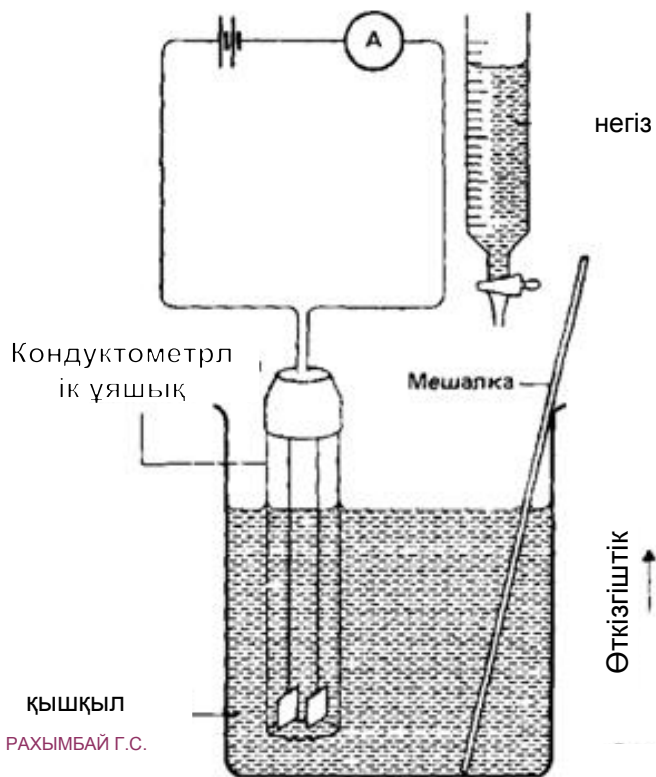
КОНДУКТОМЕТРИЯ

- Тәжірибеде электрөткізгіштікті кондуктометрлік әдіспен анықтайды
- Кондуктометрия физика-химиялық талдаудың маңызды бағыттарының бірі болап табылады және ерітіндінің әр түрлі қасиеттері туралы, электролиттердің диссоциациялану дәрежесі мен константасын, нашар еритін тұздардың ерігіштігін т.с.с мәлімет алуға көмектеседі
- Электрөткізгіштікті өлшейтін құрал *кондуктометр* деп аталады



КОНДУКТОМЕТРЛІК ТИТРЛЕУ

Эквивалентті нүктені ерітіндінің электрөткізгіштігі өзгеру бойынша анықтайды



Күшті және әлсіз қышқылды үшті негізбен кондуктометрлік титрлеу қисығы



Тепе –теңсіз күй пайда болады, егер

- ерітіндінің әр бөлігінде компоненттің концентрациясы (активтілігі) әр түрлі болғанда– **диффузия ағыны** пайда болады (diffusio – жайылу);
- ерітінді электр өрісінде орналасады – **миграция ағыны** пайда болады;
- ерітіндінің химиялық құрамы өзгереді, химиялық реакция жүруі мүмкін.

Ағындардың мөлшері **j** әрпімен белгіленеді: 1 – **jD**, 2 – **jM**, 3 – **jX**.

Иондардың миграциясы – электролиттің электрөткізгіштігінің негізі және барлық электрохимиялық жүйенің жұмысын реттейді.

Иондардың жалпы ағыны **j** диффузия мен миграция ағындарының қосындысына тең:

$$j_i = j_D + j_M$$

Диффузия заңдары (Фик заңдары)

Диффузия ағыны – аз концентрация жағына қарай бөлшектердің бағытталған қозғалысы.

А. Фиктің бірінші заңы (1855 ж) i – бөлшектердің концентрация градиенті және сәйкес диффузия ағыны j_d арасындағы эксперименталды байқалатын пропорционалдылық

$$j_d = -D_i \text{grad } c_i$$
$$\text{grad} = \nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

Өлшем бірліктері:

Ағын $[j_d] = \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

Диффузия коэффициенті $[D] = \text{м}^2/\text{с}$

Концентрация $[c] = \text{моль}/\text{м}^3$

Градиент $[\text{grad } c] = \text{моль}/\text{м}^4$

Бірқалыпты (сызықты, жазық) диффузия үшін

$$grad c_i = \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

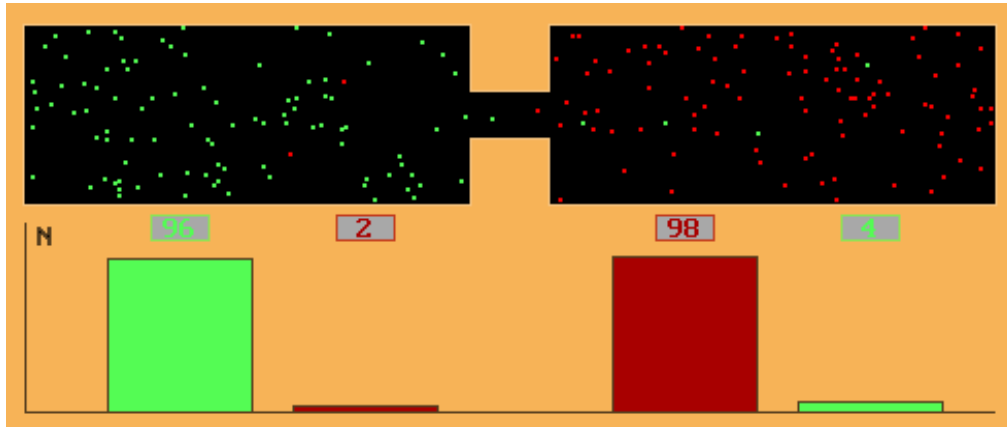
x бағыты диффузия бағытымен сәйкес келеді, яғни

$$j_{д} = -D_t \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

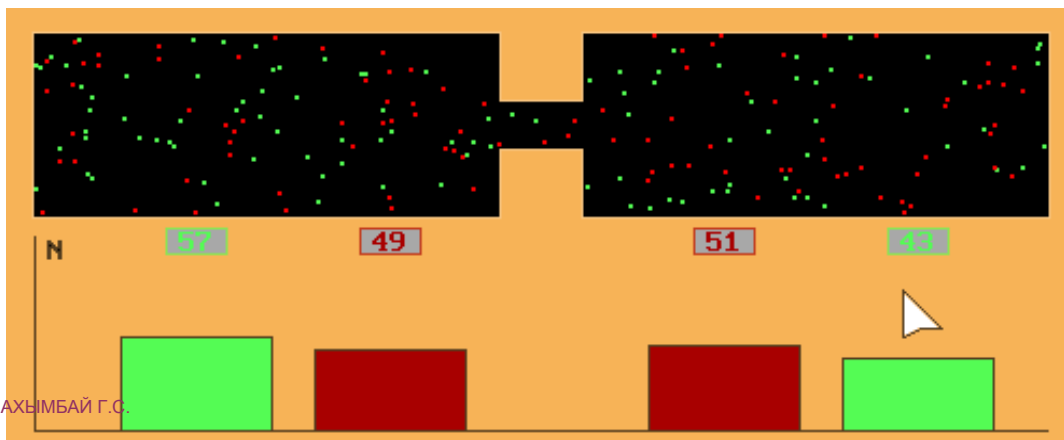
Фиктің екінші заңы материалды балансты (зат сақталу заңы) ескерген кезде бірінші заңнан шығады:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

ДИФфуЗИЕЙ ТАКЖЕ НАЗЫВАЕТСЯ ПРОЦЕСС САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ВЫРАВНИВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ МОЛЕКУЛ ЖИДКОСТЕЙ ИЛИ ГАЗА В РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТЯХ ОБЪЕМА



Диффузия
(процестің бастапқы бөлігі).



Диффузия
(тұрақтанған күй).

D диффузия коэффициенті

$$D_i = k_D RT(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i})$$

f_i – электролиттің активтілік коэффициенті

D_i – диффузия коэффициенті

Миграция заңдары

- 1) Миграция кезінде катиондар мен аниондар әр жаққа қарай қозғалады, ал диффузия кезінде – бір жаққа қарай.
- 2) Миграция кезінде катиондар мен аниондардың қозғалу жылдамдықтары әр түрлі, ал диффузия кезінде – бірдей.

Диффузиялық- миграциялық ағында ионға әсер ететін жалпы күш электрохимиялық потенциал градиенті болып табылады.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F E$$
$$\text{grad } \bar{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } E$$

z_i – ион заряды, F – Фарадей саны

Егер i ионы ерітіндіде қозғалыста болмаса, онда электрохимиялық потенциал градиенті

$$\text{grad } \bar{\mu}_i = 0$$

Бұл теңдік иондар қозғалысының абсолютті жылдамдығы u_i мен диффузия коэффициенті D_i арасында байланыс орнатады.

Яғни,

$$j_D = - j_M$$

$$\frac{-u_i c_i}{|z_i| F} \text{grad } \mu_i = -K_D c_i \text{grad } \mu_i$$

$$K_D = \frac{u_i}{|z_i| F}$$

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

K_D – химиялық реакцияның жылдамдық константасы $K_{\text{хим.р}}$ секілді диффузия жылдамдығының константасы.

$$j_x = k_x c_i$$

Өте сұйытылған ерітінділер үшін, егер $c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1$

$a_i = c_i f_i$ тең болғандықтан

Онда,

$$D_i = D_i^0$$

D_i^0 – концентрация нөлге тең болған кездегі диффузия коэффициенті, концентрацияға тәуелсіз тұрақты шама.

Бұл жағдайда ионның абсолютті жылдамдығы шекті болады: $u_i = u_i^0$ және ионның диффузия коэффициенті келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$D_i^0 = u_i^0 RT / (|z_i| F).$$

Бұл теңдеу 1 моль ион үшін әділетті.

Бір бөлшек үшін:

$$D_i^0 = u_i^0 kT / (|z_i| e_0)$$

Бұл теңдеуді **Нернста – Эйнштейн теңдеуі** деп атайды.

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]