

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
Химия және химиялық технология факультеті

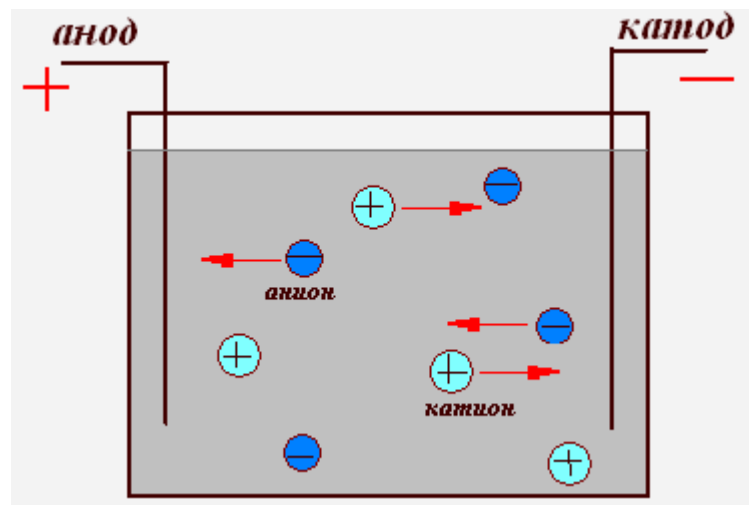
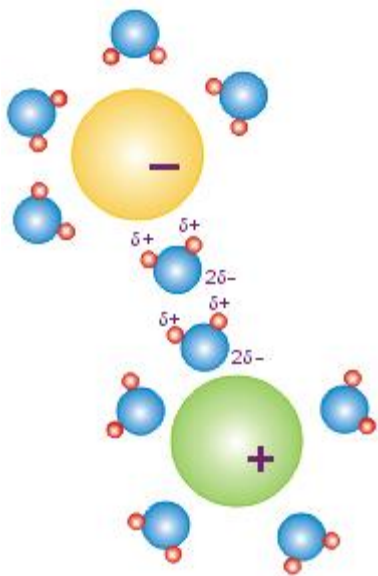
Электрохимияның қолданбалы аспектілері

Дәріс 4

Электролит ерітінділеріндегі тепе-теңсіз
құбылыстар

ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІ

Ерітіндіде сольватталған иондар ретсіз жылулық қозғалыста болады



Егер электролит ерітіндісіне тұрақты ток көзіне жалғанған екі қатты электродты батысақ иондардың қозғалысы бағытталған болады – әрбір ион қарама қарсы зарядталған электрод бағытында жылжиды

ЭЛЕКТР ӨРІСІНДЕ ИОНДАРДЫҢ ЖЫЛЖУ ЖЫЛДАМДЫҒЫНА ӘСЕР ЕТЕТІН ФАКТОРЛАР

- Иондардың мөлшері: ионның мөлшері неғұрлым кіші болған сайын ол соғұрлым жылдам. Бұл факторды қарастыра отырып, иондар сулы ертінділерде гидратталған күйде екенін есте сақтау керек, яғни гидратталған иондардың мөлшері туралы айтылады. Мысалы, Li^+ бос ионы K^+ ионына кіші, алайда бірінші ион жоғары дәрежеде гидратталған болғандықтан, оның жылдамдығы төмен
- Ион заряды: ионның жылжу жылдамдығы оның заряды жоғары болған сайын өседі. Алайда заряд өскен сайын гидраттану дәрежесі де өсіп, жылдамдық төмендейді
- Еріткіштің табиғаты: еріткіштің тұтқырлығы жоғары болған сайын ионның жылдамдығы соғұрлым төмен болады
- Электр өрісінің кернеулігі U (яғни электродтар арасындағы потенциалдар айырымын E олардың арасындағы арақашықтыққа бөлу $I: U=E/l$).

СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ИОНДАРДЫҢ АБСОЛЮТТІ ЖЫЛДАМДЫҚТАРЫ ($T = 25^{\circ}\text{C}$), $\text{CM}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$

- Электр өрісінің кернеуінің әсерін жою үшін $U = 1 \text{ B} \cdot \text{cm}^{-1}$ кезінде иондардық жылдамдық салытыру қабылданған және оны абсолютті жылдамдық деп атаған

Катион	Скорость V_+	Анион	Скорость V_-
H^+	0,003620	OH^-	0,002050
K^+	0,000762	Br^-	0,000812
NH_4^+	0,000760	I^-	0,000796
Ag^+	0,000642	Cl^-	0,000791
Na^+	0,000520	NO_3^-	0,000740
Li^+	0,000388	CH_3COO^-	0,000424
Ba^{2+}	0,000659	SO_4^{2-}	0,000827
Ca^{2+}	0,000616	ClO_4^-	0,000705
Mg^{2+}	0,000550	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,001140

ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІ

- Ерітіндінің электр тогын өткізе алу қабілетінің шамасы электрөткізгіштік K (каппа) - ерітіндінің кедергісіне R кері шама.
- Кез келген өткізгіштің кедергісі R (Ом) келесі формуламен анықталады:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

ρ – меншікті кедергі, Ом·м

l – электрод арасындағы ара қашықтық (өткізгіш ұзындығы), м

S – электродтардың ауданы, м²

- Онда электрөткізгіштік тең болады

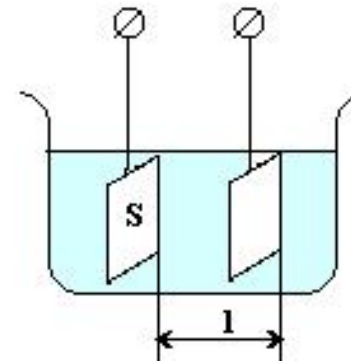
$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}$$

- Электрөткізгіштің өлшем бірглігі: Ом⁻¹ или Сименс (См)

МЕНШІКТІ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШ

- Электролит ерітіндісінің **меншікті электрөткізгіштігі** (каппа) – бір бірінен 1 м арақашықтықта орналасқан, аудандары 1 м² тең параллель екі электродтың ортасына құйылған ерітіндінің электрөткізгіштігі

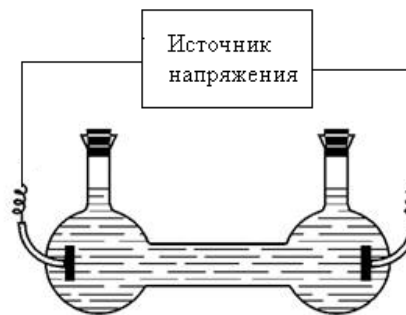
$$\kappa = \frac{1}{\rho} = K \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$



- Өлшем бірлігі: Ом⁻¹·м⁻¹, См·м⁻¹, Ом⁻¹·см⁻¹, См·см⁻¹

КОНДУКТОМЕТРЛІК ҰЯШЫҚ

- Меншікті электрөткізгіштікті анықтау үшін электродтардың ауданы мен олардың арасындағы арақашықты білу қажет. Тәжірибеде бұл шамаларды өлшемейді, бірақ ұяшық константасын k өлшейді



- Кондуктометрлік ұяшық зерттелетін ерітіндіге батырылған екі платина электроды салынған ыдыс
- Ұяшықтың константасы

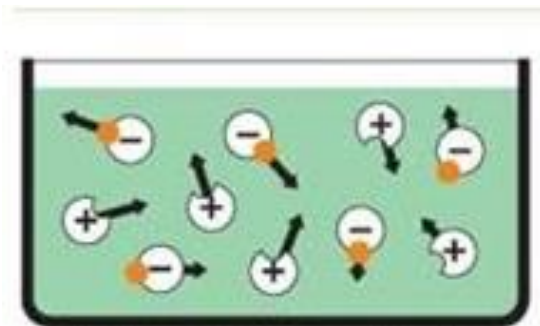
$$k = \frac{l}{S}, [\text{см}^{-1}]$$

- k мәнің тәжірибе жүзінде ғана анықтап, меншікті электрөткізгіштікті келесі теңдеумен анықтайды:

$$\kappa = K \cdot k = \frac{k}{R}$$

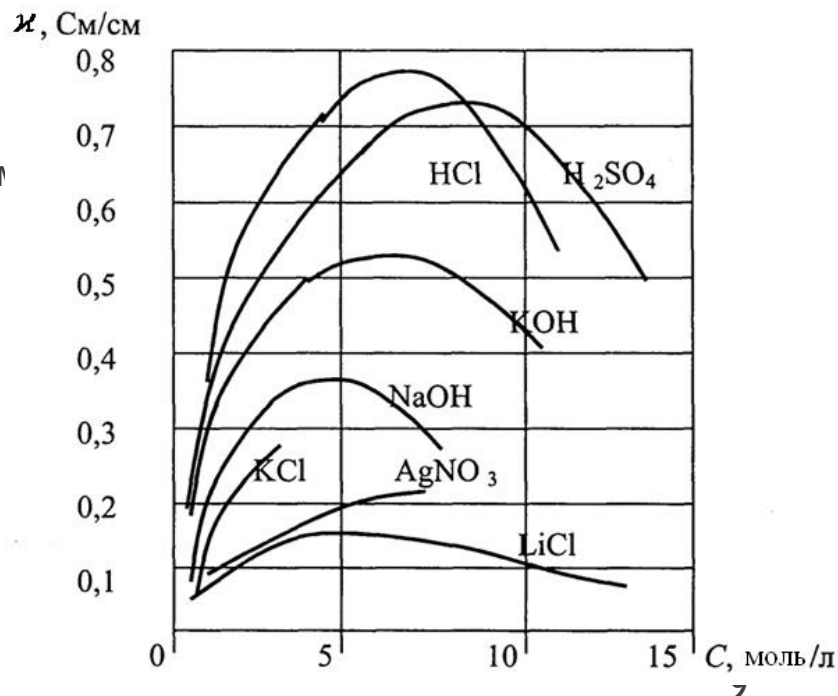
МЕНШІКТІ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШ ТӘУЕЛДІ:

- Еріткіш пен ерітінді табиғатына
- Ерітінді концентрациясына
- температураға



ТҰРАҚТЫ ТЕМПЕРАТУРАДА МЕНШІКТІ ӨТКІЗГІШТІҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫНА ТӘУЕЛДІЛІГІ

- Концентрациялары тең күшті электролит пен әлсіз электролиттің бірдей концентрацияларында күшті электролиттің өткізгіштігі жоғары болады.
- Концентрация өсуімен күшті электролит пен әлсіз электролитте де алдымен өседі, себебі ерітіндіде иондар саны көбейеді
- Ары қарай концентрацияның жоғарлауымен максимум байқалады және жоғары концентрация аумағында меншікті электрөткізгіш төмендейді
- Күшті электролиттер үшін бұл ерітіндінің тұтқырлығының жоғарлауымен және иондар арасындағы электрстатикалық әрекеттесулердің өсуіне байланысты, бұл олардың жылдамдығын төмендетеді сәйкесінше меншікті электрөткізгіштігі де төмендейді
- Әлсіз электролит үшін меншікті электрөткізгіштің төмендеуі диссоциация дәрежесінің төмендеуімен байланысты



МЕНШІКТІ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІҢ ТЕМПЕРАТУРАҒА ТӘУЕЛДІЛІГІ

- Температура жоғарлаған сайын, иондардың сольваттануының азаяды жіне ерітінді тұтқырлығының төмендеуінен ерітіндінің меншікті электрөткізгіштігі өседі

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

α – өткізгіштің температуралық коэффициенті

- Тұздың үлесі $\alpha \approx 0,02$
- Бұл температураны бір градусқа көтерген сайын электрөткізгіш шамамен 2% өсуіне алып келеді дегенді білдіреді
- Айта кететін жайт, металдардың электрөткізгіштігі температура өскен сайын төмендейді

МОЛЯРЛЫ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШ

- *Молярлы электрөткізгіш* λ (лямбда) – 1 м арақышықтықта орналасқан электродтар арасында 1 моль заты бар ерітіндінің өткізгіштігі
- Молярлы электрөткізгіш меншікті электрөткізгішпен келесі формуламен байланысқан

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \quad [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$$

C – молярлы концентрация, моль/м³

- Практикалық есептеулер үшін келесі теңдеуді қолданады

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} \quad [\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$$

C – молярлы концентрация, моль/м³

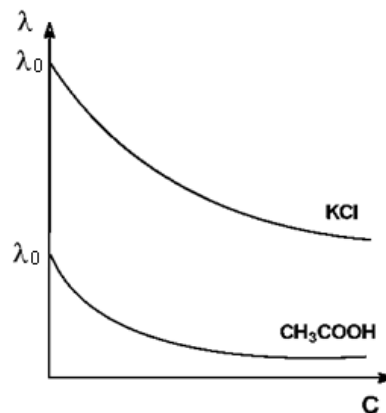
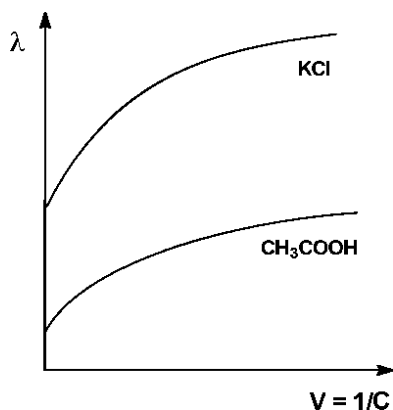
κ – меншікті электрөткізгіш, См·см⁻¹

- меншікті электрөткізгіш, См·см⁻¹

МОЛЯРЛЫ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІКІНІҢ СҰЙЫЛУ ИМЕН МОЛЯЛЫ КОНЦЕНТРАЦИЯҒА С ТӘУЕЛДІЛІГІ

$$\frac{1}{C} = V$$

- шамасы ерітіндінің сұйылуы деп аталады



- Күшті электролиттер мен әлсіз электролиттердің молярлы электрөткізгіштігі концентрация төмендеуімен өседі, яғни сұйылу жоғарлаған сайын шексіз сұйылудағы молярлы электрөткізгіштік λ_0 деп аталатын шекті мәніне жетеді
- Шексіз сұйытылған ерітінділерде λ_0 шамасы ерітіндінің концентрациясына тәуелсіз ерітіндінің тұрақты сипаттамасы болып табылады

ЭКВИВАЛЕНТТІ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІК

Эквивалентті электрөткізгіштік $\lambda_{\text{э}}$ егер молярлы электрөткізгіштік формуласында молярлы концентрацияның орнын эквивалентті концентрацияны қолданғанда шығады:

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{\kappa}{C_N}$$

КОЛЬРАУША ЗАҢЫ

- Электрөткізгіштіктің аддитивтілік заңы
- Шексіз сұйылу кезінде молярлы электрөткізгіштік берілген электролиттің катионы мен анионының электрлік қозғалғыштығының қосындысына тең:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$$

- Онда

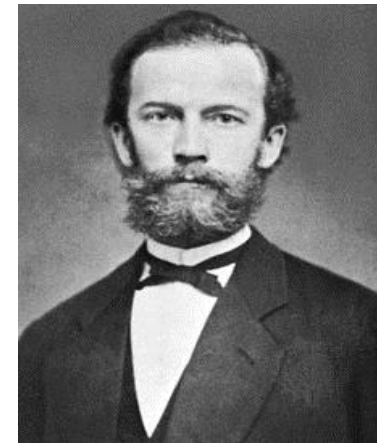
$$\kappa = (\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-})C$$

- Кольрауш заңының физикалық мағынасы электролит ерітіндісінде иондар бір біріне тәуелсіз электр тогын тасуына негізделген.
- Ионның қозғалғыштығы олардың қозғалу жылдамдығымен байланысты. Катион мен анионның қозғалғыштығы иондардың қозғалу жылдамдығының абсолют мәніне пропорционал

$$\lambda_{0,+} = F \cdot U_+ ; \quad \lambda_{0,-} = F \cdot U_-$$

РАХЫМБАЙ Г.С. F – Фарадей тұрақтысы, 96494 Кулон (Кл)

U_+ и U_- - катион мен анионның абсолют қозғалғыштығы



Фридрих Кольрауш
1840-1910

КҮШТІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ МОЛЯРЛЫ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІ

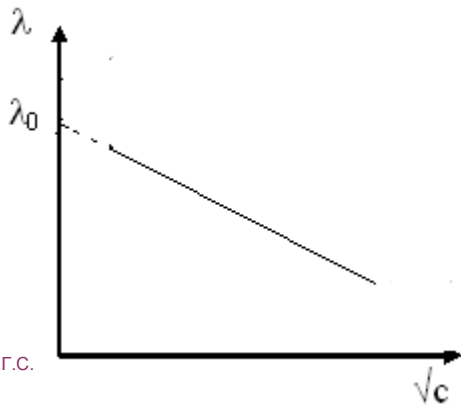
Күшті электролиттер үшін Кольрауш заңы

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

A – берілген электролит пен еріткіш үшін эмпирикалық константа

λ и λ_0 - C концентрация мен шексіз сұйылу кезіндегі ерітіндінің молярлы электрөткізгіштігі

Концентрациясы нольге тең ерітінді дайындау мүмкін емесе, сондықтан λ_0 мәнің графиктен анықтайды



Егер концентрациясы әртүрлі бірқатар ерітінді дайындап, олардың өткізгіштігін λ өлшеп, есептеп және $\lambda = f(\sqrt{C})$ тәуелделегенде график тұрғызсақ, онда алынған түзуді ордината осіне ($C = 0$) экстраполяциялап λ_0 мәнің анықтауға болады.

ӘЛСІЗ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ МОЛЯРЛЫ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІ

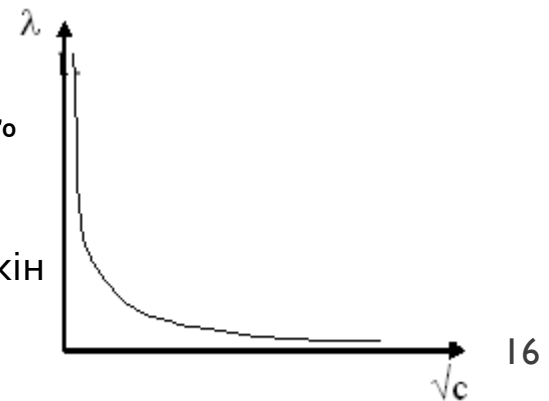
- Әлсіз электролиттердің молярлы электрөткізгіштігі күшті электролиттерге қарағанда айтарлықтай төмен
- Бұл төмен концентрациялардың өзінде әлсіз электролиттердің диссоциациялану дәрежесі өте аз болуымен байланысты
- Оствальдтың сұйылу заңына сәйкес ерітінділерді сұйылтқан сайын диссоциациялану дәрежесі өсіп, әлсіз электролиттердің молярлы электрөткізгіштігі жоғарлайды
- Әлсіз электролиттердің молярлы электрөткізгіштігі оның диссоциациялану дәрежесімен келесі теңдеу бойынша байланысқан (Аррениус теңдеуі):

$$\alpha = \lambda / \lambda_0$$

Егер әлсіз электролиттің шекті молярлы электрөткізгіштігі λ_0 белгілі болса, оның диссоциациялану дәрежесін есептеуге болады

λ_0 мәнін $\lambda = f(\sqrt{C})$ графигіне экстраполяциялап анықтау мүмкін емес, себебі қысық концентрация төмендеген сайын

асимптотикалық ордината осіне жақындайды



ДИССОЦИАЦИЯЛАНУ КОНСТАНТАСЫ МЕН МОЛЯРЛЫ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІҢ ӨЗАРА БАЙЛАНЫСЫ

- Бинарлы электролит үшін Оствальд заңын келесідей жазуға болады:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}$$

- Аррениуса теңдеуін Оствальд теңдеуіне қою арқылы келесі теңдеуді аламыз

$$K_d = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

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]