

Физикалық және коллоидтық химия

Дәріс № 7

Тақырып: Электрохимия

МАҚСАТЫ: Электролит ерітінділері, типтері, электрөткізгіштік, гальваникалық элементтер туралы түсінік қалыптастыру.

ЖОСПАР:

1. Электролит ерітінділері
2. Электролит ерітінділерінің электр өткізгіштігі
3. Гальваникалық элементтер

ӘДЕБИЕТТЕР:

Негізгі әдебиеттер

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3
2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9
3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2
4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.
5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1
6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0
7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0
8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілқасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

Қосымша әдебиеттер:

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4
2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6
3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6
4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Электролит ерітінділері

Электрохимия – химиялық энергия мен электрлік энергияның бір-біріне ауысу заңдылықтарын зерттейтін физикалық химияның саласы. Электрохимия электролиттердің қасиеттерін , электродтық процестердің кинетикасы мен термодинамикасын зерттейді.

Электролит деп иондық өткізгіштік көрсететін ертінділер мен таза заттарды айтады. Электрондық өткізгіштік көрсететін қатты заттар мен сұйықтардан электролиттердің айырмашылығы, оларда электр тогы – оң (катиондар) немесе теріс (аниондар) – иондардың ағынынан болады. Электролиттерді *ионогендік* және *ионоферлік* деп екіге бөледі. Ионогендік электролиттер таза күйінде диссоциацияланбаған молекулалардан тұрады (мысалы, CH_3COOH , HCl). Ионоферлік электролиттер ерімегеннің өзінде де олардың құрамында иондар болады.

Электролит ертінділерінің ерекшеліктері С.Аррениустың электролиттік диссоциация теориясымен түсіндіріледі. Электролиттік диссоциация кезінде барлық молекулалар емес, тек олардың диссоциациялану дәрежесіне тең бөлігі ғана иондарға ыдырайды деп қарастырылады.

Диссоциациялану процесі былай жазылады:

$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$. Бұл массалардың әрекеттесу заңына бағынып, диссоциациялану тұрақтысымен сипатталады:

$$K_D = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Молекулалардың иондарға ыдырауы диссоциациялану дәрежесімен (α) анықталады. Диссоциациялану дәрежесі деп иондарға ыдыраған молекулалар санының ертіндіге енген молекулалардың жалпы санына қатынасын айтады:

$$\alpha = \frac{\text{диссоциацияланған молекулалар саны}}{\text{молекулалардың жалпы саны}}$$

α – ның мәні 0 мен 1-дің ($0 \leq \alpha \leq 1$) аралығында болады. Егер молекулалар толық диссоциацияланса, $\alpha = 1$ болады.

Әлсіз және күшті электролиттер. Оствальдтың сұйылту заңы.

Электролиттің күшін диссоциациялану дәрежесімен немесе диссоциациялану тұрақтысымен сипаттауға болады. Егер концентрациясы бірдей электролиттерді өзара салыстыратын болсақ, онда $\alpha < 2\%$ болатын электролиттер *әлсіз электролиттер* деп аталады. Оларға CH_3COOH , NH_4OH т.б. жатады. Егер $2\% < \alpha < 30\%$ болса, онда ертіндіде *орташа электролит* болады. Мысалы, H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$ т.б. Егер $\alpha > 30\%$ болса, ондай ертінділер *күшті электролит* болады. Күшті электролиттерге HCl , HNO_3 , H_2SO_4 т.б. жатады.

Электролиттік диссоциация әлсіз электролиттер үшін болғандықтан, оларға әсер етуші массалар заңын пайдаланады. Мысалы, сірке қышқылының диссоциациялануын былай жазады: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$. Оның диссоциациялану тұрақтысы:

$K_D = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$ Егер берілген қышқылдың 1 моль V литр еріткіште ерітілсе, оны $V=1:C$ ерітіндіні сұйылту дейді және $C_{K^+} = C_{A^-} = \frac{\alpha}{V}$, ал $C_{AK} = (1-\alpha) : V$.

Онда диссоциация константасы

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Бұл өрнекті *Оствальдтың сұйылту заңы* дейді.

Мұнда берілген концентрациядағы диссоциациялану дәрежесі жоғарылаған сайын, диссоциация константасы артады. Диссоциация константасы температураға тәуелді. Электролит күші де температураға сай өзгереді.

Оствальдтың сұйылту заңы бойынша күшті электролиттер үшін ертіндінің концентрациясы өзгергенде, диссоциациялану тұрақтысы да өзгеріп отырады.

Электролит ертінділерінің электр өткізгіштігі

Ток өткізгіштер *бірінші текті* және *екінші текті* болып бөлінеді. Бірінші текті ток өткізгіштерден ток өткенде иондар ауысуы байқалмайды. Бұған металдар мен жартылай өткізгіштер жатады. Екінші текті өткізгіштерге электролит ертінділері жатады. Екінші текті өткізгішке ток бірінші текті өткізгіш арқылы жеткізіледі.

Электролит ертінділері электр тогын өткізуге қабілетті. Меншікті және эквиваленттік электрөткізгіштік болып бөлінеді.

Меншікті электрөткізгіштік (χ – каппа) дегеніміз 1 м қашықтықта орналасқан, 1 м² ауданы бар параллель электродтар арасында орналасқан 1 м³ ертіндінің электрөткізгіштігі.

$$\chi = \frac{1}{RS} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$$

R – ертіндінің кедергісі, Ом; l – өткізгіш ұзындығы, м; S – көлденең қиылысу ауданы, м²

Эквиваленттік электрөткізгіштік (λ) 1 м^3 ерітіндінің грамм-эквивалент санына қатысты меншікті электрөткізгіштік.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 100}{c}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$$

c – ерітіндідегі электролит концентрациясы, г-экв-л⁻¹

Кольрауш заңы

Шексіз үлкен сұйылтқанда (λ_{∞}) ерітіндінің электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштігі қозғалмалы катиондар мен аниондардың қосындысына тең:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}^+} + \lambda_{\text{а}^-}$$

мұнда $\lambda_{\text{к}^+}$, $\lambda_{\text{а}^-}$ қозғалмалы катиондар мен аниондар.

Иондардың қозғалмалылығы олардың қозғалысының абсолюттік жылдамдығына пропорционал:

$$\lambda_{\text{к}^+} = v_{\text{к}^+} F, \lambda_{\text{а}^-} = v_{\text{а}^-} F$$

мұнда $v_{\text{к}^+}$, $v_{\text{а}^-}$ - катиондар мен аниондардың қозғалысының абсолюттік жылдамдығы.

Иондардың қозғалмалылығы температурадан, еріткіштің табиғаты мен иондардың табиғатынан тәуелді.

Әлсіз электролиттер үшін диссоциациялану дәрежесі (α) келесі формула бойынша өрнектеледі:

$$\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_{\infty}}$$

λv – шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электрөткізгіштік.

Диссоциация константасы $K_{\text{дис}}$, α және λ келесі қатынастармен байланысты:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 v \cdot c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - 1)}$$

Ерітіндіні сұйылтқанда $V = \frac{1}{c}$ екенін ескеріп келісідей теңдеуді аламыз:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda v^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - 1)V}$$

Электрхимиялық тепе-теңдік

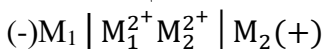
Гальваникалық элементтер химиялық және концентрациялық болып бөлінеді. **Химиялық гальваникалық элементтер** дегеніміз химиялық реакциялар энергиясын электрлікке өзгертетін құрылғыны айтамыз. Мысал ретінде Якоби-Даниэль элементін алуға болады.

Мырыш электроды келесі реакция жүретін электрондардың шығу көзі болып табылады:

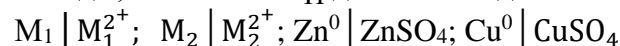


Реакцияның қосындысы былай өрнектеледі: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$

Химиялық гальваникалық элементтерді келесі сызбамен көрсетеді:



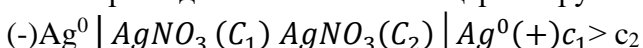
Үздіксіз сызықпен Қ-Қ және Қ-С фазалық беттерін бөледі, үзікті сызықпен – екі сұйықтың бөлім беттері бөлінген. Ерітіндіге салынған электрод ерітіндімен бірге *жартылай элементтер* деп аталады, оны келесі түрде бейнелейді:



Оң жағында тотығу жүзеге асатын оң электрод.

Концентрациялық гальваникалық элементтер дегеніміз электр тогының шығу көзі болып электролиттің концентрліліктен сұйытылған ерітіндіге ауысу жұмысы болып табылатын элемент.

Мысал ретінде келесі элементті қарастыруға болады:



Кез-келген элементтің *электр қозғаушы күші* (ЭҚК) жартылай элементтердің потенциалдар айырымына тең.

Тотықсыздану (оң электрод) болатын электрод потенциалынан тотығу (теріс электрод) болатын электрод потенциалын алып тастайды.

$$E = E_1 - E_2$$

E_1, E_2 – электродтық потенциалдар. Мысалы, Якоби-Даниэль элементі үшін:

$$E = E_{Cu^{2+}, Cu^0} - E_{Zn^{2+}, Zn^0}$$

Нернст теңдеуі

Электродтық потенциал электродтың табиғатынан, температурадан, ерітіндідегі металл иондарының белсенділігінен, зат бөлшегінің валенттігінен тәуелді. Бұл тәуелділік Нернст теңдеумен өрнектеледі:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} + lga$$

Мұнда E – электродтық потенциал;

E_0 – стандартты электродтық потенциал – бірге тең иондардың белсенділігі кезіндегі электродтардың потенциалы; R – универсал газ тұрақтысы, 8,314 Дж/моль К;

T – температура; n – электрон заряды; F – Фарадей тұрақтысы; $9,648 \cdot 10^4$ кг/моль;

a – ерітіндідегі иондардың белсенділігі.

Сұйытылған ерітінділер үшін

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} + lgm$$

298 К (25⁰С) температура үшін Нернст теңдеуі былай болады:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} + lgm$$

Тотығу-тотықсыздану электродтарының потенциалы берілген заттың тотыққан және тотықсызданған формаларының белсенділік қатынастарына тәуелді және келесі формуламен анықталады:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} + lg \frac{a_{\text{тотығу}}}{a_{\text{тотықсыздану}}}$$

Мұнда $a_{\text{тотығу}}$ – заттың тотыққан формасының белсенділігі;

$a_{\text{тотықсыздану}}$ – заттың тотықсызданған формасының белсенділігі;

E_0 – тотығу-тотықсызданудың стандартты потенциалы.

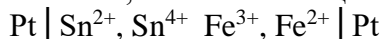
Концентрациялық элементтер үшін:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} + lg \frac{a_1}{a_2}$$

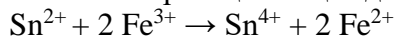
a_1, a_2 – әртүрлі концентрациясы бар иондардың белсенділігі.

Сол жақта жазылған оң мәні $E > 0$ гальваникалық элементтің электродында өздігінен тотығу жүреді, екіншісінде – заттың тотықсыздануы жүреді.

Мысалы, гальваникалық элемент үшін:



$E > 0$ мәні реакцияның өздігінен жүретінін көрсетеді



$E < 0$ кезінде, гальваникалық элементте өздігінен өтетін реакция жүреді.

