

№5 жұмыс

Электродит ерітінділерінің электр өткізгіштігінің теориялық негіздері

Заттардың электр тоғын өткізу қабілетін электр өткізгіштік деп атайды. Бірінші текті өткізгіштер (металдар) сияқты, электродиттер де электр тоғының өтуіне қарсы бірақ кедергі жасайды. Оның себебі ерітіндіде электродиттің әрбір ионы еріткіш молекулаларымен және иондық атмосферамен қоршалған болады.

Электродтар арқылы электродит ерітіндісіне жіберілген электр кернеуінің әсерінен иондар қозғалысқа түсе бастайды, демек ерітіндіден электр тоғы өте бастайды. Иондардың қозғалысы еріткіш молекулаларының әсерінен де, ионды қоршаған қарсы зарядты иондардың (иондық атмосфераның) әсерінен де тежелуге ұшырайды. Еріткіш молекулаларының ион қозғалысына әсері тұтқыр ортада қозғалатын шарға әсер ететін үйкеліс күшіне ұқсайды.

Ион қозғалысына иондық атмосфераның әсері релаксациялық және электрофоретикалық күштердің әсерімен түсіндіріледі. Ерітіндіде берілген ион бір нүктеден екінші нүктеге қарай қозғалысы барысында оның иондық атмосферасы ыдырап, жаңа иондық атмосфера түзіліп отырады. Ескі иондық атмосфера ыдырап, жаңа иондық атмосфера түзілуіне біраз уақыт қажет болады, бұл уақыт (τ) иондық атмосфераның релаксация уақытымен (θ) байланысты болады. Релаксация уақыты деп иондық атмосферадағы иондардың орталық (центральный) ионның зарядынан артық заряды е рет (e - натурал логарифм негізгі) азаюына кететін уақытты айтады. Катионы мен анионының зарядтары тең (симметриялы) электродиттер үшін:

$$\tau = 2\theta \quad (1)$$

Иондық атмосфераның ыдырап, содан соң қайтадан түзілуіне белгілі бір уақыт қажет болатындықтан, қозғалатын орталық ионның центрі оның иондық атмосфераның центрінен ауытқиды. Бұл кезде иондық атмосфера мен орталық ионның арасында электростатикалық тартылыс күші пайда болады, соның әсерінен орталық ионның қозғалысы бәсеңдейді. Бұл құбылысты релаксациялық эффект деп атайды.

Сонымен қатар, орталық ионның қозғалу бағытына оның иондық атмосферасындағы қарсы зарядталған иондар қарама-қарсы қозғалады. Бұл кезде ион мен оның иондық атмосферасына арасында үйкеліс пайда болады, сөйтіп орталық ионның қозғалысын тежейтін тағыда бір қосымша күш пайда болады. Бұл құбылысты электрофоретикалық эффект деп атайды.

Ион қозғалысын тежейтін күштердің бәрі әрине ерітіндінің концентрациясына байланысты, өйткені концентрация иондық атмосфераның құрылысына әсер етеді. Ион қозғалысын тежейтін күштердің барлығы электродит ерітіндісінің кедергісін туғызады.

Электродит ерітіндісінің кедергісі (R) электродтардың ара қашықтығына (l) тура пропорционалды, ал электродтың көлденең қимасының ауданына (S) кері пропорционалды:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2),$$

мұнда ρ - пропорционалдық коэффициент, ол электролит ерітіндісінің табиғатымен анықталады, сондықтан ерітіндінің меншікті кедергісі деп аталады.

Кедергіге кері шаманы электр өткізгіштік (L) дейді, өлшемі Ом^{-1} :

$$L = \frac{1}{R} \quad (3)$$

Электр өткізгіштіктің маңызды сипаттамаларының бірі меншікті электр өткізгіштік χ , ол меншікті кедергіге кері шама:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Меншікті электр өткізгіштік деп аудандары 1 см^2 , ара қашықтығы 1 см екі электрод арасына орналасқан 1 см^3 электролит ерітіндісінің электр өткізгіштігін айтады, оның размерлігі $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ немесе СИ жүйесі бойынша: $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, мұнда См - Сименспен алынған өлшем бірлігі ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$).

Практикада меншікті электр өткізгіштікті анықтау үшін (2-формула) 1 және S шамаларын өлшеу өте қиын. Бірақ меншікті электр өткізгіштігі белгілі ерітіндінің кедергісін өлшеу арқылы $1/S$ қатынасын оңай табуға болады. Бұл $1/S$ қатынасы электр өткізгіштік өлшенетін ыдыстың (ұяшықтың) тұрақтысы (ыдыс тұрақтысы) деп аталады, оны K әрпімен белгілесек:

$$\frac{1}{S} = \frac{R}{\rho} = R\chi = K \quad (5)$$

Ыдыс тұрақтысы электродтар арасындағы берілген ерітіндінің кедергісі оның меншікті кедергісінен неше рет көп не аз екенін көрсетеді. Ыдыс тұрақтысын анықтағаннан кейін, электродтардың жылжып кетпеуіне, қарайтылған платинамен жабылған беттік қабатының бұзылмауына көңіл аудару керек, өйтпеген күнде ыдыс тұрақтысының мәні өзгеріп кетеді.

Ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігі оның концентрациясына тәуелді. Концентрациясы аз ерітіннің 1 см^3 көлеміндегі иондардың саны аз болатындықтан ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігі аз болады. Концентрация өскен сайын 1 см^3 ерітіндідегі иондар саны өседі, демек меншікті электр өткізгіштік те өседі. Бірақ концентрация белгілі бір мәнге жеткенде күшті электролиттер үшін релаксациялық және электрофоретикалық эффектілердің әсерінен, ал әлсіз электролиттер үшін диссоциация дәрежесінің азаюы әсерінен меншікті электр өткізгіштік азая бастайды.

Электролит ерітіндісінің электр өткізгіштігі иондардың қозғалысы нәтижесінде болатындықтан меншікті электр өткізгіштік иондардың валенттілігі тұрақты кезінде ион қозғалысының жылдамдығымен, иондардың концентрациясымен және температурамен анықталады. Меншікті электр өткізгіштіктің температураға тәуелділігі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\chi_t = \chi_{18}[1 + \alpha(t - 18)] \quad (6)$$

мұнда χ_t - электролиттің t температурадағы меншікті электр өткізгіштігі; χ_{18} - электролиттің 18°C -дегі меншікті электр өткізгіштігі; α - температуралық коэффициент.

Бинарлы бір-бір валентті күшті электролит үшін меншікті электр өткізгіштіктің иондардың концентрациясына және қозғалыс жылдамдықтарына тәуелділігі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\chi = \frac{C_i F (u_k + u_a)}{1000} \quad (7)$$

мұнда F - Фарадей саны; C_i - ион концентрациясы, г-экв/л; U_k және U_a - катион мен анионның потенциал градиенті = 1 В/см болған кездегі абсолюттік жылдамдығы.

Бұл теңдеу көбінесе мына түрде жазылады:

$$\chi = \frac{C_i}{1000} (l_k + l_a) \quad (8)$$

мұнда $l_k = F \cdot u_k$, $l_a = F \cdot u_a$ - катион мен анионның қозғалғыштықтары деп аталады.

Меншікті электр өткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі (8)-теңдеуге карағанда көп күрделі болады, өйткені концентрацияның өзгерісімен иондардың қозғалғыштықтары да өзгереді.

Күшті электролиттер теориясы бойынша, (8)-теңдеуді былай жазу керек:

$$\chi = \frac{C_i f_\lambda}{1000} (l_k + l_a) \quad (9)$$

мұнда f_λ - электр өткізгіштік коэффициенті.

Ал әлсіз электролиттер үшін:

$$\chi = \frac{C_i \alpha_i}{1000} (l_k + l_a) \quad (10)$$

мұнда α_i - диссоциациялану дәрежесі.

Электрохимияда эквиваленттік (немесе, концентрация моль/л-мен өлшенсе, молярлық) электр өткізгіштік деген ұғым жиі қолданылады (эквиваленттік электр өткізгіштік деген ұғымды алғаш Р. Ленц еңгізген). Эквиваленттік (молярлық) электр өткізгіштік (λ) деп ішінде 1 г-экв (1 моль) электролит еріген, ара қашықтығы 1 см екі электрод арасына орналасқан ерітіндінің электр өткізгіштігін айтады.

Концентрациясы C_i электролит ерітіндісінің эквиваленттік электр өткізгіштігі былай өрнектеледі:

$$\lambda_c = \frac{\chi}{C_i} \cdot 1000 \quad (11)$$

немесе

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V,$$

мұнда V - ерітіндінің сұйылту саны, және

$$\lambda_c = f_\lambda (l_k + l_a) \quad (12).$$

Ерітіндіні шексіз сұйылтқан кезде электр өткізгіштіктің коэффициентті 1-ге жақындайды, сонда

$$\lambda_{\infty} = I_{k,\infty} + I_{a,\infty} \quad (13),$$

мұнда λ_{∞} - шексіз сұйылтылған электролит ерітіндісінің электр өткізгіштігі; $\lambda_{k,\infty}$ және $\lambda_{a,\infty}$ - иондардың шексіз сұйылтылған ерітіндідегі қозғалғыштықтары. Демек

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda_C}{\lambda_{\infty}} \quad (14),$$

ал әлсіз электролиттер үшін (10)- теңдеу бойынша:

$$\alpha = \frac{\lambda_C}{\lambda_{\infty}} \quad (15).$$

Эквиваленттік электр өткізгіштіктің температураға тәуелділігі (6)-теңдеуге ұқсас теңдеумен өрнектеледі, себебі эквиваленттік электр өткізгіштік меншікті электр өткізгіштікке тура пропорционал:

$$\lambda_t = \lambda_{18}[1+\alpha(t-18)] \quad (16).$$

Эквиваленттік электр өткізгіштіктің де концентрацияға тәуелділігі күрделі, бірақ төмен концентрациялы бинарлы күшті электролиттер үшін бұл тәуелділік төмендегі эмпирикалық теңдеулердің бірімен өрнектеледі:

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (17)$$

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - B\sqrt[3]{C} \quad (18),$$

мұнда А және В - тұрақты шамалар.

Жалпы алғанда эквиваленттік электр өткізгіштік ерітіндіні сұйылтқан сайын өседі: әлсіз электролит үшін диссоциациялану дәрежесінің өсуімен, күшті электролиттер үшін иондар арасындағы әрекеттесу күші азайып, ион қозғалғыштығы өсуімен байланысты.

Шексіз көп сұйылтқан ($C \rightarrow 0$) кезде эквиваленттік электр өткізгіштік өзінің максималды мәніне жетеді, бұл мәнді шекті электр өткізгіштік (λ_{∞}) деп атайды.

Шекті электр өткізгіштік (13)-теңдеу бойынша иондардың (катион және анион) шексіз сұйылтқан ерітіндідегі қозғалғыштықтарының яғни иондардың электр өткізгіштіктерінің қосындысына тең (Кольрауш заңы). Бұл қатынас шамамен басқа концентрациялы ерітінділер үшін де (көптеген тұздардың 0,01 г-экв/л, ал қышқылдар мен негіздердің 0,001 г-экв/л концентрацияларына дейін) орындалады:

$$\lambda_c = I_k + I_a.$$

Күшті электролиттің шекті электр өткізгіштігін табу үшін (17)-теңдеу қолданылады. Ол үшін электролит ерітіндісінің концентрациясын азайта отырып электр өткізгіштіктің мәндерін анықтайды. Алынған мәліметтерді $\lambda_C \equiv f\sqrt{C}$, тәуелділігінің графигіне салып, алынған түзуді концентрацияның нөл мәніне дейін экстраполяциялайды, түзудің ординат өсімен қиылысқан нүктесі λ_{∞} -тің мәніне береді. Бұл әдіс концентрацияның 0,003 г-экв/л-ден төмен мәндері үшін жарамды. Одан жоғары концентрациялы ерітінділер (0,5 г-экв/л) үшін (18)-теңдеуді қолдану қажет.

Әлсіз электролиттер үшін бұл әдіс қолданылмайды, өйткені олардың толығымен диссоциацияланды өте төмен концентрациясында ғана байқалады: ондай ерітіндімен жұмыс істеу ыңғайсыз болады.

Шекті электр өткізгіштіктің (λ_{∞}) мәнін әлсіз электролиттер үшін Оствальд-Вальден ережесі бойынша шамамен есептеуге болады:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_c + nV_c \quad (19),$$

мұнда n - анион мен катионның валенттіліктерінің көбейтіндісі; V_c электролит концентрациясына тәуелді тұрақты шама.

Төменде V_c шамасының ерітінді концентрациясына тәуелділігі берілген:

$1/C$, л/г-экв	32	64	128	256	512	1024
V_c	13	10	8	6	4	2,5

Эксперименттік бөлім

Тапсырма 1. Электр өткізгіштік өлшенетін ұяшықты (ыдыс) калибрлеу.

Құралдар мен материалдар: ерітіндінің кедергісін өлшейтін прибор, калий хлориді, дистилденген су.

Жұмыстың орындалу реті. Ұяшықты калибрлеуде ыдыс тұрақтысын K анықтайды. Ол үшін калий хлоридінің стандарт ерітіндісінің кедергісін өлшейді, оның меншікті электр өткізгіштігі белгілі.

Калий хлориді ерітінділерінің әртүрлі температурадағы меншікті электр өткізгіштігі кестеде берілген.

Кесте

Калий хлоридінің сулы ерітінділерінің
меншікті электр өткізгіштігі χ , Ом⁻¹/м

$t^{\circ}\text{C}$	KCl концентрациясы, моль/л		
	0,01	0,10	1,00
0	0,07751	0,7154	6,543
18	0,12226	1,1191	9,820
20	0,12757	1,1667	10,202
25	0,14114	1,2886	11,173

Көлемі 50 мл өлшеуіш құтыға KCl-дың 0,01М сулы ерітіндісін дайындайды. Ол үшін бидистилденген су, қайта кристалдандырылған және қыздырылған калий хлоридін қолданады. Электр өткізгіштікті өлшейтін ячейканы мұқият жуып, үш рет бидистилденген сумен, содан соң үш рет зерттелетін ерітіндімен шаяды. Ұяшыққа зерттелетін ерітіндіні құйып, термостатқа салады. Қажетті температура орныққаннан кейін (ұяшықта 25⁰С температура болуы үшін оны термостатта 20-30 мин ұстау керек) ұяшықты айнымалы ток көпіріне жалғастырып, ұяшықтың кедергісін бірнеше рет өлшейді. Алынған нәтижелерді кестеге жазады:

Кесте

Тәжірибе нөмірі	t^0 С	Ерітінді концентрациясы	Өлшенген R, Ом	$R_{орт}$	Ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігі	Ұяшық тұрақтысы, К
1						
2						
3						

Ұяшық тұрақтысын (К) есептейді.

Тапсырма 2. Күшті электролиттің меншікті электр өткізгіштігінің концентрацияға тәуелділігін анықтау.

Құралдар мен материалдар: калий хлориді, натрий нитраты, аммоний хлориді, тұз қышқылы, натрий гидроксиді және басқалардың 0,1М ерітінділері, дистильденген су, ерітінді кедергісін өлшейтін прибор.

Жұмыстың орындалу реті. Күшті электролиттің концентрациясы 0,1-ден 0,0001М-ге дейінгі аралықта жататын бес ерітіндісі дайындалады. Бұл ерітінділердің кедергілері концентрациясы ең кісісінен бастап өлшенеді. Меншікті электр өткізгіштіктің мәндері есептеледі, бұл кезде төмен концентрациялы тұз ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігін есептегенде судың электр өткізгіштігін ескеріп түзету жасау керек.

Зерттелген электролиттердің эквиваленттік электр өткізгіштіктері есептеледі (11-теңдеуді қ.). Меншікті электр өткізгіштіктің анықталған мәндері және эквиваленттік электр өткізгіштіктің есептелген мәндері бойынша $\chi = f(c)$ және $\lambda_c = f(\sqrt{c})$ тәуелділіктерінің графиктері тұрғызылады. Графиктен шекті электр өткізгіштіктің (λ_∞) мәні анықталады (17-теңдеуді қ.).

Тапсырма 3. Әлсіз электролиттің шекті эквиваленттік электр өткізгіштігін анықтау.

Құралдар мен материалдар: натрий хлориді, натрий ацетаты, сірке қышқылы және басқалардың 0,1М ерітінділері, бидистильденген су, ерітінді кедергісін өлшейтін прибор.

Жұмыстың орындалу реті. Әлсіз электролиттің шекті эквиваленттік электр өткізгіштігін анықтау үшін Кольрауш заңын (иондардың тәуелсіз қозғалыс заңы) қолданады, мысалы, сірке қышқылы үшін заң былай жазылады:

$$\lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH} = \lambda^0 \text{H}^+ + \lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^- = \lambda^0 \text{HCl} + \lambda^0 \text{CH}_3\text{COONa} - \lambda^0 \text{NaCl}$$

Сондықтан $\lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH}$ мәнін анықтау үшін үш күшті электролиттің (HCl, NaCl және CH_3CONa) әртүрлі концентрациялы ерітінділерінің электр өткізгіштігін өлшейді.

Тәжірибе жүргізу мен нәтижелерді есептеудің реті алдыңғы тапсырмадағы сияқты. Анықталынған $\lambda^0 \text{CH}_3\text{COOH}$ - шамасын оның $\lambda^0 \text{H}^+$ және $\lambda^0 \text{CH}_3\text{COO}^-$ шамаларының кестелік мәндері бойынша есептелінген мәнімен салыстыру керек.

Бақылау сұрақтары

1. Релаксациялық және электрофоретикалық эффектілер деген не?
2. Меншікті электр өткізгіштік деген не, ол концентрацияға қалай тәуелді?
3. Эквиваленттік электр өткізгіштік деген не, ол концентрацияға қалай тәуелді?
4. Шекті электр өткізгіштік күшті және әлсіз электролиттер үшін қалай анықталады?
5. Ион қозғалысының абсолюттік жылдамдығы және қозғалғыштығы деген не?

Әдебиеттер

1. Шәбікова Г.Х. Электрохимия әдістері. Алматы, 1992, 192б.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984, 519с.
3. Практикум по электрохимии /Под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высшая школа, 1991, 288 с.
4. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Металлургия, 1966. 294 с.