

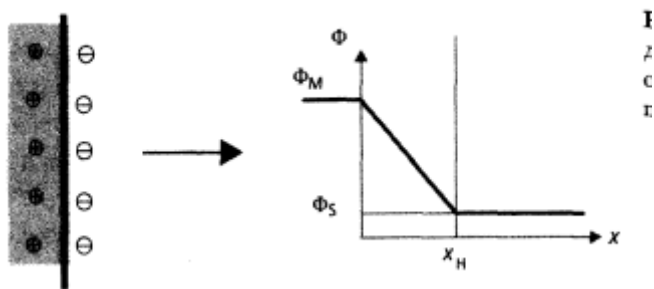
Электрхимияда заманауи зерттеу әдістері

Лекция 2. Қос электрлік қабат. Электродтық потенциалдың пайда болу механизмі.

Семинар 2. Өлшенген шамаларды тіркеу әдістері және электрхимиялық тәжірибенің нәтижелерін өңдеу.

Қос электрлік қабат. Металл/ерітінді шекарасы поляризацияланғанда әдетте беттіктің бір жағында оң және келесі жағында теріс зарядтың артық мөлшері болады. Бұл қос электрлік қабат деп аталады. Қос электрлік қабаттың құрылысын түсіндірудің бірнеше емодельдері бар: 1) Гельмгольц моделі 2) Гуи-Шепман моделі 3) Штерн моделі

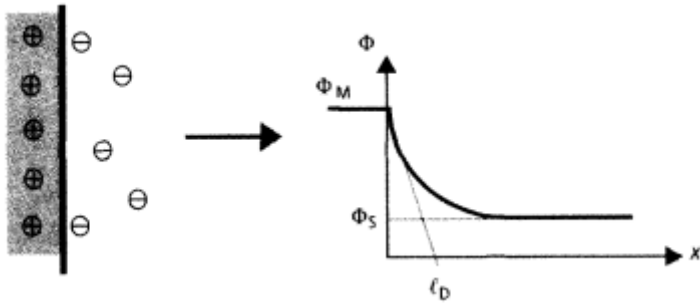
Гельмгольц моделінде электролитте туындайтын артық заряд металл/ерітінді шекарасынан x_H қашықтықта металл зарядына қарама-қарсы орналасытырылады:



Гельмгольц моделі бойынша шекара аймағы өзін жазық конденсатор ретінде көрсетеді. Оның сыйымдылығы келесі теңдеумен анықталынады: $C_{dc} = \epsilon / x_H$

Гельмгольц моделінің кемшілігі: қос электрлік қабат сыйымдылығына электролит концентрациясының әсерін ескермейді.

Ал Гуи-Чепман қарсы электродтар жылулық қозғалыстарға байланысты қатты дене аймағында диффузиялық қабат түзетін модель ұсынды. Бұл модел бойынша қос электрлік қабат сыйымдылығы тұрақты емес, ол фаза аралық шекарадағы потенциалдар айырымына тәуелді:

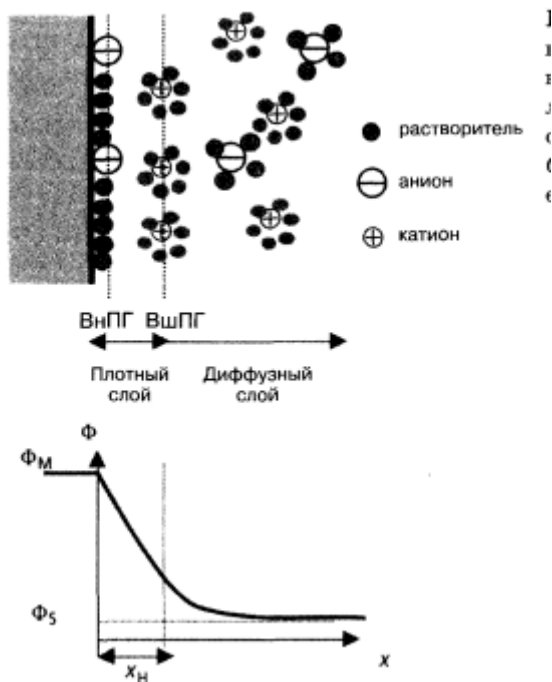


Гуи –Чепман моделі бойынша қос электрлік қабат сыйымдылығы келесі теңдеумен анықталады:

$$C_{dc} = \frac{\partial \sigma M}{\partial (\phi_M - \phi_s)}$$

Штерн моделі екі алдыңғы моделді біріктіреді деп айтсақ болады. Бұл моделде фазалар шекарасында қос электрлік қабаттың тығыз түрі және тұрақты потенциал мәніне дейін диффузиялық қабат болады. Сондықтан Штерн моделі бойынша қос электрлік қабат сыйымдылығы келесі формуламен есептелінеді:

$$1/C_{dc} = 1/C_H + 1/C_{GC}$$



Тығыз қабат екі бөлікке бөлінеді: адсорбцияланған иондарды сипаттайтын Гельмгольц ішкі қабаты және сольваттанған иондардың фазааралық шекараға максималды жақындауын көрсететін Гельмгольц сыртқы қабаты.

Электродтық потенциалдың пайда болу механизмі.

- 1) Металл иондары ерітіндіден металға өтіп, электродтың заряды оң мәнге ие болады. Электродтың заряды оң болғандықтан, ол өзінің бетіне теріс зарядты аниондарды тартады. Сөйтіп, оң зарядты мыс электродының бетінде теріс зарядты қабат пайда болып, оның потенциалының күрт өзгеруі байқалады. Электродтың оң заряды мен электролиттің теріс заряды бір-бірімен жанасып қос электрлік қабат түзеді.
- 2) Электродты ерітіндіге салған кезде металл атомдары оң зарядты ион түрінде ерітіндіге өтеді. Бұл кезде электрондар электродта қалып, ол ерітіндімен салыстырғанда теріс зарядталады, ал оның бетіне оң зарядты иондар тартылып, оның бетінде оң және теріс зарядталған қабаттар түзіледі. Осылайша бұл жағдайда қос электрлік қабат түзіліп, электрод потенциалының өзгеруі байқалады.
- 3) Металл электродын ерітіндіге салғанда ерітіндіде металл ионы болмайтын жағдайды қарастырсақ. Электрод пен ерітінді арасындағы тотығу және тотықсыздану реакциялары негізінде тура және кері реакциялардың теңескен кезінде тепе-теңдік потенциалы пайда болады. Электродтың бетінде заряд пайда болып, оның бетінде қос электрлік қабат пайда болады және потенциалдың күрт өзгерісі байқалады.

Өлшенген шамаларды тіркеу әдістері және электрохимиялық тәжірибенің нәтижелерін өңдеу.

Шамаларды тіркеу үш түрге бөлінеді:

- 1) Тұрақты потенциал мәнінде өлшеу.
- 2) Түсірілетін потенциал айырымы мәндерінде өлшеу;
- 3) Берілген ток мәнінде өлшеу;

Тұрақты потенциал мәнінде өлшеу амперометрлік титрлеу, кулонметрия әдістері кезінде қолданылуы мүмкін. Мұндай өлшеулерді жүзеге асыру үшін үш электродты ұяшықта потенциостатты қолдана отырып жүзеге асырады. Токтың жоғары мәндерінде кернеудің омдық құлауы орын алып, өлшеудің нақтылығын төмендетеді. Кернеудің омдық құлдырауын келесі әдістермен азайтуға болады:

- 1) Жұмысшы және салыстырмалы электрод арақашықтығын азайту;
- 2) Кернеудің омдық құлауын потенциостаттарды қолдану арқылы компенсациялау.

Жұмысшы электродқа белгілі бір ток мәнін беріп қана қоймай оны уақыт бойынша сызықты, синусоиалды және т.б. түрде өзгертуге болады. Өлшеудің мұндай әдісі вольтамперметрлік және хроноамперметрлік

әдістерде қолданылады. Бұл жағдайда потенциостатпен қатар потенциал мәнін өзгертуге мүмкіндік беретін сингал генераторлары қоладынылады және өлшеу схемасының сипаттамалары потенциалды өзгерту жылдамдығына тәуелді болып келеді.

Берілген ток мәнінде өлшеу потенциометрлік әдістерде ток мәні аз және тыс көп болған кезде қолданылады. Ток мәні аз болған кезде ток көзімен бірге екі электродты ұяшық қолданылады. Ал ток мәні аз болғанда гальваностатпен жалғанған үш электродты ұяшық қолданылады.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Электродтың потенциалдың пайда болу механизмдерін атаңыз.
- 2) Штерн моделін түсіндіріңіз. Және оның басқа модельдерден артықшылықтары мен кемшіліктерін атаңыз.
- 3) Қос электрлік қабат дегеніміз не?
- 4) Гельмгольц және Гуи-Чепман модельдерін салыстырыңыз.