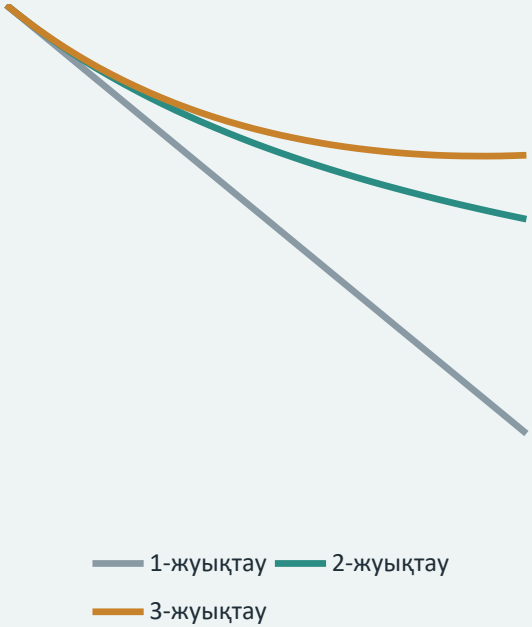
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №10

Дебай–Хюккельдің күшті электролиттер теориясы

Иондық атмосфера · бірінші, екінші және үшінші жуықтау · қолдану шекаралары



lg γ± – √I: үш жуықтау

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Күшті электролиттер**
   анықтама, мысалдар, теорияның пайда болуы
2. **Иондық атмосфера моделі**
   Дебай–Хюккель постулаттары
3. **Бірінші жуықтауды қорыту**
   ионды «зарядтау» жұмысы, шектік заң
4. **Иондық атмосфераның радиусы**
   1/χ-тің I, T, ε-ға тәуелділігі
5. **Екінші және үшінші жуықтау**
   ион өлшемі және C·I мүшесі
6. **Қолдану шекаралары және бағасы**
   тәжірибемен салыстыру, есеп

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Күшті электролиттердің электростатикалық теориясы мен иондық атмосфера моделін қалыптастыру.
- Иондық атмосфера радиусы 1/χ ұғымын енгізу.
- Бірінші, екінші және үшінші жуықтауларды қорыту және олардың қолдану шекараларын көрсету.

ОН 4

Электролит ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін, электр өткізгіштігін және иондардың тасымалдану заңдылықтарын түсіндіру.

ЖИ 4.2

Дебай–Хюккель теориясының бірінші, екінші және үшінші жуықтау теңдеулерін пайдаланып активтілік коэффициенттерін саралайды.

Күшті электролиттер

Күшті электролиттер – иондық немесе полярлы ковалентті байланысы бар, сұйылтылған сулы ерітінділерде іс жүзінде толық (α ≈ 1) диссоциацияланатын қосылыстар.

Қышқылдар

HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4 (1-саты)

Сілтілер

$NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ (аз ериді)

Тұздар

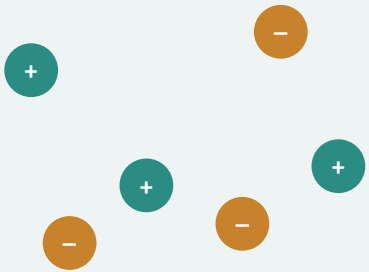
тұздардың басым көпшілігі: $NaCl$, KNO_3, Na_2SO_4, $MgSO_4$

Негізгі ой: ерітіндіде иондар көп болғандықтан, олардың электростатикалық әрекеттесуі ерітіндінің қасиеттерін анықтайды – Аррениус теориясы мұны ескермейді.

Иондардың ерітіндідегі орналасуы: үш көзқарас

1887

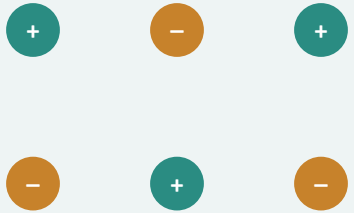
Аррениус



Иондар ретсіз, бір-бірімен әрекеттеспейді (идеал газ)

1918

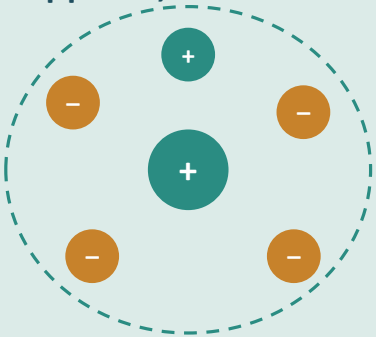
Гхош



Иондар кристалдағыдай ретті, бірақ бір-бірінен алыс

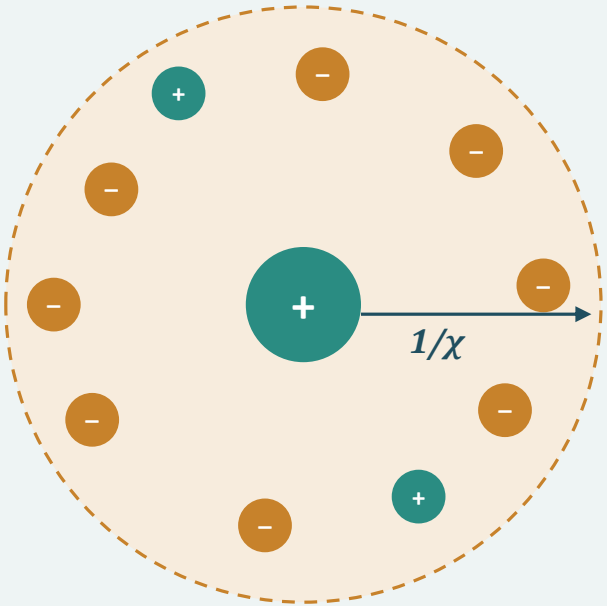
1923

Дебай, Хюккель

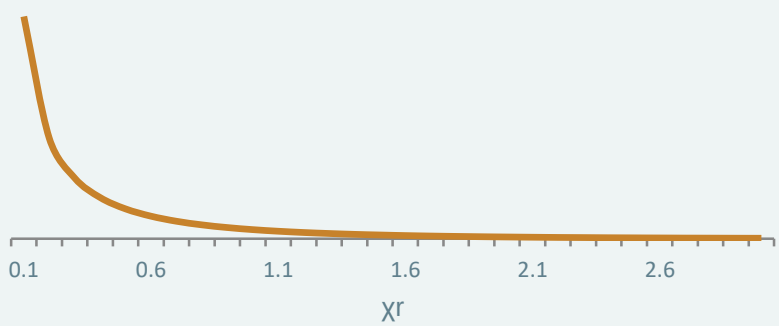


Әр ионды қарама-қарсы зарядты «иондық атмосфера» қоршайды

Иондық атмосфера моделі



орталық ион және иондық атмосфера



$$\rho(r) \sim -\frac{e^{-\chi r}}{r}$$

χ – Дебай параметрі
1/χ – атмосфера радиусы

Дебай–Хюккель теориясының постулаттары

Толық диссоциация	электролит толық диссоциацияланған (α = 1)
Больцман таралуы	атмосферадағы иондар Больцман заңымен таралады
Тек электростатика	иондар арасында тек кулондық күштер әсер етеді; заряд үздіксіз таралады (Пуассон теңдеуі)
ε тұрақты	ион маңындағы диэлектрлік өтімділік ерітінді көлеміндегідей
Ион – нүкте	ион тек зарядымен сипатталатын материалдық нүкте

Шектеулер қалай түзетіледі?

- Ион – нүкте → 2-жуықтауда ион өлшемі a енгізіледі
- ε тұрақты → 3-жуықтауда C·I мүшесі қосылады
- α = 1 → әлсіз электролиттерге Аррениус теориясы

Бірінші жуықтау: энергетикалық идея

Реал ерітінді

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln m_i + RT\ln \gamma_i$$

Идеал ерітінді

$$\mu_i^{ид} = \mu_i^\circ + RT\ln m_i$$

Айырмасы – көшіру жұмысы

$$\Delta G = \mu_i - \mu_i^{ид} = RT\ln \gamma_i$$

ΔG > 0, өйткені γ < 1: атмосфера ионды тұрақтандырады

Физикалық мағынасы

Идеал ерітіндіде ионның айналасында атмосфера жоқ. Реал ерітіндіде атмосфера ионның энергиясын төмендетеді. Ионды идеал күйге көшіру үшін атмосферамен әрекеттесу энергиясын жеңу қажет – бұл RT ln γ.

Бірінші жуықтауды қорыту

1. Атмосфера потенциалы $$\psi_{атм} = -\frac{z_i e \chi}{\varepsilon}$$

2. Зарядтау жұмысы → ln γ_i $$\ln \gamma_i = \frac{z_i e \psi_{атм}}{2kT} = -\frac{z_i^2 e^2 \chi}{2\varepsilon kT}$$

3. Дебай параметрі $$\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum_i n_i z_i^2 = \frac{8\pi e^2 N_A}{1000\,\varepsilon kT} I$$

4. Нәтиже $$\ln \gamma_i = -A' z_i^2 \sqrt{I}$$

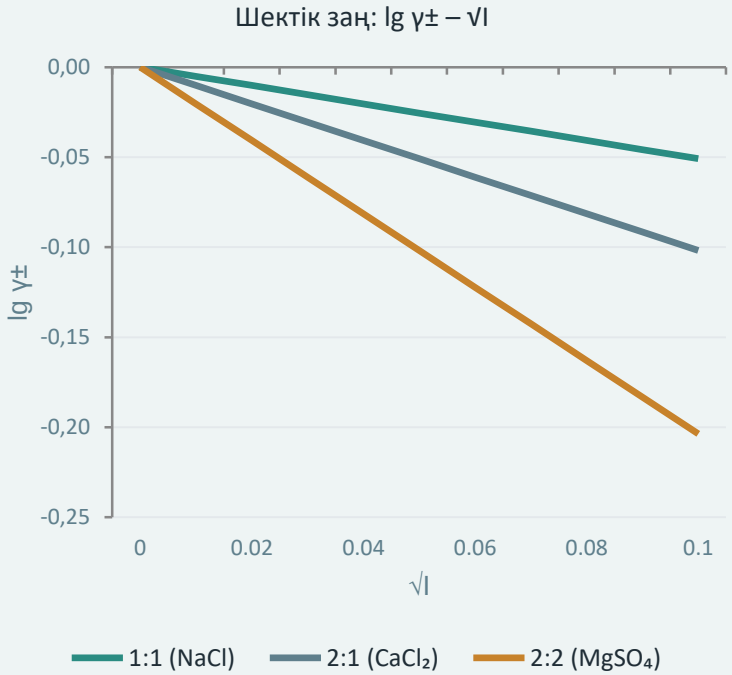
Дебай–Хюккельдің шектік заңы

Бірінші жуықтау (шектік заң)

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I}$$

$$A = \frac{1{,}825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \approx 0{,}509 \ (cy,\ 298\ K)$$

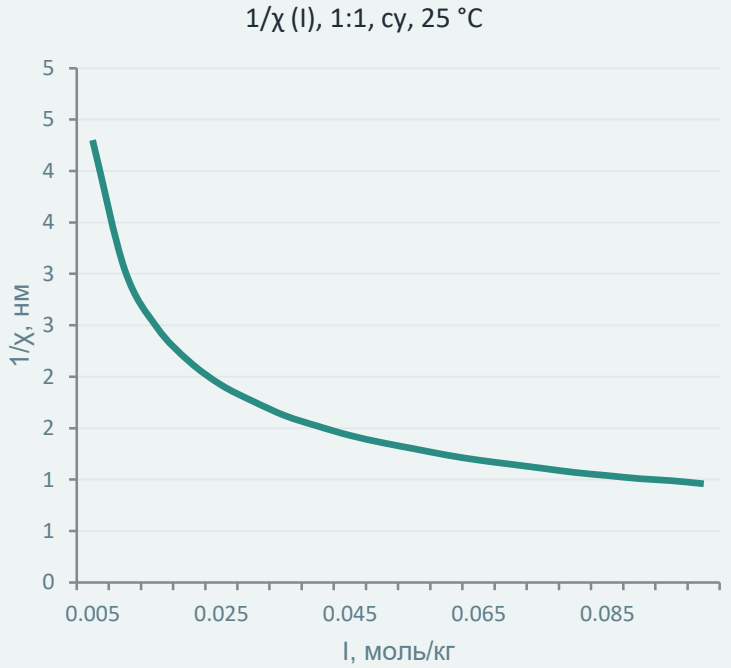
Қолданылуы: I ≈ 0,001–0,01 (1:1 электролиттер). Льюис–Рендаль ережесінің теориялық негізі.



Иондық атмосфераның радиусы 1/χ

$$\frac{1}{\chi} \sim \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}}; \qquad \frac{1}{\chi} \approx \frac{0{,}304}{\sqrt{I}}\ нм$$

I, моль/кг	1/χ, нм	ион радиусынан
0,001	9,6	≈ 50–100 есе үлкен
0,01	3,0	≈ 15–30 есе
0,1	0,96	≈ 5–10 есе
1,0	0,30	салыстырмалы!



Екінші жуықтау: ион өлшемін ескеру

Екінші жуықтау

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

a	иондардың ең жақын ара қашықтығы (≈ екі ион радиусының қосындысы)
B	≈ 0,33·10⁸ см⁻¹ (су, 25 °C)

Гюнтельберг теңдеуі (a ≈ 0,3 нм)

$$aB \approx 1: \quad \lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Қолдану аралығы: I ≈ 0,01–0,1

Үшінші жуықтау: C·I мүшесі

Үшінші жуықтау

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C\,I$$

C·I мүшесі нені ескереді?

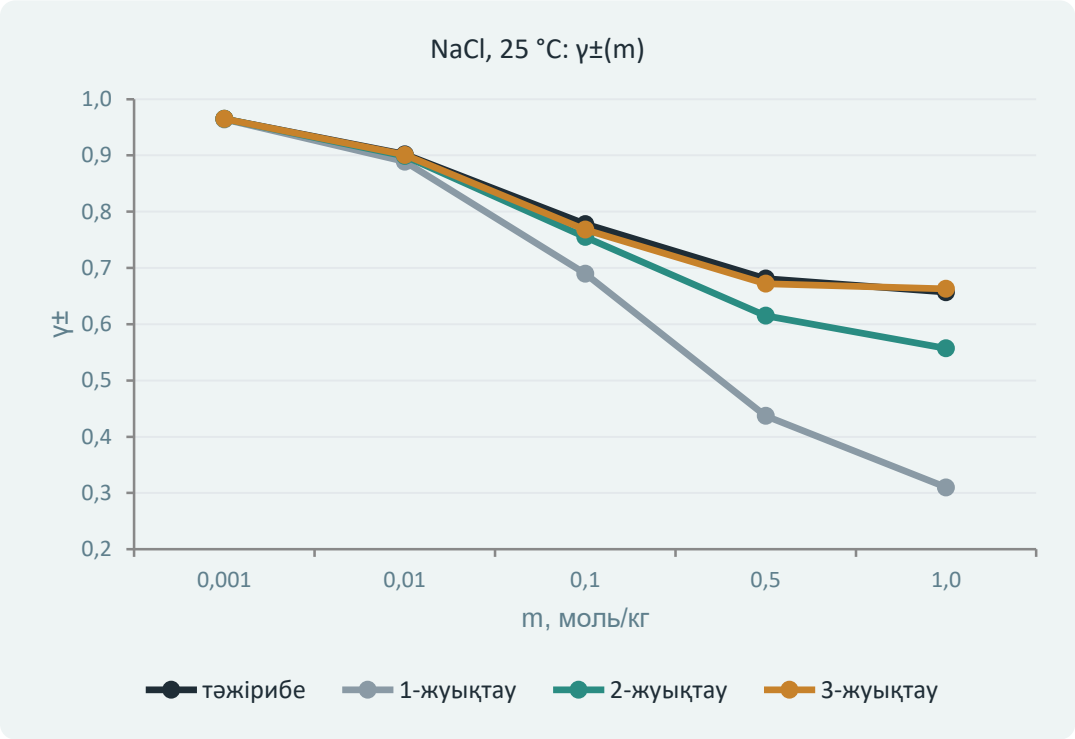
иондардың гидратациясы (еркін еріткіштің азаюы), ион маңында ε-ның кемуі, иондардың поляризациясы

Нәтижесі

γ± минимум арқылы өтіп, концентрлі ерітінділерде қайта артады; 1-ден асуы мүмкін

Қолдану аралығы: I ≈ 0,1–1,0 моль/кг; C – әр электролит үшін тәжірибеден анықталады

Үш жуықтауды тәжірибемен салыстыру: NaCl



m	тәж.	1	2	3
0,001	**0,965**	0,964	0,965	0,965
0,01	**0,902**	0,889	0,899	0,901
0,1	**0,778**	0,690	0,755	0,768
0,5	**0,681**	0,437	0,615	0,672
1,0	**0,657**	0,310	0,557	0,663

1-жуықтау m = 1 кезінде γ±-ті ≈ 2 есе кем береді

Жуықтауларды салыстыру кестесі

Жуықтау	Теңдеу	Қосымша ескеретіні	Қолдану аралығы, I
Бірінші (шектік заң)	$\lg \gamma_{\pm} = -\lvert z_+ z_- \rvert A\sqrt{I}$	тек электростатика, ион – нүкте	0,001–0,01
Екінші	$\lg \gamma_{\pm} = -\lvert z_+ z_- \rvert A\sqrt{I} / (1 + aB\sqrt{I})$	ион өлшемі a	0,01–0,1
Үшінші	$\lg \gamma_{\pm} = -\lvert z_+ z_- \rvert A\sqrt{I} / (1 + aB\sqrt{I}) + CI$	гидратация, ε-ның кемуі, поляризация	0,1–1,0

Таңдау ережесі: алдымен I-ді есептеп, сосын сол аралыққа сәйкес жуықтауды қолданамыз.

Есеп мысалы: 0,01 моль/кг NaCl

Есеп. 25 °C-та 0,010 моль/кг NaCl ерітіндісінің γ± мәнін бірінші және екінші (aB = 1) жуықтау бойынша есептеп, тәжірибелік мәнмен (0,902) салыстырыңыз.

1 Иондық күш

$$I = m = 0{,}010;\ \sqrt{I} = 0{,}10$$

0,010

2 1-жуықтау

$$\lg \gamma_{\pm} = -0{,}509 \cdot 0{,}10 = -0{,}0509$$

γ± ≈ 0,889

3 2-жуықтау

$$\lg \gamma_{\pm} = -0{,}0509 / (1 + 0{,}10) = -0{,}0463$$

γ± ≈ 0,899

Тәжірибе: 0,902. Қате: 1-жуықтау ≈ 1,4 %, 2-жуықтау ≈ 0,3 %.

Дебай–Хюккель теориясының бағасы

Жетістіктері

- Льюис–Рендаль ережесінің теориялық негізі
- A-ны ε мен T арқылы есептеуге мүмкіндік береді
- Сұйылтылған ерітінділерде γ±-ті дәл болжайды
- Электр өткізгіштік теориясына негіз (Онзагер)

Шектеулері

- Тек электростатикалық күштер ескеріледі
- Ион–диполь әрекеттесуі, иондық ассоциация ескерілмейді
- Концентрлі ерітінділерде модель бұзылады (1/χ ≈ ион өлшемі)
- C тұрақтысы эмпирикалық

Қорытынды: негізгі түйіндер

Иондық атмосфера

Әр ионды қарама-қарсы зарядты иондар бұлты қоршайды; радиусы $1/\chi \sim \sqrt{(\varepsilon T/I)}$.

Шектік заң

$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A\sqrt{I}$, $A \approx 0{,}509$ (су, 25 °C) – Льюис–Рендаль ережесінің негізі.

Үш жуықтау

1: тек электростатика; 2: + ион өлшемі a; 3: + C·I (гидратация, ε).

Қолдану шекаралары

$I < 0{,}01$; 0,01–0,1; 0,1–1 – I-ге сәйкес жуықтауды таңдаймыз.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Күшті электролиттерге қандай қосылыстар жатады? Дебай–Хюккель теориясының бес постулатын тұжырымдаңыз.

2. Иондық атмосфера дегеніміз не? χ және 1/χ ерітіндінің иондық күші мен температурасына қалай тәуелді?

3. Ионды нақты ерітіндіден идеал күйге көшіру жұмысы негізінде бірінші жуықтауды (шектік заңды) қорытыңыз.

4. Бірінші, екінші және үшінші жуықтау теңдеулерін жазыңыз. Әр жуықтауда қандай қосымша факторлар ескеріледі?

5. Жуықтаулардың қолдану аралықтары қандай? Үшінші жуықтаудағы C·I мүшесінің физикалық мағынасы неде?

6. Теорияның жетістіктері мен шектеулері қандай? Неге ол концентрлі ерітінділерде дәлдігін жоғалтады?

Негізгі әдебиеттер

1. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Физикалық химия (химиялық кинетика және электрохимия): оқулық. – Алматы: Қазақ университеті, 2023. – 244 б. – ISBN 978-601-04-6459-9.

2. Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы: ҚР ЖОО Қауымдастығы, 2025. – 475 б.

3. Оспанова Ә.Қ., Шәбікова Г.Х., Сыздықова Л.И. Физикалық химияның теориялары мен мәселелері: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2021. – 189 б. – ISBN 978-601-04-5546-7.

4. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы, 2014. (Химиялық кинетика және электрохимия тарауы).

5. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2023. – 944 p. – ISBN 978-0-19-884781-6.

Электрондық ресурс: ҚазҰУ ғылыми кітапханасы – elibrary.kaznu.kz

Қосымша әдебиеттер

6. Шәбікова Г.Х., Оспанова Ә.Қ., Ашимхан Н.С. Физикалық химия пәні бойынша есептер (химиялық кинетика және электрохимия). – Алматы: Қазақ университеті, 2016.

7. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы: Қазақ университеті, 2010.

8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984.

9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. – 7-е изд. – М.: Высшая школа, 2009.

Түсті фонмен – есептер жинағы және кинетика мен электрохимияға арналған қазақ тіліндегі оқу құралы.