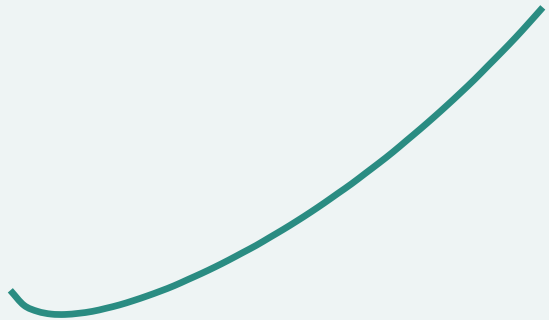
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №9

Электрохимиялық реакциялар. Электролиттер теориялары

Аррениус теориясы · тор энергиясы және сольватация · Льюистің активтілік теориясы · иондық күш



γ±(m): минимум арқылы өтетін қисық

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Электрохимиялық реакциялардың ерекшеліктері**
   химиялық реакциялармен салыстыру
2. **Аррениустың электролиттік диссоциация теориясы**
   α, i, Оствальдтың сұйылту заңы
3. **Ион-дипольдік және ион-иондық әрекеттесулер**
   кристалдық тор энергиясы, Габер–Борн циклі
4. **Сольватация және гидратация**
   Борн теңдеуі, еріткіштің ε әсері
5. **Льюистің термодинамикалық теориясы**
   активтілік, a±, γ±, m±
6. **Иондық күш. Льюис–Рендаль ережесі**
   есеп мысалы

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Электрохимиялық процестердің химиялық реакциялардан айырмашылығын және Аррениус теориясының қағидалары мен шектеулерін қалыптастыру.
- Тор энергиясы мен сольваттану энергиясын есептеу жолдарын көрсету.
- a±, γ±, I және Льюис–Рендаль ережесін меңгерту.

ОН 4

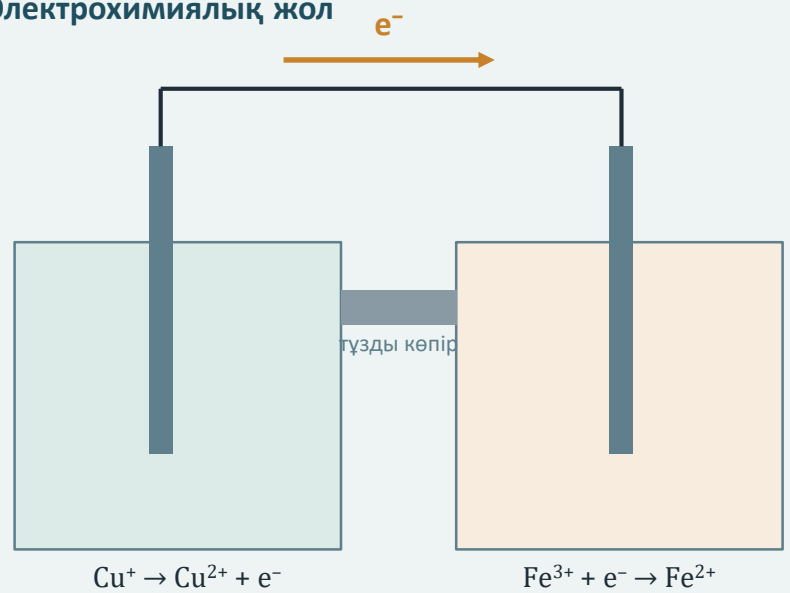
Электролит ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін, электр өткізгіштігін және иондардың тасымалдану заңдылықтарын түсіндіру.

ЖИ 4.1

Электролит ерітінділеріндегі сольватация мен гидратация құбылыстарын, иондық күшті анықтайды және Льюис–Рендаль ережесін бағалайды.

Химиялық және электрохимиялық реакциялар

Электрохимиялық жол



реагенттер кеңістікте бөлінген

	Химиялық	Электрохимиялық
Реагенттер	араласады	кеңістікте бөлінген
Электрон жолы	қысқа	ұзын (сыртқы тізбек)
Қозғалыс	ретсіз, бағытсыз	бағытталған – электр тогы
Жылдамдық	f(C, pH, T, катализатор)	f(C, T, ток тығыздығы i, потенциал E)

Мысал: $Fe^{3+} + Cu^{+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$

Электрохимияның құрылымы және тарихы

Электролит ерітінділерінің теориясы

Электрохимиялық процестердің термодинамикасы мен кинетикасы

1805	1830 ж.	1887	1907	1923
Гротгус	**Фарадей**	**Аррениус**	**Льюис**	**Дебай, Хюккель**
эстафеталық өткізгіштік моделі	иондар, электролиз заңдары	электролиттік диссоциация теориясы	активтілік ұғымы	күшті электролиттер теориясы

Аррениустың электролиттік диссоциация теориясы

1 Иондарға ыдырау

қышқылдар, негіздер, тұздар ерітіндіде иондарға ыдырайды

2 Иондар әрекеттеспейді

идеал газ молекулалары сияқты бір-біріне әсер етпейді

3 Күшті және әлсіз

электролиттер диссоциация дәрежесіне қарай бөлінеді

$$\alpha = \frac{N_{ион}}{N_{жалпы}}$$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

Электролит	ν	i (α = 1)
NaCl	2	**2**
Na_2SO_4	3	**3**
Na_3PO_4	4	**4**

Диссоциация дәрежесі бойынша

- α = 1 – күшті электролит
- 0 < α < 1 – әлсіз электролит
- α = 0 – электролит емес

Оствальдтың сұйылту заңы

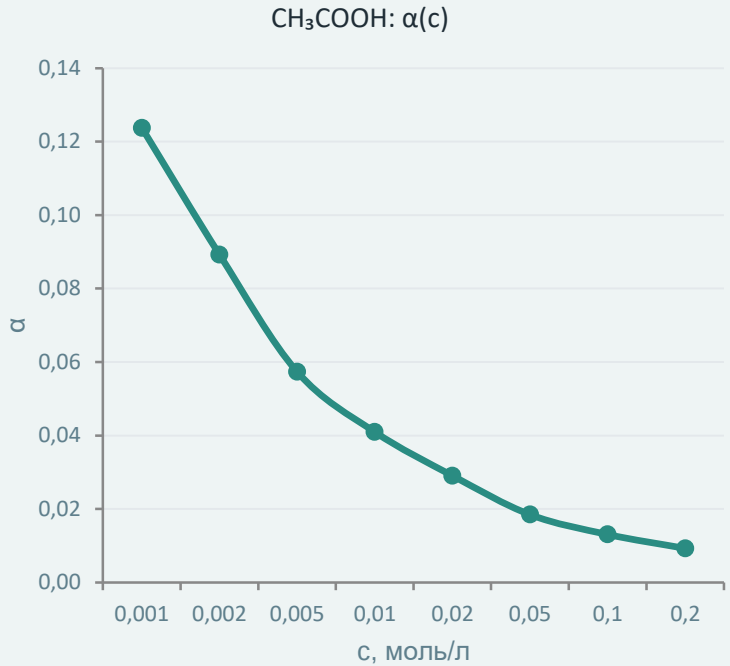
MA ⇄ M⁺ + A⁻

$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

$$\alpha \ll 1: \quad \alpha \approx \sqrt{K_{дис}/c}$$

Мысал: 0,1 М CH_3COOH

$\alpha \approx \sqrt{(1{,}75 \cdot 10^{-5} / 0{,}1)} \approx 0{,}013 \rightarrow$ тек ≈ 1,3 % молекула диссоциацияланған



Аррениус теориясының бағасы

Жетістіктері

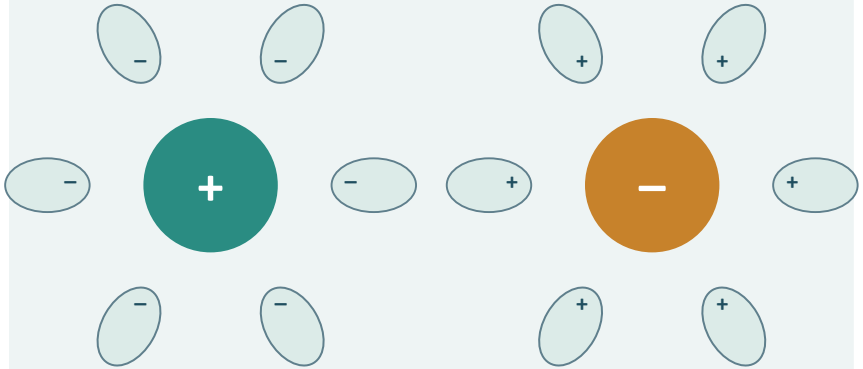
- Изотондық коэффициент i-дің мағынасын ашты
- Бейтараптану жылуының тұрақтылығын түсіндірді (≈ 57 кДж/моль)
- Қышқылдар, негіздер, тұздарды жіктеуге мүмкіндік берді
- pH ұғымына (Сёренсен, 1909) және буферлік ерітінділерге негіз болды

Кемшіліктері

- Ион–диполь әрекеттесуін (сольватацияны) ескермейді
- Ион–ион әрекеттесуін ескермейді
- Диссоциацияға қажет энергия қайдан алынатынын түсіндірмейді
- Тек әлсіз электролиттердің сұйылтылған ерітінділеріне жарамды

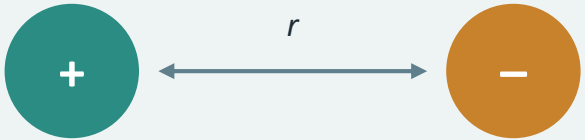
Ион–диполь және ион–ион әрекеттесулері

Ион–диполь (гидратация)



су диполінің теріс ұшы катионға, оң ұшы анионға бағытталады

Ион–ион (электростатикалық)

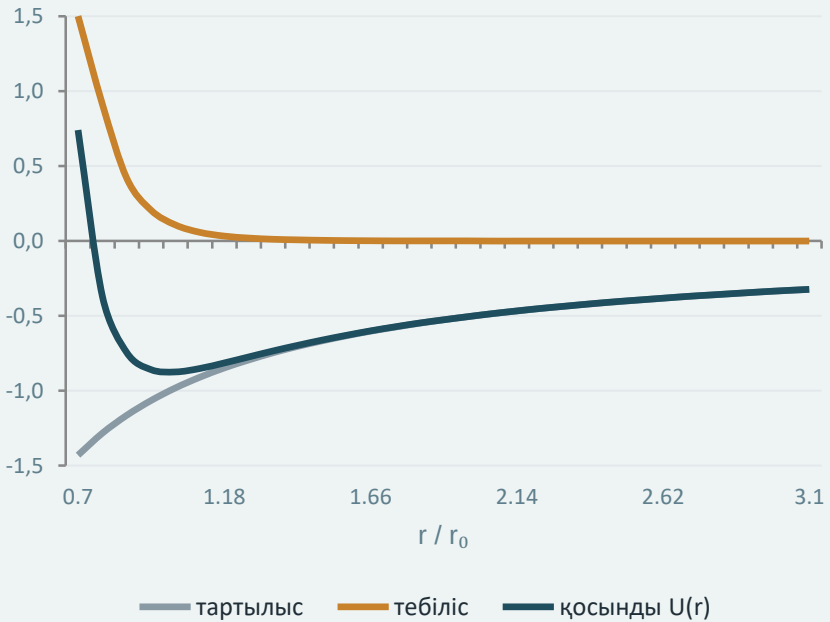


$$F \sim z_1 z_2 e^2 / (\varepsilon r^2)$$

ε – еріткіштің диэлектрлік өтімділігі

Жауап: диссоциацияға қажет энергияны (тор энергиясын) иондардың сольватациясы кезінде бөлінетін энергия өтейді.

Кристалдық тор энергиясы: Борн моделі



Әрекеттесу күші

$$F = -\frac{|z_1 z_2| e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} + \frac{n\beta}{r^{n+1}}$$

Тепе-теңдік шарты

$$F(r_0) = 0 \;\Rightarrow\; \beta = \frac{|z_1 z_2| e^2\, r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0\, n}$$

Борнның 1-теңдеуі (бір жұп ион)

$$U = -\frac{|z_1 z_2| e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

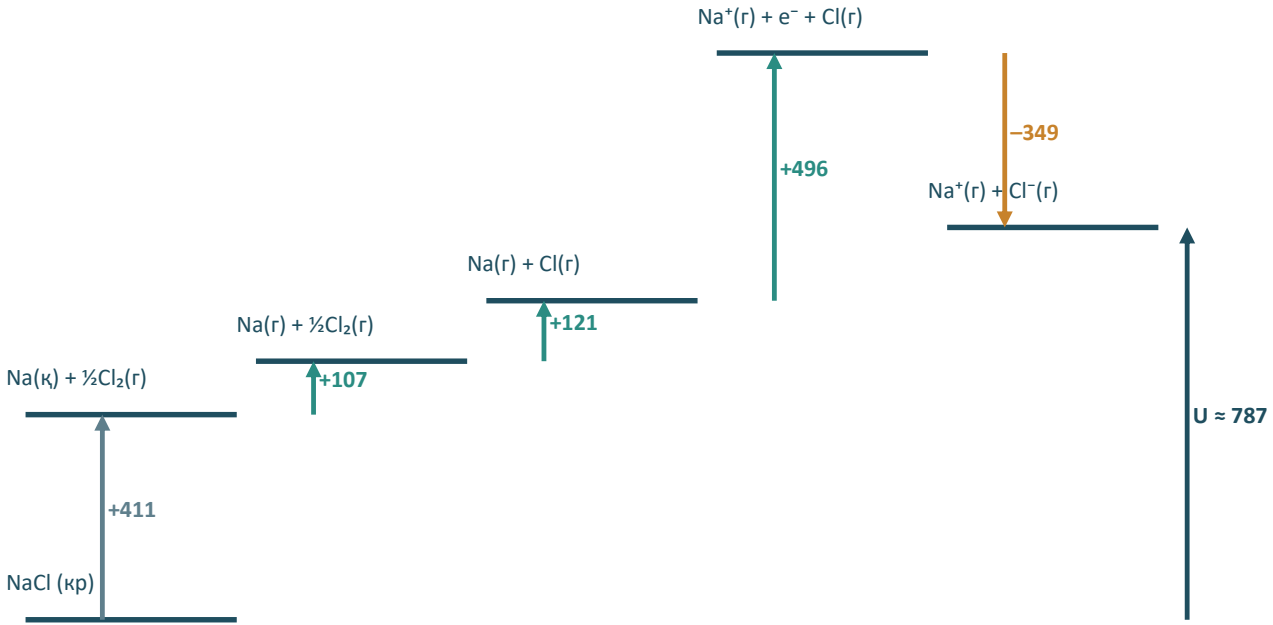
Борнның 2-теңдеуі: бір моль кристалл үшін

$$U_{тор} = \frac{N_A A |z_1 z_2| e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

N_A	Авогадро саны
A	Маделунг тұрақтысы (NaCl: 1,748)
r_0	иондар арасындағы тепе-теңдік қашықтық (рентгенқұрылымдық анализ)
n	Борн көрсеткіші, 5–12 (NaCl: ≈ 8)

NaCl: Борн теңдеуі ≈ 755 кДж/моль; Габер–Борн циклі ≈ 787 кДж/моль

Габер–Борн циклі: NaCl



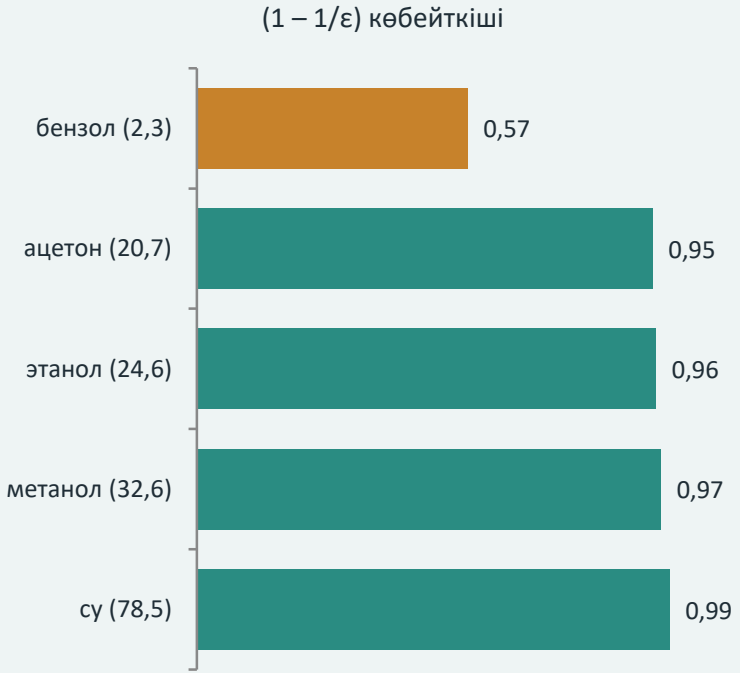
Саты	кДж/моль
–ΔH°түз(NaCl)	+411
Na сублимациясы	+107
½D(Cl_2)	+121
Na иондану энергиясы	+496
Cl электронға ынтықтығы	–349
Тор энергиясы U	**≈ 787**

U = 411 + 107 + 121 + 496 – 349 ≈ 787 кДж/моль

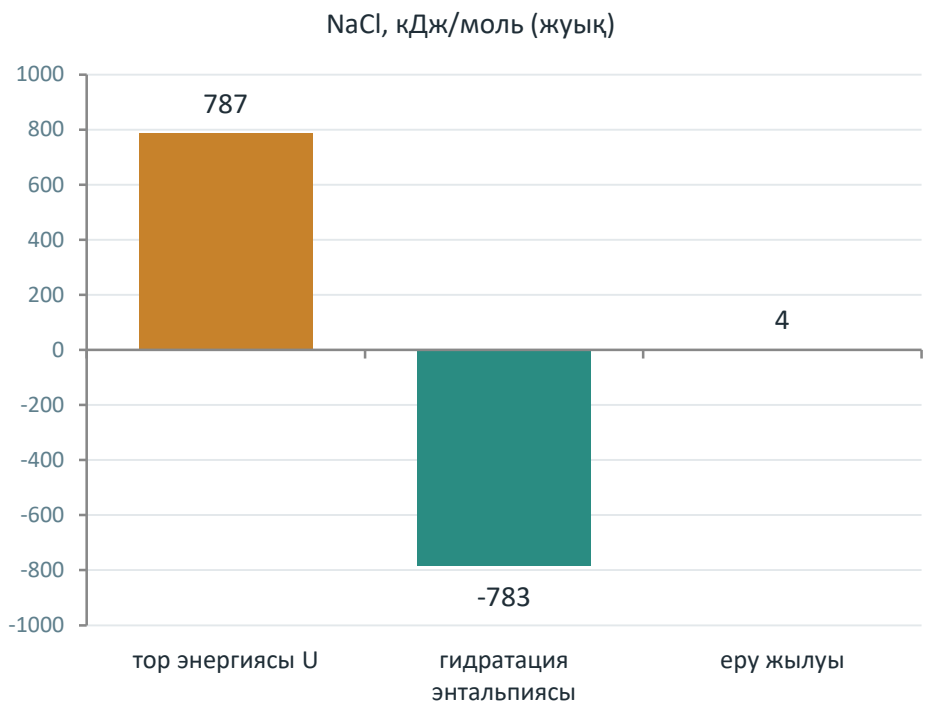
Сольватация және Борн теңдеуі

$$\Delta G_s = -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

z_i, r_i	ионның заряды мен радиусы
ε_0	электр тұрақтысы (вакуум)
ε	еріткіштің салыстырмалы диэлектрлік өтімділігі



Еру энергетикасы: тор энергиясы мен гидратация



$$\Delta H(\text{еру}) = U + \Delta H(\text{гидр})$$

$$\approx 787 - 783 \approx +4 \text{ кДж/моль}$$

$\lvert\Delta H(\text{гидр})\rvert > U$	еру экзотермиялық
$\lvert\Delta H(\text{гидр})\rvert < U$	еру эндотермиялық (қыздырғанда ерігіштік артады)
$\lvert\Delta H(\text{гидр})\rvert \approx U$	тұз ерімейді (полярсыз еріткіштер)

Льюис теориясы: активтілік

Активтілік (a) – термодинамикалық теңдеулерге концентрацияның орнына қойылатын, бөлшектер арасындағы әрекеттесулерді ескеретін «тиімді концентрация» (Г. Льюис, 1907).

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i, \qquad a_i = \gamma_i\, m_i$$

$\gamma = 1$	идеал ерітінді
$\gamma < 1$	иондардың тартылысы басым (сұйылтылған ерітінділер)
$\gamma > 1$	концентрлі ерітінділер (гидратация әсері)

Неге жеке ион емес?

Ерітінді электрбейтарап: тек катиондары немесе тек аниондары бар ерітінді жасау мүмкін емес. Сондықтан жеке ионның активтілігін тәжірибеде өлшеуге болмайды – орташа иондық шамалар қолданылады.

Орташа иондық шамалар

Электролит активтілігі

$$a_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_\pm^{\nu}, \qquad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

Орташа иондық активтілік

$$a_\pm = \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = \gamma_\pm \, m_\pm$$

Орташа активтілік коэффициенті

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$$

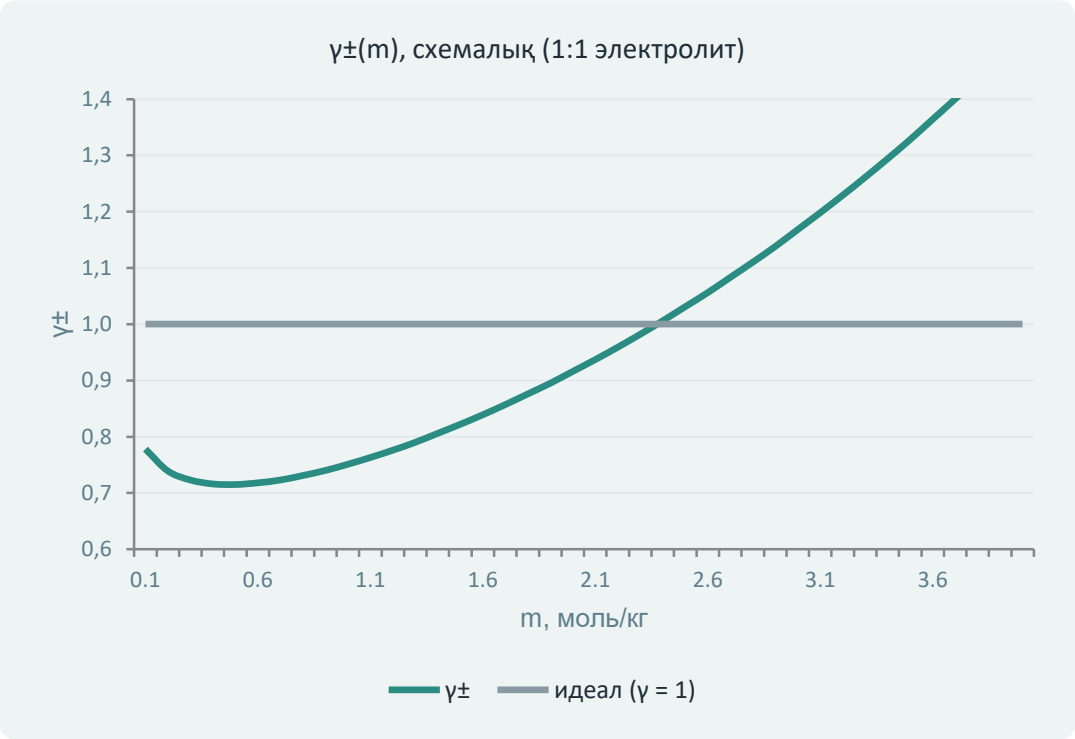
Орташа иондық моляльдық

$$m_\pm = \left(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = m\left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$$

Электролит	Тип	m±
NaCl, HCl	1:1	**m**
$CaCl_2$, Na_2SO_4	2:1, 1:2	**4^(1/3)m = 1,587m**
$MgSO_4$	2:2	**m**
$LaCl_3$, Na_3PO_4	3:1, 1:3	**27^(1/4)m = 2,280m**

a± = γ±·m±

γ±-тің концентрацияға тәуелділігі



1 Сұйылтылған

γ± кемиді: иондар арасындағы тартылыс

2 Минимум

тартылыс пен гидратация әсерлері теңеседі

3 Концентрлі

γ± артады, 1-ден асуы мүмкін: гидратация

Льюис: γ± тек концентрация мен иондардың зарядтарына тәуелді

Ерітіндінің иондық күші

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$$

Мысал: Na_2SO_4, m моль/кг

$m(Na^+) = 2m$, $z = +1$
$m(SO_4^{2-}) = m$, $z = -2$
$I = ½(2m·1 + m·4) = 3m$

Тип	Мысал	I
1:1	NaCl, KNO_3	**m**
1:2, 2:1	Na_2SO_4, $CaCl_2$	**3m**
2:2	$MgSO_4$, $CuSO_4$	**4m**
1:3, 3:1	Na_3PO_4, $AlCl_3$	**6m**

Заряд квадратпен кіреді → көп зарядты иондар I-ге үлкен үлес қосады

Льюис–Рендаль ережесі

Сұйылтылған ерітіндіде орташа иондық активтілік коэффициенті тек ерітіндінің иондық күшіне тәуелді.

Льюис–Рендаль ережесі

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

Дебай–Хюккель шектік заңы (су, 25 °C)

$$\lg \gamma_{\pm} = -0{,}509\,|z_{+}z_{-}|\sqrt{I}$$

Қолдану шегі

қатаң: I < 0,01–0,02; жуық: 0,1–0,2 моль/кг дейін

Фондық электролит

I-ді тұрақты ұстау үшін индифферентті электролит қосылады (KNO_3, $NaClO_4$)

Есеп мысалы: Na_2SO_4 ерітіндісі

Есеп. 0,010 моль/кг Na_2SO_4 ерітіндісі (25 °C). I, γ±, m±, a± және электролит активтілігін a_s табыңыз.

1 Иондық күш

$I = 3m = 0{,}030$

0,030

2 Коэффициент

$\lg \gamma_\pm = -0{,}509 \cdot 2 \cdot \sqrt{0{,}030} = -0{,}176$

$\gamma_\pm \approx 0{,}67$

3 Моляльдық

$m_\pm = 4^{(1/3)} \cdot 0{,}010$

0,0159

4 Активтілік

$a_\pm = 0{,}67 \cdot 0{,}0159;\ a_s = a_\pm^3$

$a_\pm \approx 0{,}0106$

$a_s = (0{,}0106)^3 \approx 1{,}2 \cdot 10^{-6}$; $\gamma_\pm = 0{,}67$ – идеалдан едәуір ауытқу (көп зарядты SO_4^{2-})

Қорытынды: негізгі түйіндер

Электрохимиялық реакция

Реагенттер бөлінген, электрон сыртқы тізбек арқылы бағытталған ток түрінде өтеді.

Аррениус теориясы

α, i = 1 + α(ν – 1), Оствальд заңы; ион–диполь және ион–ион әрекеттесулерін ескермейді.

Тор энергиясы ↔ гидратация

Борн теңдеулері, Габер–Борн циклі (NaCl ≈ 787 кДж/моль); диссоциация энергиясын сольватация береді.

Льюис: a = γm

$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$; $I = \frac{1}{2}\Sigma m_i z_i^2$; Льюис–Рендаль: $\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Электрохимиялық процестердің кәдімгі химиялық тотығу-тотықсыздану реакцияларынан төрт айырмашылығын атаңыз.

2. Аррениус теориясының қағидаларын, жетістіктері мен кемшіліктерін сипаттаңыз. Оствальдтың сұйылту заңы қандай электролиттерге қолданылады?

3. Кристалдық тор энергиясы дегеніміз не? Оны Борн теңдеуімен және Габер–Борн циклі арқылы қалай есептейді?

4. Сольватация мен гидратацияның мәні неде? Борн теңдеуін жазып, еріткіштің ε-ының әсерін түсіндіріңіз.

5. Льюистің активтілік теориясы неге енгізілді? a±, m± және γ± формулаларын жазыңыз.

6. Иондық күш дегеніміз не? Льюис–Рендаль ережесі қалай тұжырымдалады? Иондық күшті қалай тұрақты ұстайды?

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.