әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Химия және химиялық технология факультеті

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№7 лекция

Дебай–Хюккельдің электростатикалық теориясына сәйкес күшті электролиттер теориясының заманауи тұжырымдамалары мен мәселелері.

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.



Күшті электролит ерітінділерінің квазикристалды моделі.

Тарихи тұрғыдан алғанда, электролиттердің белсенділігі теориясында белсенділік коэффициентінің логарифмінің концентрацияға тәуелділігімен ерекшеленетін екі тұжырымдаманың арасында қайшылық пайда болды:

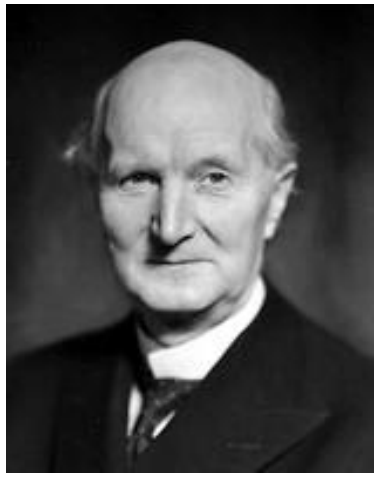
$$\ln\gamma \pm = f(c^{1/3}) \quad \text{және} \quad \ln\gamma \pm = f(c^{1/2}).$$

Бұл тұжырымдамалардың маңызды жұмысы күшті электролиттер теориясында.

1.Күшті электролит ерітінділерінің квазикристалды моделі Гхош пен Бьеррум жұмысымен байланысты..



Jnan Chandra Ghosh



БЬЕРРУМ (Bjerrum), Нильс Янниксен

1918 жылы олардың жұмыстары бір уақытта дерлік жарияланды, онда белсенділік коэффициентінің шоғырлану тәуелділігі кубтық түбірі ретінде ұсынылды және дәлелденді:

$$\ln\gamma \pm = f(c^{1/3}).$$

2. Екеуі де Аррениус теориясын күшті электролиттер теориясына қатысы жоқ деп санады.

3. Гош теориясы басқа көптеген теориялардан ерекшеленді, өйткені еру процесі ерітілген зат молекулаларының құрылымын өзгертпестен ерітіндіге, яғни «кристалл тәрізді» күйге ауысуы ретінде қарастырылды:

- бұл ерітіндіге өткен кезде иондар кристаллдағыдай байланысқанын білдірді, бірақ олардың арасындағы қашықтық едәуір артты;

- еріткіш молекулалары кристалдық тордың ішінде болды және инертті орта рөлін атқарды.



Дебай-Хюккель моделі Гхош теориясын жоққа шығарды !?

1.Гхош моделі күшті электролиттердің қасиеттерін қанағаттанарлық түрде сипаттады, бірақ:

- оның қарапайымдылығы Гхош басылымдарынан бірнеше жылдан кейін ұсынылған Дебай-Хюккельдің әдемі математикалық аппараттарымен бәсекелесе алмады;
- және белсенділік коэффициентінің концентрацияға тәуелділігі мына авторлармен негізделді $\mathbf{ln\gamma \pm = f\,(c^{1/2})}$.



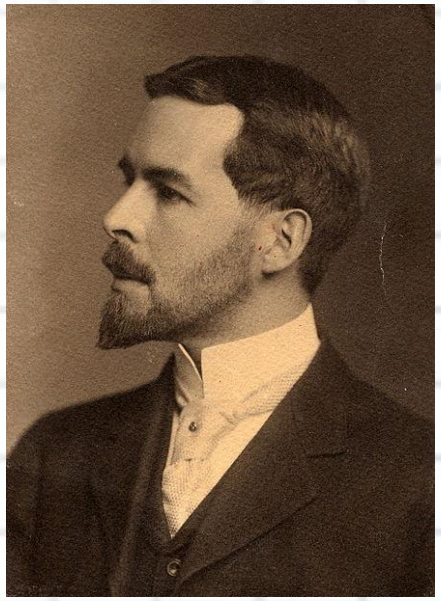


Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель



Пе́тер Йо́зеф Вильге́льм Деба́й

Льюис пен Рендалл химиктерді тек сұйылтылған ерітінділермен жұмыс істеуді шектеу қажеттілігінен босатып, концентрацияланған ерітінділерді есептеудің негізін қалады. Сол жылы «Күшті электролиттер белсенділігінің коэффициенттері» мақаласында ол ерітінділердің коллигативті қасиеттерін өлшеудің барлық мүмкін әдістерін қарастырды.



Гилберт Ньютон Льюис

1921-1922 жылдары Льюис өзінің термодинамикалық белсенділік теориясын ұсынды.

1. Күшті электролиттер теориясындағы алғашқы еңбектерде концентрациядан белсенділік коэффициенті үшін эмпирикалық қатынасты қолданады:

$$\lg\gamma_{\pm} = -\beta m^{\alpha}$$

2. 1,1 зарядты электролит үшін **a** мәнін автор 0,413-ке тең қабылдайды.

3. β Дебайдың жұмыстары жарияланғаннан кейін оны 0,5 - ке өзгертеді,
- пропорционалдылық коэффициенті ретінде негіздейді.



Күшті электролиттер теориясының жетекшілері - Дебай және Хюккель!

Күшті электролиттердің электростатикалық теориялары арасында Дебай-Хюккел моделі ең үлкен және тұрақты жетістікке ие болды:

1. Ол бірінші болып Льюис енгізген белсенділік тұжырымдамасының физикалық мағынасын көрсетті.

2. Дебай-Хюккель моделінде электролит молекулалық деңгейде, ал еріткіш диэлектрлік тұрақты мәні бар құрылымсыз орта түрінде ұсынылған.

3. Өз моделінде олар Гхоштың квазикристалды моделінен бас тартып, иондық атмосфера идеясын енгізді.



4. Теория екі негізгі теңдеуге негізделген - Пуассон теңдеуі және Больцманның таралу заңы.

5. Пуассон теңдеуі ғарыштық зарядтар өрісінің потенциалын олардың қарастырылып отырған кеңістіктің кез-келген нүктесіндегі тығыздығының мәнімен байланыстырады.

6. Пуассон теңдеуі арқылы ерітіндідегі иондардың өзара әрекеттесуінің сипаттамасы локализацияланған зарядтарды ерітіндінің бүкіл көлеміне үздіксіз таратумен алмастыруды қамтиды.

Дебай-Хюккелдің күшті электролиттерінің электростатикалық теориясының негіздері

Теорияның мақсаты: Дебай - Хюккель теориясы күшті электролиттің әр түрлі концентрациясындағы жеке иондардың активтілік коэффициенттерін есептеуге байланысты есеп шығарады және шешуге тырысады.

Ол термодинамикалық теңдеуге негізделген, оны келесідей жазуға болады

$$\Delta\mu_i = \mu - \mu_{ид} = RT \ln \gamma_i$$

Осы теңдеуден $RTln\gamma_i$ параметрі бір г-моль ионын идеалды ерітіндіден нақты ерітіндіге ауыстыруға байланысты жұмысты сипаттайды.



Осы теңдеудің негізінде :

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial(\Delta G_i)}{\partial n_i} \qquad (1)$$

ΔG_i Гиббс энергиясының өзгеруін есептеу үшін процестің келесі моделі қарастырылады.

$m \to 0$ кезінде иондардан зарядтарды алып тастау процесі жүреді, ал Борн теңдеуі бойынша есептелетін W_1 жұмысы жұмсалады:

$$W_1 = \int_{z_i e}^{0} \psi_1 dq = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_o \varepsilon r_i} \qquad (2)$$

Құрамында зарядталмаған бөлшектер бар ерітінді идеалды ерітіндінің қасиеттеріне ие.

Содан кейін ерітіндінің концентрациясы m -ге дейін артады, ал жылу бөлінбейді және сіңбейді.

m концентрациясында иондар қайтадан зарядталады және идеалды шешім шындыққа айналады.

W_2 тиісті жұмысы $W_2 = \int_0^{z_i e} \psi_k dq$ (3) теңдеу арқылы есептеледі.



(3) теңдеуге таңдалған ионның центрі орналасқан нүктеде және ерітіндідегі барлық иондар құратын электростатикалық потенциал ψ_k кіреді.

Идеал шешімнен нақты шешімге өтуге сәйкес келетін Гиббс энергиясының өзгеруін теңдеудің көмегімен есептеуге болады

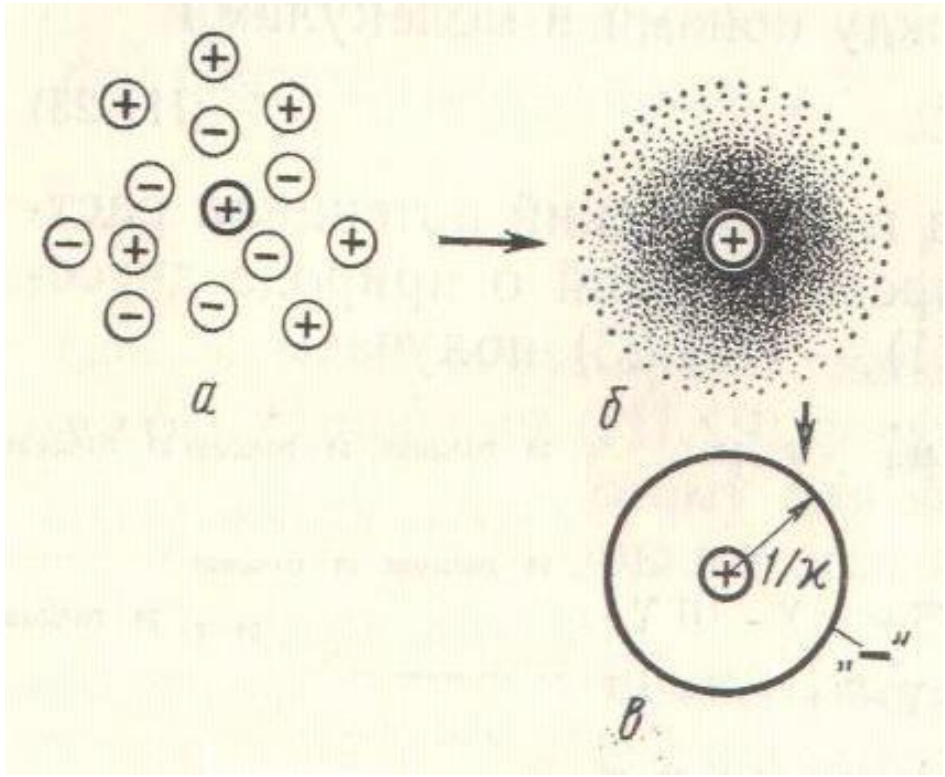
$$\Delta G_i = W_1 + W_2 \qquad (4)$$

Демек, мәселе ψ_k потенциалын табуға сәйкес келеді. Бұл мәселені шешу үшін иондық атмосфера ұғымы енгізіледі.



Иондық атмосфера дегеніміз не?

Ерітіндідегі әрбір катион белгілі мөлшерде аниондармен қоршалған, ал әрбір аниондар белгілі бір катиондармен қоршалған (1-сурет):



1 сурет - Иондық атмосферада зарядтың таралуы:

а - нақты иондық атмосферада;

б - жағылған заряды бар модельде;

с - сфералық конденсатор моделінде.

Дебай-Хюккель теориясының шарттары

1. Орталық ионды таңдау шартты болып табылады, яғни әр ионды орталық ион ретінде қарастыруға болады, сонымен бірге басқа иондардың иондық атмосферасының бөлігі болып табылады.
2. Иондық атмосферадағы иондардың жылу қозғалысы осы иондардың дискретті зарядтарының кеңістікте таралуына әкеледі.
3. Нәтижесінде иондық атмосфераны газдалған зарядтың бұлты түрінде ұсынуға болады, оның тығыздығы орталық ионнан алыстаған сайын азаяды.
4. Сонымен бірге иондық атмосфераны r=1/æ радиусы бар зарядталған сфера ретінде қарастыруға болады.

Иондық атмосфераны зарядталған сфера ретінде қарастыруға болады, оның сыртында жылу қозғалысының энергиясы кулондық әсерлесу энергиясынан үлкен, нәтижесінде иондық атмосферадан тыс иондардың қозғалысы хаотикалық болып саналады.

Пуассон теңдеуі:

$$\frac{d^2\psi_k}{dr^2} + \frac{e}{r}\frac{d\psi_k}{dr} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad (5)$$

ρ зарядының көлемдік тығыздығын ψ_k потенциалымен байланыстырады .

(5) теңдеуді шешу және теориядағы ψ_k потенциалының мәнін табу үшін келесі болжамдар жасалды:

1. Иондардың өзіндік мөлшері ескерілмейді.
2. Еріткіш таза еріткіштің диэлектрлік тұрақтылығымен сипатталатын құрылымсыз диэлектрик ретінде қарастырылады.
3. $z_i e << kT$ деп болжамдасақ.

Жасалған болжамдар күшті электролиттердің сұйылтылған ерітінділері үшін ғана жарамды. Теңдеулерді бірлесіп шешу нәтижесінде (1-5) Дебай-Хюккель теңдеуінің алғашқы жорамалы алынды:

(6)

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

мұнда A=const Маделунгі, сандық мәні еріткіштің диэлектрлік тұрақтылығына және температураға байланысты; γ_i –***i***-ші ионның белсенділік коэффициенті.

T=298K A=0.509 кезінде сулы ерітінділер үшін, егер ерітіндінің иондық күшіне кіретін концентрация моль×л$^{-1}$ түрінде көрсетілсе. Теңдеу күшті электролиттердің өте сұйылтылған ерітінділері үшін ғана қолданылады.

Дебай-Хюккель теориясының екінші жуықтауында иондардың меншікті өлшемдері ескеріледі, яғни екі ионның электр орталықтары бір-бірімен тек ***a*** қашықтыққа жақындауы мүмкін деп саналады.

Содан кейін ***орташа иондық белсенділік коэффициенті*** үшін соңғы нәтиже

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad (7)$$

Су ерітіндісінде Т=298К константасы B=0.3287 $(\text{Å})^{-1}\,моль^{-1/2}\,л^{1/2}$, егер қашықтығы a ангстремде берілсе (Å), ал концентрациясы – моль×л$^{-1}$.



Ерітінділердегі иондар сольватталған (гидратталған) болғандықтан, ***a*** параметрінің шынайы мәні белгісіз. Әдетте, мәні ***a*~(35)** Å **.**

Содан кейін барлық иондар үшін $aB \cong 1$ параметрі және теңдеу (7) түрінде жазылуы керек

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (8)$$

(8) теңдеу көптеген электролиттер үшін $\gamma_{\pm}$-ден $\sqrt{I}$-ге тәуелділікті жақсы сипаттайды $I = 0.1$моль.л$^{-1}$.



Тәжірибелік және есептелген белсенділік коэффициенттерін сәйкестендіру үшін $lg\gamma_{\pm}$ -нің иондық күшке тәуелділігі үшінші жуықтау түрінде келтірілген:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_{+} z_{-} A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + cI \qquad (9)$$

Мұнда c=const, ол эксперименттік мәліметтерден тұрады.

(9) теңдеу $lg\gamma_{\pm}$ -ден $\sqrt{I_m}$ -ге тәуелділікті $m \sim$ (1-2) моль×кг$^{-1}$ концентрациясына дейін сипаттауға мүмкіндік береді.

Дебай және Хюккель теориясының теориялық және қолданбалы жетілдірулері

Дебай және Хюккель теориясының ерекшеліктері:

Неғұрлым шоғырланған ерітінділерде Дебай-Хюккель теориясын қолдануға болмайды:

- біріншіден, концентрацияланған ерітінділерде еріткішті инертті орта ретінде қарастыруға болмайды, өйткені барлық еріткіш молекулалар иондардың тұз қабығына енеді;
- екіншіден, электролиттердің концентрацияланған ерітінділерінде иондар әртүрлі ассоциаттар құра алады;
- теория өте сұйылтылған ерітінділерге қолданылады;





Дебай-Хюккель теориясындағы екінші және үшінші жуықтау оны қолданудың концентрациялық аймағын кеңейтті.

Барлық үш теңдеуде Дебай-Хюккель моделіндегі активтілік (белсенділік) коэффициенті:

$$\ln\gamma \pm = \mathbf{f}\,(\mathbf{c}^{1/2}).$$

Мұндай тәуелділік математикалық тұжырымдармен керемет дәлелденді!

Дебай теориясының әдемі математикалық формасы, оны түсінудің қол жетімділігі және бастапқы мәліметтердің аз жиынтығымен белсенділік коэффициенттерін есептеу мүмкіндігі оны жетілдіруге тырысты.

Дебай-Хюккель формулаларын жетілдіру

1. Бұл бағыттағы жұмыстардың жалғасы су ерітінділеріне Гюнтельбергті қосу, екінші жуықтауды келесі формада жазуға болады:

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.512 z_{+} z_{-} I_c^{1/2} / \left(1 + I_c^{1/2}\right)$$

2. Гюгенгейм есептеу мен эксперимент арасындағы келісімді формуланы қолдана отырып түзетуге болатындығын көрсетті.

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0.512 z_{+} z_{-} I_c^{1/2}}{1 + I_c^{1/2}} + \frac{4 v_{+} v_{-}}{v_{+} + v_{-}} \beta c$$

Мұнда β - әр электролит үшін жеке тұрақты мән.



Дэвис Гюгенгейм теңдеуін келесі формуламен жазуды ұсынды:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.512 z_{+} z_{-} \{[I^{1/2} / (1 + I_c^{1/2})] - 0.2I]\}$$

Дэвис формуласын ең сәтті деп санаған жөн, $M_2 (A)_3$ типін қоспағанда, әртүрлі электролиттер үшін 0,2 М концентрацияға дейінгі тәжірибелік мәліметтерді жақсы сипаттайды.

Дебай-Гюккель теориясының дұрыстығына күмәндану

1. $\mathbf{ln\gamma \pm = f\ (c^{1/3})}$ тәуелділікке деген қызығушылықтың жандануы 50 жылдардың аяғында, 1959 жылы тіпті өте сұйылтылған ерітінділерді сипаттайтын Дебай теориясының дұрыстығына күмән келтірген Фрэнк пен Томпсонның еңбектерінен кейін пайда болды.

2. Олар өз тұжырымдарын эксперименттік материалға негіздеді, онда:

- эксперимент дәлдігінің жоғарылауымен, тіпті өте сұйылтылған ерітінділерде де активтілік коэффициенті $c^{1/3}$ сәйкес өзгереді.

- сол жылы Глюкауф тәжірибе жүзінде $\mathbf{c^{1/3}}$ аргументінің маңыздылығын растады және концентрациялардың кең диапазонында екі реттелетін параметрлері бар 1,1 электролит үшін орташа иондық белсенділік коэффициентін сипаттау нұсқасын ұсынды.





1982 жылы Мерфи зерттеушілер арасында $\mathbf{c^{1/3}}$ тәуелділігіне деген қызығушылықтың жандану себептерін талдай отырып, оларды келесі дәлелдермен итермеледі:

а) көптеген экспериментаторлардың еңбектерінде оның ашылуы;

б) күшті электролит ерітінділерінің квазикристалды құрылымын рентгендік және электронды дифракциялық әдістермен растау;

в) күшті электролит ерітіндісінің квазикристалды құрылымы ерітіндідегі иондардың өзара орналасуына тапсырыс беру үшін, тарту күштермен ұштастыра отырып, итеру күштердің қатысуымен ең ықтимал құрылым болуы керек.

Гошпен салыстырғанда кейінгі кезеңнің квазикристалды моделіне негізделген жұмыстардың ішінде Л.Бах (1972-1973) мен И.Руффтың (1977-1979) теориясын атап өткен жөн.

Бахтың теориясы келесі ережелерге негізделген:

а) иондар - ортасында зарядтың локализациясы бар сығылмайтын сфералар;

б) Су - ионға жақын диэлектрлік қысым градиенті бар үздіксіз орта: 4 А ε интервалында оның мәнін 4-5-тен қарапайым макроскопиялық мәнге дейін өзгертеді.

Бах теориясында кристалдық торды сипаттауға арналған және Маделунг константасын қолданып иондардың көптеген жартылай өзара әрекеттесулерін бейнелейтін математикалық аппаратты қолдана отырып, ерітіндінің квазикристалды моделін сипаттау ұсынылады.

Ионға жақын диэлектрлік тұрақты градиентін ескеру жұптың өзара әрекеттесу потенциалының өрнегін ауыстыруға әкеледі:

$$\Phi = z\, z\, e^2 / r\, \varepsilon$$

модифицирленген нұсқа үшін

$$\Phi = z\, z\, e^2 / r\, \varepsilon + в / r^3$$

мұнда **в** - ионға жақын $\partial\varepsilon/\partial r$ -мен тікелей байланысты кейбір сипаттамалар.

Бах теориясындағы мәселені шешудің соңғы нәтижесі:

$$\ln\gamma\, c\pm = -Ac^{1/3} + Bc\ ,$$

мұнда А - Бах белгілі бір кристалл құрылымының Маделунг константасымен анықтаған тұрақты,
В - сәйкес келетін параметр.

1,1 зарядталатын электролит үшін «А» мәнін есептеу үшін Бах денеге бағытталған тор құрылымын, ал 2,2-ге арналған электролит, флюорит құрылымын қолданды. Мұндай қатал аналогия Бахқа басқа зарядтағы электролиттердің қасиеттерін сипаттауға өзінің ұсынған әдісін қолдануға мүмкіндік бермеді.

Бахтың теориясымен қамтылған 1,1 электролит үшін шоғырлану шегі 0,006 - 4м сәйкес келеді.

Раф теориясының негізгі ережелері Бахтың пікірімен ұқсас, дегенмен ол ұсынған мәселені шешудің нұсқасы айтарлықтай өзгеше.

Сұйылтылған ерітінділерде **ln**γ ± есептеу тиімділігі Бах әдісімен шамамен бірдей. Концентрацияланған ерітінділердің қасиеттерін сипаттау үшін Раф реттелетін параметрлерді қолданбайды, нәтижесінде тек цезий тұздарының қасиеттерін қоспағанда, есептеу мен тәжірибе арасындағы келісім сақталмайды.

Кузнецова теңдеуі (1982-1992 гг.).

1982 жылы Мәскеу мемлекеттік университетінің профессоры М.В.Ломоносова Е.М. Кузнецова 1,1 - электролиттердің иондық белсенділіктің орташа коэффициенттерінің концентрацияға тәуелділігін сипаттайтын теңдеуді ұсынды.

1986 жылы электролиттер үшін зарядтың әр түрлі типі ұсынылады, олардың қатаң негіздемесі 1992 жылы корреляциялық тарату функциялары негізінде берілген.

Кузнецова теңдеуінің жалпы формасы Бах формуласын еске түсіреді, оған $\mathbf{m^{4/3}}$ мүшесі қосылады - иондардың өзара әрекеттесуінде поляризация әсерін ескеру нәтижесі:

$$\mathbf{\ln\gamma \pm = -Am^{1/3} + Bm + Cm^{4/3}}$$

Бахтың сипаттамасынан айырмашылығы, Кузнецованың теңдеуі неғұрлым **әмбебап - кез-келген түрдегі электролиттерге** қолданылады. Сонымен қатар, Бах пен Кузнецова теңдеулерінің формальды сәйкестігіне қарамастан, ерітінділердегі белсенділік (активтілік) коэффициенттері:

$\ln\gamma\ m_{\pm} = -Am^{1/3}$ Кузнецова теңдеуі бойынша есептеу нәтижелері эксперименттік мәліметтермен жақсы үйлеседі.

Е.М. Кузнецова теңдеуінің туындысы дәлірек. Ол аз қатаң және созылған иондық кристалдың құрылымы мен ерітіндідегі электролит құрылымы арасындағы айқын ұқсастыққа негізделген.

Пайдаланылған дереккөздер тізімі

1. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шабикова Г.Х. Физикалық химия. - Өскемен: ШҚМУ баспасы, 1997. - 575 с.
2. Ә. Қ.Оспанова., Г.А. Сейлханова Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы,2006, 2010. 2-ші басылым. – 200 б.
3. Ә.Қ. Оспанова., Г.А. Сейлханова Физикалық химияның таңдаулы тараулары. – Алматы, 2011 ж. – 149 б.
4. Шабикова Г.Х., Оспанова А.К., Ашимхан Н.С. Физикалық химия бойынша есептер мен мысал есептер. – Алматы: КазНУ, 2013. – 272
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства элдектролитов. М. 1984.
7. Г.Х. Шабикова, Л.И. Сыздыкова Современное состояние теории сольватации и растворения. Алматы.2010.
8. **Интернет-ресурстары**

Назарларыңызға рақмет!

