әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Химия және химиялық технология факультеті

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№6 лекция

Льюистің термодинамикалық теориясына сәйкес күшті электролиттер теориясының заманауи тұжырымдамалары мен мәселелері.

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.





Ерітінділердің термодинамикалық теориясының қазіргі тұжырымдамасы

Күшті электролиттердің ерітінділеріне арналған белсенділік әдісін қолдана отырып, Льюис электролиттің жалпы белсенділігі туралы түсінік енгізді:

$$a_s = a_+^{\nu_+} \cdot a_{-*}^{\nu_-}$$

мұнда a_s - электролиттің жалпы белсенділігі;

a_+ , a_- - сәйкесінше катион мен анион белсенділігі;

ν_+ , ν_- - электролиттің 1 молекуласы ыдырайтын катиондар мен аниондардың саны.

Іс жүзінде жеке иондардың белсенділігін анықтау мүмкін емес, сондықтан катион мен анион электролитінің белсенділігінің геометриялық орташа мәні ретінде орташа иондық белсенділік $a_{\pm}$ жиі қолданылады:

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

мұнда $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$. Онда $a_s=(a_{\pm})^{\nu}$, мысалы,

$$a_{\pm(Cr_2(SO_4)_3)} = \left(a^{2}_{Cr^{3+}} \cdot a^{3}_{SO_4^{2-}} \right)^{1/5}$$



Сонымен қатар, катиондар мен аниондардың белсенділік коэффициенттерінің геометриялық орташа мәні және электролит ерітіндісінің орташа иондық молялдығы ($m_{\pm}$), электролиттің орташа иондық белсенділік коэффициенті ($\gamma_{\pm}$), туралы түсінік енгізілген: катион мен анион концентрациясының геометриялық орташа мәні:

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}\right)^{1/\nu} \quad \text{және} \quad m_{\pm} = \left(m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}}\right)^{1/\nu}$$

Ерітіндінің стандартты күйі

Компоненттердің белсенділігін анықтау үшін ерітіндінің стандартты күйін білу керек.

1 және 2 стандартты күйлері бар.

Электролит ерітіндісі үшін 1 стандартты күй ретінде таза еріткіш таңдалады:

$x_1=1$, $a_1=1$, $\gamma_1=1$, мұндағы x - еріткіштің моль үлесі.



Ерітіндідегі күшті электролит үшін 2 стандартты күйде электролит иондарының орташа концентрациясы 1-ге тең және өте сұйылтылған ерітіндінің қасиеттері бар гипотетикалық ерітінді таңдалады:

$$m_{\pm} = 1; \lim_{m \to 0} \left| \gamma_{\pm}, m \right| \to 1; a_{\pm,m} = m_{\pm} = 1$$

$$c_{\pm} = 1; \lim_{c \to 0} \left| \gamma_{\pm}, c \right| \to 1; a_{\pm,c} = c_{\pm} = 1$$

$$x_{\pm} = 1; \lim_{x \to 0} \left| \gamma_{\pm}, x \right| \to 1; a_{\pm,x} = x_{\pm} = 1$$

$a_{\pm}$ және $\gamma_{\pm}$ мәндерінің электролит концентрациясын өрнектеу тәсіліне тәуелділігі

Орташа иондық белсенділік пен $a_{\pm}$ және $\gamma_{\pm}$ орташа иондық белсенділік коэффициенті электролит концентрациясын (m, c, x) өрнектеу тәсіліне байланысты, яғни.

$$a_{\pm,x} = \gamma_{\pm,x} x_{\pm} \quad ; \quad a_{\pm,m} = \gamma_{\pm,m} m_{\pm} \quad ; \quad a_{\pm,c} = \gamma_{\pm,c} c_{\pm} \quad ,$$

мұндағы $x_{\pm} = \nu_{\pm} x$ $,m_{\pm} = \nu_{\pm} m$ $\varsigma_{\pm} = \nu_{\pm} c$ $\nu_{\pm} = \left(\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}}\right)^{1/\nu}$

Күшті электролит ерітіндісі үшін:

$$a_{\pm,x} = a_{\pm,m} 0{,}001 \cdot M_1 = a_{\pm,c} \frac{0{,}001 M_1}{\rho_1}$$





Орташа иондық коэффициент үшін:

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm,m}\left(1 + 0{,}001 m \nu M_1\right) = \gamma_{\pm,c}\left[\rho - 0{,}001 c\left(M_2 - \nu M_1\right)\right]\frac{1}{\rho_1}$$

мұнда M_1 - еріткіштің молярлық массасы, M_2 - еріткіштің молярлық массасы,, ρ - ерітіндінің тығыздығы, ρ_1 - ерітіндінің тығыздығы.

$\gamma_{\pm,x}$ - рационалды, белсенділік коэффициенті деп аталады $\gamma_{\pm,c}$ және $\gamma_{\pm,m}$ – практикалық орташа электролиттік коэффициенттер.

Орташа иондық белсенділік коэффициентінің физикалық мәні

Зарядталған бөлшектің нақты ортадан идеалға өту процесі қарастырылады. Бұл жағдайда жұмыс олардың химиялық потенциалдарының айырымына тең орындалады, яғни

$$A = \mu_{i(реальн)} - \mu_{i(ид)} = \mu_i^0 + RT \ln a_{\pm i} - \mu_i^0 - RT \ln m_{\pm i} = \left| a_\pm = \gamma_\pm \cdot m_\pm \right| = RT \ln m_{\pm i} + RT \ln \gamma_\pm - RT \ln m_{\pm i} =$$

$$= RT \ln \gamma_{\pm i}$$

Мұнда $A = RT \ln \gamma_{\pm i}$ және $\ln \gamma_{\pm i} = \frac{A}{RT}$, одан иондардың орташа белсенділік коэффициенті иондардың нақты ортадан идеалға ауысу жұмысын сипаттайтынын көруге болады.

Ерітіндінің иондық күші ережесі

Льюис пен Рендал әр түрлі факторлардың орташа иондық белсенділік коэффициентіне әсерін зерттеді және олар ерітіндінің иондық күші деп аталатын эмпирикалық ережені анықтады: электролиттердің сұйылтылған ерітінділеріндегі белсенділіктің орташа иондық коэффициенті тек ерітіндінің иондық күшінің функциясы болып табылады және математикалық түрде жазылады:

$$\ln \gamma_{\pm i} = \frac{A}{RT}$$

мұнда А - пропорционалдылық коэффициенті, I – иондық күш:

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 c_i$$

мұнда z_i – ион заряды, c_i – ион концентрациясы.

Бұл ереже ерітіндінің концентрациясы 0,01-0,02 моль/кг-нан аз болған кезде жарамды, бірақ оны шамамен 0,1-0,2 моль/кг концентрациясына дейін пайдалануға болады.

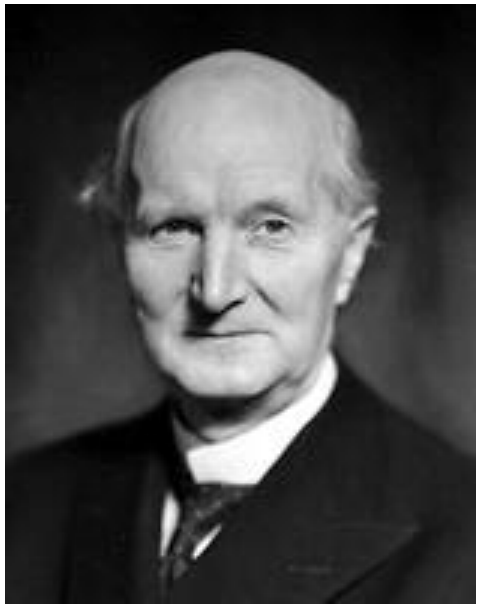
Электролиттің белсенділігін оның концентрациясына ауыстыру

Ерітіндінің тұрақты иондық күші кезінде белсенділіктің орташа иондық коэффициенті ($\gamma_{\pm}$) да мәні тұрақты, сондықтан белсенділіктің орнына концентрацияны қолдануға болады, мысалы реакция үшін:

Диссоциация константасын жазуға болады: aA + вB $\rightarrow$ cC + dD

$$K_d = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\lambda_A^a \gamma_B^b} \approx \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\lambda_A^a \gamma_B^b} \approx const$$

Ерітінділердің иондық күшінің тұрақтылығын сақтау үшін индифферентті электролит, яғни бастапқы реактивтермен және реакция өнімдерімен әрекеттеспейтін электролит қосылады.



Н. Бьеррум



Профессор В. К. Семенченко. 23.01.1957 г.

Иондар қауымдастығы

1. Н.Бьеррум және В.К. Семенченко Дебай-Гюккель теориясы катион мен анионның олардың электростатикалық жуықтауы энергиясы иондардың жылу қозғалысының энергиясынан үлкен болатындай қашықтықта жақындау мүмкіндігін ескермейді деп көрсетті.В результате этого образуется новая частица – ионная пара.
2. Симметриялық электролиттердің шешімдері үшін ион жұбы зарядталмайды, бірақ диполь моментіне ие.
3. Асимметриялық электролиттер ерітінділерінде ион жұптары зарядты тасымалдайды.

5. Иондық жұптар ерітіндінің иондарымен динамикалық тепе-теңдікте болады.

$B^+ + A^- \leftrightarrow B^+A^-$ иондық жұптардың түзілуіне арналған электролиттік диссоциация константасымен ұқсастығы бойынша ассоциация тұрақтысының өрнегін жазуға болады.

$$K_{acc} = \frac{a_{B^+A^-}}{a_{B^+} a_{A^-}}$$

Иондық жұптарды бейтарап молекулалардан ажырату керек, өйткені иондық жұптар сольватацияланған иондармен түзіледі, ал B + және A- иондарының арақашықтығы қарапайым молекуладағы ядролық аралықтан үлкен.

Теория Бьеррума указывает, что вероятность образования ионных пар растет с увеличением зарядов ионов и уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя (таблица, ε=78.6 (вода), ε=2.2 (диоксан)).

Кесте 11.1 – диоксан-су қоспаларындағы $NaBrO_3$ ассоциациясының тұрақтылары

Диоксанның мөлшері, %	**ε**	**$К_{асс}$**
0	**78.6**	**0.5**
20	**61.9**	**0.9**
40	**44.5**	**2.73**
55	**31.5**	**11.8**

Қазіргі уақытта иондық жұптар келесі түрлерге жіктеледі:

- катион мен анион бір-бірімен жалғыз еріткіш молекуласы арқылы байланысқан ионды жұптар;
- катион мен анионды бірнеше еріткіш молекулалары бөлетін сольватпен бөлінген ион жұптары;
- Иондық үштік типі $B^+A^-B^+$, $A^-B^+A^-$;
- квадруполды типі $B^+A^-B^+A^-$ және т.б.

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 рахмет!

