

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ
Химия және химиялық технология факультеті

Электрохимияның қолданбалы аспектілері

Дәріс 3

Электролит ерітінділеріндегі тепе-теңдік

КҮШТІ ЖӘНЕ ӘЛСІЗ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР

Күшті электролиттер

Сұйытылған ерітінділерде
толығымен иондарға
диссоцирленген

Күшті қышқылдар
сілтілер
тұздар

Әлсіз электролиттер

Ерітінділерде жартылай
диссоцирленген

Әлсіз бейорганикалық
қышқылдар
Органикалық қышқылдар
Әлсіз негіздер
Кейбір тұздар
Су

Диссоциациялану
дәрежесі

$$\alpha = \frac{\text{иондарға ыдыраған молекула саны}}{\text{жалпы молекула саны}}$$

ВАНТ-ГОФФТЫҢ ИЗОТОНИКАЛЫҚ КОЭФФИЦИЕНТІ

- Электродит ерiтiндiлерiнiң коллигатикалык қасиеттерiн есептеу

$$\pi = i c_M R T$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K_k c_m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_z c_m$$

- Изотоникалык коэффициентi

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

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

v - бiр молекула диссоциацияланаған кезде түзiлетiн ион саны

v_+ и v_- - бiр молекула диссоциацияланаған кезде түзiлетiн оң және терiс иондар саны

- Электродит ерiтiндiсiндегi бөлшектер санының бiрдей концентрациялы электродит емес ерiтiндiмен салыстырғанда қаншалықты көп екенiн көрсетедi және заттың ерiтiндiде иондарға ыдырау қабiлетiмен байланысты

ӘЛСІЗ ЭЛЕКТРОЛИТТИҢ ЕРІТІНДІЛЕРІ

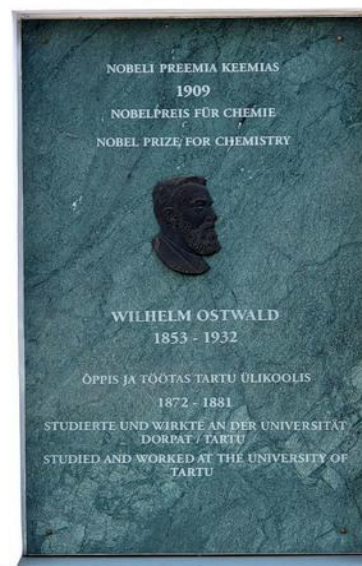
- Классикалық электролиттік диссоциация теориясы (ЭДТ)
- Сванте Аррениус и Вильгельм Оствальд, 19 ғысырдың 90-жылдары
- ЭДТ негізгі қағидалары :
 - Электролиттердің молекулалары суда ерігенде иондарға ыдырайды
 - Электр тогының әсерінен иондар қозғалу бағытына ие болады: (+) катодқа жылжиды, (-) анодқа қарай жылжиды
 - Иондану – кері процесс: молекулалардың иондарға ыдырауымен (диссоциация) қатар иондардың молекулаға қосылу процесі (ассоциация) параллель жүреді



Сванте Аррениус
Нобелевская премия
1903 года по химии за
теорию
электролитической
диссоциации



Вильгельм Оствальд
Нобелевская премия
1909 года по химии за
изучение природы
катализа, химического
равновесия и скоростей
химических реакций 4



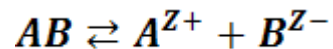
ДИССОЦИАЦИЯЛАНУ КОНСТАНТАСЫ

- Әлсіз электролиттің диссоциациялану теңдеуі
- Диссоциациялану константасы – берілген электролиттің берілген еріткіште диссоциациялану процесін сипаттайтын тепе-теңдік константасы; тұрақты температурада тұрақты шама болып табылады

$$A_m B_n \rightleftharpoons m A^{Z_1^+} + n B^{Z_2^-}$$

$$K_d = \frac{[A^{Z_1^+}]^m [B^{Z_2^-}]^n}{[A_m B_n]}$$

- Бинарлы электролит үшін



тепе-теңдік күйде катиондар мен аниондардың концентрациясы тең болады:

$$[A^{Z^+}] = [B^{Z^-}] = \alpha C$$

диссоциация константасы $[AB] = (C - \alpha C) = C(1 - \alpha)$

$$K_d = \frac{[A^{Z^+}][B^{Z^-}]}{[AB]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

ОСТВАЛЬДА СҰЙЫЛУ ЗАҢЫ

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

- Егер $\alpha \ll 1$

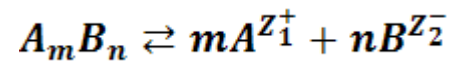
$$K_d = \alpha^2 C$$

- Диссоциациялану дәрежесі

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

- Неғұрлым концентрация аз болған сайын, соғұрлым диссоциациялану дәрежесі жоғары болады, яғни ерітінді өте сұйытылған

ДИССОЦИАЦИЯ ТЕПЕ-ТЕҢДІГІНІҢ ЫҒЫСУЫ



- Ле Шателье-Браун принципі
- Электродит ерітіндісіне иондарды қосқанда диссоциация тепе-теңдігі солға қарай ығысады (яғни диссоциаланбаған молекула жағына қарай), иондар мен молекулалардың жаңа теңдігі орнайды
- Аттас иондарды қосқанда әлсіз электродит ерітіндісінің концентрациясы жоғарлап, оның диссоциациясы төмендейді

ДИССОЦИАЦИЯ КОНСТАНТАСЫНА ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІ

- Температура өзгергенде диссоциация константасы химиялық реакцияның изобара теңдеуіне сәйкес өзгереді:

$$\frac{d \ln K_{\text{д}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{диссоциации}}}{RT^2}$$

КҮШТІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР ЕРІТІНДІСІ

- Күшті электролиттер ерітіндісінің қасиеттерін түсіндіру үшін олардың кез келген концентрацияларда толық диссоциацияланады ($\alpha=1$) деген болжам қабылданған
- Алайда күшті электролиттер ерітінділерінде толық диссоциациялан күйге сәкес келмейтін қасиеттер байқалады
- Күшті электролиттердің диссоциация дәрежесі сұйытылған ерітінділердің өзінде бірден кіші
- HCl күшті электролит үшін әр түрлі концентрацияларда диссоциациялану дәрежесі тең

C, моль/л	1,0	0,1	0,01	0,001
α	0,79	0,92	0,97	0,99

ИОНДАРДЫҢ АКТИВТІЛІ

- Күшті электролиттер ерітінділерінде иондар арасында, сонымен қатар электролит молекулалары және иондары мен еріткіш молекуласының арасында электрстатикалық әрекеттесулер жүреді (сольватация, гидратация)
- Бұл әрекеттесулер электролит ерітінділерінің идеалды жағдайдан айтарлықтай ауытқуына алып келеді, сондықтан күшті электролит ерітінділерін идеалды емес деп қарастырып, концентрацияны емес активтілікті қолданған дұрыс
- **Иондардың активтілігі** – иондардың өзара және еріткіш молекулаларымен әрекеттесуінің барлық эффектілерін ескеретін иондардың эффективті концентрациясы:

$$a = \gamma C_m$$

γ – активтілік концентрациясы, шексіз сұйытылған ерітінділер үшін $\gamma=1$

- Бір ғана ион бар ерітінді жасау мүмкін емес, сондықтан орташа ионды активтілік деген ұғым қолданылады.
- Орташа ионды активтілік:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{m\pm}$$

ОРТАША МОЛЬДІ КОНЦЕНТРАЦИЯ

- Егер ерітінді диссоциациясын келесі теңдеумен өрнектесек



онда орташа мольді концентрация:

$$C_{m\pm} = \sqrt[m+n]{C_{m+}^m \cdot C_{n-}^n} = C_m \sqrt[m+n]{m^m \cdot n^n}$$

ОРТАША АКТИВТІЛІК КОЭФФИЦИЕНТІ ЖӘНЕ ОРТАША ЭЛЕКТРОЛИТ АКТИВТІЛІГІ

- Электродиттің орташа активтілік коэффициенті:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_+^m \cdot \gamma_-^n}$$

- Орташа активтілік:

$$a_{\pm} = \sqrt[m+n]{a_+^m \cdot a_-^n}$$

ИОНДЫҚ КҮШ ЕРЕЖЕСІ

- Сұйытылған ерітінділерде иондардың орташа активтілік коэффициенті иондардың қандай да бір түріне тәуелді емес, ол ерітіндінің иондық күшіне I тәуелді:

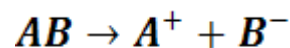
$$I = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2$$

I – иондық күш

C_i – ионның мольді концентрациясы

Z_i – ионның заряды

- Бұл ереже 0,01 моль/кг концентрацияға дейін әділетті және 0,1 моль/кг дейін шамамен орындалады
- Бинарлы электролит үшін



Иондық күш:

РАХЫМБАЙ Г.С.

$$I = 0,5(C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C$$

ДЕБАЯ-ХЮККЕЛЬДІҢ КҮШТІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР ТЕОРИЯСЫ

- Электродит ерітіндіде толық диссоциацияланған;
- Еріткіш диэлектрлік өтімділікке ие ϵ үздіксіз орта;
- Электродит иондары бір бірімен әрекеттеседі; әрекеттесу күші электростатикалық және электростатика заңдару бойынша есептеледі; қалған барлық әрекеттесулер ескерілмейді;
- Ерітіндіде әрбір ион ионды атмосферамен қоршалған;
- Ионды атмосфераның заряды мәні бойынша орталық атомның кері мәніне тең;
- Иондарды зарядталған материалды нүкте деп қарастырады;
- Еріткіш иондардың әрекеттесуіне әсер етеді;
- Ерітіндінің идеалды жағдайдан ауытқуы иондардың ионды атмосферамен әрекеттесуімен байланысты



Петер Дебай
Нобелевская премия
1936 года по химии



Эрих Хюккель

ДЕБАЯ-ХЮККЕЛЬДІҢ ТЕҢДЕУІ

$$\lg \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_-\sqrt{I}$$

Z_+ и Z_- - катион мен анионның заряды

I – ерітіндінің иондық күші

A – еріткіштің тығыздығы мен диэлектрлік өтімділігіне және температураға тәуелді константа (Т=298К температурада сулы ерітінділер үшін $A = 0,509$)

Ұсынылатын әдебиеттер:

- 1.1 Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Электрохимия // Москва «Химия» - 2006
- 2.2 Лукомский Ю.Я , Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии// Издательский Дом «Интеллект», 2008. - 424 с.
- 3.3 Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 108 б.
- 4.4 Сборник задач по электрохимии: Учеб. Пособие для вузов/Н.А. Колпокова. – М.2003
- 5.5 А.Баешов, А.К.Баешова, С.А. Баешова. Электрохимия. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 312 б.
- 6.6 Allen j. Bard Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2nd ed. -2001
- 7.7 Lefrou, Christine, Fabry, Pierre, Poignet, Jean-Claude Electrochemistry The Basics, With Examples Springer -2012, 347 p.