



ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Дәріс тақырыбы: Ерітінділердегі химиялық реакцияларға жалпы сипаттама. Идеалды және реалды жүйелер.

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,
химия ғылымдарының кандидаты,
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

ЕРІТІНДІДЕГІ РЕАКЦИЯЛАРДЫҢ ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ

Химиялық тепе-теңдік, әрекеттесуші массалар заңы.

Тепе-теңдік константалары

Аналитикалық химияда қолданылатын реакциялардың көпшілігі қайтымды, яғни реакция бір уақытта қарама-қарсы, тура және кері бағытта жүреді:



Қайтымдылық белгісі (\leftrightarrow). Екі қатар жүретін реакцияның солдан оңға қарай жүретінін (\rightarrow) тура реакция, ал оңнан солға қарай (\leftarrow) жүретінін кері реакция дейді.

Массалар әрекеттесу заңы бойынша химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияға қатысатын заттардың концентрациясының көбейтіндісіне пропорционалды. Массалар әрекеттесу заңы тұрғысында тікелей реакцияның жылдамдығы v_T :

$$v_T = k_T [A] \cdot [B] \quad (1)$$

Квадратты жақшамен заттың молярлы (моль/дм³) сәйкес концентрациясы белгіленеді. k_T – дегеніміз пропорционалды коэффициент, ол реакция жылдамдығының константасы деп аталады. Егер А мен В мәні 1 моль/дм³ тең болса онда

$$v_T = k_T$$

Демек жылдамдық константасы деп реакцияға қатысатын әр заттың концентрациясы 1 моль/дм³ - ге тең болғандағы реакцияның жылдамдығын айтады. Бұл мән заттардың химиялық табиғаты мен температураға байланысты, ал концентрацияға байланысты емес.

Кері реакцияның жылдамдығы v_k :

$$v_k = k_k [C] \cdot [D] \quad (2)$$

Реакция басталғанда А мен В концентрациялары С мен D-ның концентрацияларына қарағанда көп. Сондықтан (1) және (2) теңдіктері бойынша тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығына қарағанда басым болады. Реакцияның жүруі нәтижесінде А мен В-ның концентрациялары азаяды да, С мен D-ның концентрациялары артады. Осының нәтижесінде тура реакцияның жылдамдығы біртіндеп кемиді, ал кері реакцияның жылдамдығы артады. Соңында екі реакцияның жылдамдығы теңеседі:

$$v_T = v_k \quad (3)$$

Бұл жағдайда А, В, С, D концентрациялары өзгермей қалады, яғни жүйеде химиялық тепе-теңдік орнайды. Тепе-теңдік орнағанда реакцияға заттардың қанша молекулалары қатысса, сонша молекулалары кері реакцияның нәтижесінде түзіледі, демек қозғалмалық, не динамикалық тепе-теңдік пайда болады.

(3) теңдікке (1), (2) теңдіктерден v_T , v_K мәндерін қойсақ

$$k_T[A] \cdot [B] = k_K[C] \cdot [D]$$

Енді концентрациялардың мәндерін теңдіктің бір жағына, тұрақты мәндер k_T , k_K – екінші жағына шығарсақ:

$$[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = k_T/k_K$$

Екі константалардың қатынасы k_T/k_K тұрақты мән болғандықтан, оны K деп белгілесек ($k_T/k_K=K$):

$$[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = K \quad (4)$$

Егер қайтымды реакцияның теңдігін жалпы түрде жазсақ $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, тепе-теңдік орнағанда:

$$[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K \quad (5)$$

Химиялық тепе-теңдік орнағанда реакцияның нәтижесінде пайда болған заттардың концентрацияларының көбейтіндісінің реакцияға қатысқан заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне қатынасы тұрақты сан, ол **тепе-теңдік константасы** деп аталады (K). Концентрациялар реакцияның стехиометриялық коэффициенттеріне сәйкес дәрежелерде алынады.

K – реакцияның концентрациялық тепе-теңдік константасы – K_k . Тепе-теңдік константасының мәні температура мен қысымға тәуелді, ал реакцияға қатысатын заттардың концентрацияларына байланысты емес.

Тепе-теңдік константасы k_T/k_K қатынасына тең болғандықтан, ол тұрақты жағдайда тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығынан қанша рет басым екенін көрсетеді. K -нің сандық мәнінен реакцияның жүру бағытын анықтауға болады.

Егер тепе-теңдік константасы K өте үлкен болса ($K > 1$), онда реакция аяғына дейін жүреді, кері реакция жүрмейді десе де болады. Яғни бұл жағдайда тепе-теңдік оң жаққа ығысқан. K -ның мәні өте аз болғанда ($K < 1$) кері реакцияның жүруі басым болады да, тепе-теңдік солға ығысады. Тепе-теңдік константасы бірдің шамасында болғанда ($K = 1$) реакция қайтымды деп есептеледі. Тепе-теңдік орнағанда реакцияға қатысқан барлық заттардың концентрациялары әжептәуір теңесіп, екі реакцияның бірде бірі басым жүрмейді.

Талдау жүргізгенде химиялық реакцияның аяғына дейін жүргені қажет. Тепе-теңдік константасын және тепе-теңдікті ығыстыру мүмкіншіліктерін қолданып реакцияны қажетті жаққа ығыстыруға болады. Ол үшін реакцияласатын заттың біреуін артық мөлшерде құяды, не реакцияның нәтижесінде пайда болған бір затты реакцияласу қабілеттігі жоқ түрге ауыстырады. Мысалы:



Реакцияның тепе-теңдігі орнаған жүйеге NH_4SCN артық мөлшерін құйсақ тепе-теңдік оңға қарай ығысады. Бұл ығысу мына қатынас:

$$\frac{[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^2}{[\text{CoCl}_2] \cdot [\text{NH}_4\text{SCN}]^4}$$

тепе-теңдік константасына теңескенше жүреді. Осы сияқты реакцияның нәтижесінде пайда болған кобальттың тиоцианатты (роданидті) комплексін органикалық еріткішпен экстракциялап, реакцияласатын жүйеден алып кетсе де тепе-теңдік бұзылып, реакция солдан оңға қарай жаңа тепе-теңдік орнағанша жүреді.

Қайтымды реакцияны аяғына дейін жүргізу үшін пайда болған заттың біреуін газ, нашар еритін тұнба, не аз диссоциацияланатын қосылыс түрінде жүйеден алып кету қажет.

Химиялық термодинамика бойынша тепе-теңдік орнағанда жүйенің энергиясы ең аз мәнге ие болады. Бұл энергия жүйенің бос энергиясы деп аталады (Гиббс энергиясы) және $G=H-ST$ теңдігімен анықталады. (G – жүйенің бос энергиясы; H пен S – жүйенің энтальпиясы мен энтропиясы; T - абсолютті температура.). Тепе-теңдік константасы мен Гиббс энергиясы арасындағы байланысты көрсететін теңдік:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta G^0 / RT$$

ΔG – стандартты Гиббс энергиясының өзгеруі.

Келтірілген теңдеу стандартты Гиббс энергиясы өзгеруінің сандық мәнін пайдаланып тепе-теңдік константасын және реакцияға қатысатын заттардың тепе-теңдік концентрацияларын табуға болатынын көрсетеді. Әртүрлі заттардың алынуына сәйкес Гиббс стандарттық энергиясының мәні термодинамикалық анықтамалықтарда келтірілген.

2. Идеалды және реалды жүйелер.

Активтік коэффициент

Массалар әрекеттесу заңына (1-2) сүйеніп қорытылып шығарылған тепе-теңдік константасының теңдігі (4) заттардың кез-келген концентрацияларына сәйкес деп есептелінеді. Бірақ, тәжірибеде (1), (2), (4) теңдіктері реакцияласатын заттардың өте төменгі концентрацияларына ғана әділетті, ал заттың жоғарғы концентрацияларында бұл заңдылықтар толық сақталмайды. Реагенттердің концентрациялары өскен сайын жүйенің (1), (2), (4) теңдіктерінен ауытқуы артады. Реагенттердің концентрациялары өзгеруімен тепе-теңдік константасының мәні де өзгере бастайды, демек тепе-теңдік константасының тұрақтылығы сақталмайды.

Массалар әрекеттесу заңына толық бағынатын жүйелерді (ерітінділерді) *идеалды жүйелер* деп атайды. Бұл реагенттердің концентрациялары өте төмен жүйелер, ал ерітінділерде – шексіз сұйытылған ерітінділер.

Реалды ерітінділерде иондардың алғашқы концентрациялары осы иондардың шынайы химиялық активтігіне сәйкес келмейді, сондықтан олардың идеалды ерітінділерден айырмашылығы бар. Реалды жүйелерде әрекеттесетін бөлшектерге иондар мен молекулалардың әсер етуіне байланысты реакцияласатын заттардың концентрацияларынан олардың шындық химиялық активтігі төмен болады.

Реалды жүйелердегі реакцияласатын бөлшектердің идеалды жүйедегі бөлшектерден айырмашылығының бір себебі — электростатикалық ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь әрекеттесулері. Иондардың өзара әсерлесу күші олардың химиялық әрекеттесу қабілеттігін азайтады. Сондықтан иондардың эффектілі концентрациясын ескеру үшін **активтік концентрация** (активтік α) деген ұғым енгізіледі:

$$\alpha = f \cdot c$$

f — активтік коэффициент, иондардың бір-біріне әсері мен бөлшектердің химиялық реакцияға қабілеттігінің арасындағы байланысты көрсетеді.

Идеалды жүйелерде $f \rightarrow 1$, $\alpha \approx c$. Реалды жүйелерде активтік коэффициенттің бірден айырмашылығы болғандықтан алғашқы концентрацияға тең емес ($\alpha \neq c$).

Тепе-теңдік константасы теңдігіндегі концентрацияның орнына активтікті қойса K реагенттердің кез-келген концентрациясында өзінің тұрақтылығын сақтайды және **термодинамикалық тепе-теңдік константасы** деп аталады:

$$K^T = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} = \frac{[C]^c \times [D]^d \cdot f_C^c \times f_D^d}{[A]^a \times [B]^b \cdot f_A^a \times f_B^b} = K^K \frac{f_C^c \times f_D^d}{f_A^a \times f_B^b} \quad (6)$$

Сонымен, активтілік коэффициенті (f) дегеніміз - бұл ерітіндідегі электростатикалық өзара әрекеттесудің өлшемі. Иондар арасындағы әрекеттесулер күштірек болған сайын, f - тің мәні кіші болады. Активтілік коэффициенті жалпы, реалды ерітіндінің активтігінің идеалды ерітіндіден ауытқу деңгейін көрсетеді. Активтілік коэффициентінің мәні ерітіндінің концентрациясына байланысты болады:

Ерітінді	Концентрация	Активтілік коэффициенті	Активтік
Өте сұйытылған	$C \leq 0,001 \text{ M}$	$f = 1$	$a = C$
Сұйытылған	$C < 0,1 \text{ M}$	$f < 1$	$a < C$
Концентрлі*	$C > 1 \text{ M}$	$f > 1$	$a > C$

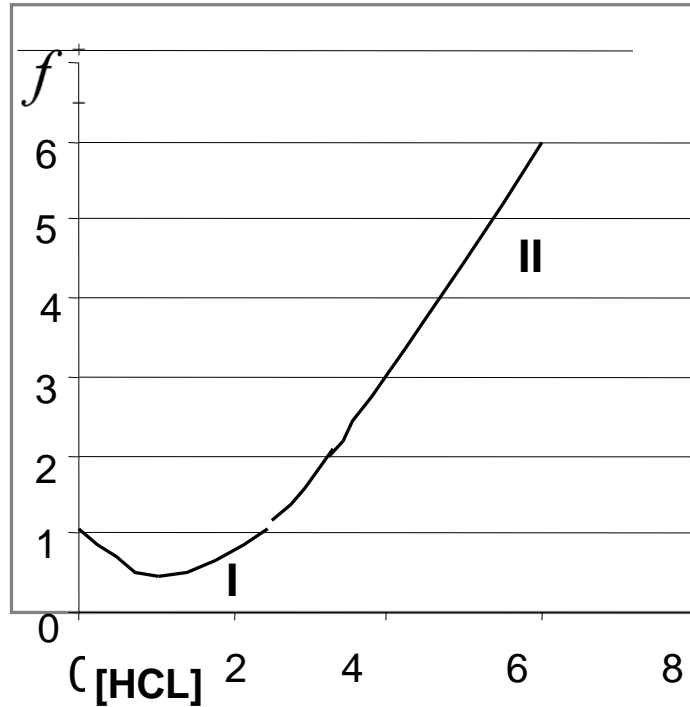
* Аналитикалық химия курсында қарастырылмайды

Құрамында тек аниондар (f_-), не катиондар (f_+) бар ерітінділерді дайындауға болмайтындықтан, электролиттің судағы ерітіндісінде иондардың активтік коэффициенті ерітіндіде жүрген барлық иондарға байланысты. Сондықтан тәжірибеде анықтайтын мән – орташа иондық активтік коэффициент f_{\pm} .

Құрамы АВ сәйкес электролитте $f_{\pm} = \sqrt{f_A \cdot f_B}$, не болмаса $2\lg f_{\pm} = \lg f_A + \lg f_B$. Құрамы $A_x B_y$ сәйкес электролитте $f_{\pm} = \sqrt[x+y]{f_A^x \cdot f_B^y}$, $(x+y)\lg f_{\pm} = x\lg f_A + y\lg f_B$.

Шексіз сұйытылған электролиттің ерітіндісінде $f_{\pm} \rightarrow 1$, егер электролиттің концентрациясын арттырса ол f_{\pm} өзгеруіне әкеп соғады (1- сурет).

1 суретінде келтірілгендей реалды ерітінділердің идеалды ерітінділерден ауытқуының екі түрі бар екен: I – теріс ауытқу $f_{\pm} < 1$, ал $\alpha < c$; II – оң ауытқу $f_{\pm} > 1$, ал $\alpha > c$. Аналитикалық химияда электролиттердің сұйытылған ерітінділері пайдаланылатындықтан, аналитик 1 суреттегі қисықтың I – бөлігіне сәйкес жағдайда жұмыс істейді, яғни концентрация артқанда f_{\pm} бірден кемитін ($f_{\pm} < 1$), ал активтік концентрациядан аз жағдайда ($\alpha < c$).



3.1-сурет f_{\pm} -тің $[HCl]$ -ға байланысы.

3.1 суретінде келтірілгендей реалды ерітінділердің идеалды ерітінділерден ауытқуының екі түрі бар екен:

I – теріс ауытқу $f_{\pm} < 1$, ал $\alpha < c$;

II – оң ауытқу $f_{\pm} > 1$, ал $\alpha > c$.

Аналитикалық химияда электролиттердің сұйытылған ерітінділері пайдаланылатындықтан, аналитик 1.1 суреттегі қисықтың I – бөлігіне сәйкес жағдайда жұмыс істейді, яғни

концентрация артқанда f_{\pm} бірден кемитін ($f_{\pm} < 1$), ал активтік концентрациядан аз жағдайда ($\alpha < c$).

3. Ерітіндінің иондық күші

Иондардың өзара әсері электростатикалық күшпен анықталатын электролиттердің ерітінділерінде жүйенің идеалдық жағдайынан ауытқуында иондардың жалпы концентрациясымен қатар олардың зарядының да үлесі бар. Концентрация мен зарядтың әсері ерітінділердің иондық күшімен сипатталады:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum_1^i c_i z_i^2 \quad (7)$$

c_i мен Z_i – белгілі i -ионының концентрациясы мен заряды. Мысалы, құрамында 0,1М HCl және BaCl₂ бар ерітіндінің иондық күші:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + c_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2 + c_{Ba^{2+}} \cdot z_{Ba^{2+}}^2) = \frac{1}{2}(0.1 \cdot 1^2 + 0.3 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 2^2) = 0.4$$

Ерітіндінің иондық күші мен активтік коэффициенттің арасындағы жалпы математикалық байланысты 1923 ж. Дебай мен Хюккель тапты:

$$\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B_a \sqrt{\mu}}$$

A- еріткіштің диэлектрикалық тұрақтылығы (D) мен абсолюттік температурадаға (T) байланысты мән. 25°C –да сұйытылған судағы ерітінді үшін $A=0,512$. B_a – диэлектрикалық тұрақтылық және абсолюттік температурамен қатар бөлшектердің мөлшеріне байланысты.

Ерітіндінің иондық күшіне (концентрациясына) қарай бұл байланыс әртүрлі теңдіктермен белгіленеді:

$$\lg f = -0.512 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad , \quad \text{егер } \mu < 10^{-2}, C < 0.01\text{M} \quad (8)$$

$$\lg f = - \frac{0,512 Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad , \quad \text{егер } \mu < 10^{-1}, C < 0.1\text{M} \quad (9)$$

$$\lg f = - \frac{0,512 Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,1 \cdot Z^2 \cdot \mu \quad , \quad \text{егер } \mu < 1, C > 0.1\text{M} \quad (10)$$

(Z – активтігін анықтайтын ионның заряды).

(8), (9) теңдіктерін пайдаланып есептелген активтік коэффициенттердің мәні бірден кем және ерітіндінің иондық күші мен ионның заряды неғұрлым жоғары болса, бұл кему соғұрлым көп. Себебі, (8), (9) теңдіктерін пайдаланатын ерітінділерде тек электростатикалық байланыс орын алады: аттас иондар тебіседі, әр аттас иондар бір-біріне тартылады. Ерітінділердің концентрациялары артқан сайын ғана бөлшектердің арасында әрекеттесулер бола бастайды. Мысалы, иондардың аралық қашықтығы өте аз болғанда әр аттас иондар арасында да тебісу күші пайда болады, не ерітіндіде жаңа иондық жұптар түзіледі. Ерітіндінің иондық күшінің артуы еріткіштің (судың) қасиетіне де әсер етеді. Осының нәтижесінде (10) теңдігімен есептелген активтік коэффициенттің мәні бірден үлкен болуы да мүмкін. (Мысалы, 12М HCl-да орта иондық коэффициент $f_{\pm}=17$).

Тәжірибеде иондық күші бірдей сұйытылған ерітінділерде бірдей зарядты иондардың активтік коэффициенттері жуық мәнмен бір-біріне тең (1 кесте).

1-кесте. Ерітіндінің әртүрлі иондық күшіне сәйкес орташа активтік коэффициенттің мәні (Дебай-Хюккель теңдігін пайдаланып есептелінген)

Ионның заряды	Иондық күш, μ					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
1	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
2	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003



СҰРАҚТАР ???