**БАЕШОВА А.Қ.**

Жалпы химия

***(зертханалық жұмыстардың жинағы)***

***Оқу-әдістемелік құрал***

**Алматы 2011**

МАЗМҰНЫ

Алғы сөз.........................................................................................................

1.Лабораториялық жұмыстарды орындау техникасы. Жұмыс тәртібі…….

№ 1 зертханалық жұмыс. Заттардың химиялық өзгерістері.......................

№2-зертханалық жұмыс. Химиялық реакциялардың энтальпиясы. Тұздардың гидраттану энтальпиясын анықтау. Нейтралдану энтальпиясын анықтау.............................................................................................................

№3-зертханалық жұмыс. Химиялық реакциялардың жылдамдығы. Химиялық тепе теңдік......................................................................................

№4-зертханалық жұмыс. Ерітінділер. Концентрацияны өрнектеу тәсілдері. Ерітінділерді дайындау...................................................................................

№5-зертханалық жұмыс. Электролиттік диссоциация. Күшті және әлсіз электролиттер..................................................................................................

№6-шы зертханалық жұмыс. Буферлі ерітінділер және олардың қасиеттері. Буферлі ерітінділердің рН және буферлік сыйымдылығын анықтау.............................................................................................................

№7 зертханалық жұмыс. Тұздар гидролизі.........................................................

№8 зертханалық жұмыс. Титриметриялық анализдің негіздері. Қышқылдық негіздік титрлеу. Титрлік және нормальдық концентрацияларды анықтау.

№9 зертханалық жұмыс. Тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген титрлеу әдістері (оксидиметрия). Перманганатометрия. Йодометрия.........

№ 10 зертханалық жұмыс. Комплексті қосылыстар. Құрамында комплексті катионы және анионы бар қосылыстардың түзілуі. Комплексті қосылыстардың диссоциациялануы және тұрақтылығы…………………….

№11, 12-зертханалық жұмыс. s, p, d - элементтердің химиялық қасиеттері. Кейбір s, p, d – катиондарының (Ag+, Cu 2+, Zn2+, Fe3+, Fe2+, Bi3+) және аниондарының (Cl-, SO42-, NO2-, NO3-, CO32-, PO43-) сапалық реакциялары...

№13-зертханалық жұмыс. Титрлеудің потенциометриялық әдісі. Потенцометриялық титрлеу әдісі бойынша күшті қышқыл ерітіндісінің концентрациясын анықтау...............................................................................

№14-зертханалық жұмыс. Коллоидты ерітінділер. Коллоидты ерітінділерді алу жолдары және олардың химиялық қасиеттері. Коллоидты жүйелердің тұрақтылығы және күйреуі.............................................................................

№ 15-зертханалық жұмыс. Қозғалмайтын бөліну бетіндегі адсорбция. Сірке қышқылының көміртек бетіндегі адсорбциясының изотермасын анықтау...

№16-зертханалық жұмыс. Желатиннің ісінуі. Желатиннің ісінуіне электролиттердің әсері.....................................................................................

**Алғы сөз**

Қазіргі заманның талабына сай, болашақ мамандардың білімі жан-жақты болуы тиіс, сонымен қатар олардың тәжірибесі мол және іскер болуы шарт. Осыған орай биология, биотехнология, экология мамандықтарында оқитын студенттер үшін химия пәні аса маңызды рөл атқарады, себебі әртүрлі технологиялық үдерістерде, тірі ағзадағы өзгерістерде және табиғаттағы тепе-теңдіктерде химиялық реакциялардың алатын орны ерекше. Химия пәнін игеруде зертханалық жұмыстарды орындау, олардың нәтижелерін түсіндіре білу басты орынға ие. Сол себептен ұсынылып отырған оқу құралында жалпы химия пәні бойынша жүргізілетін дәстүрлі зертханалық жұмыстардың әдістемелері (химиялық заттардың өзгерістері, химиялық реакциялардың энергетикасы, химиялық реакциялардың кинетикасы, сулы ерітінділердің қасиеттері, ерітінділер дайындау әдістемелері, тотығу-тотықсыздану реакциялары, тұздар гидролизі және т.б.) келтірілген. Сонымен қатар химиялық емес мамандықтар үшін, мысалы, биотехнология, экология, биология мамандықтарында оқитын студенттер үшін аса маңызды болып табылатын коллоидты ерітінділердің түзілуі, сапалық реакциялар, беттік құбылыстарды зерттеуге бағытталған зертханалық жұмыстардың әдістемелері орын алған. Әрбір зертханалық жұмыстардың алдында теориялық кіріспелер жазылып, соңында сұрақтар мен есептер келтірілген.

Оқу-әдістемелік құрал химия, биология, экология, биотехнология, сонымен қатар медициналық мамандықтарда қазақ тілінде білім алатын студенттер үшін аса құнды, пайдалы еңбек болып табылады.

**1.Лабораториялық жұмыстарды орындау техникасы**

**1.1 Жұмыс тәртібі**

Химиялық лабораторияда жұмыс орындағанда, келесі ережелерге сүйену қажет:

1. Алдын ала оқулықтың жұмысқа сәйкес тарауларын, дәрістер конспектілерін оқып шығу және лабораториялық жұмыстың мазмұнымен танысу керек.
2. Тәжірибеге қажетті ыдыстар, құрал-жабдықтар, қондырғылар, реактивтердің барлығын тексермей тәжірибені бастауға болмайды.
3. Нұсқауда көрсетілген жұмыс ретін мұқият орындау.
4. Газ тартатын шкафтарда (тяга), жанғыш және қауіпті заттармен жұмыс орындағанда қажетті сақтық шараларын болжытпай орындау.
5. Тәжірибе барысын зер салып бақылап, оның барлық құбылыстарын байқап отыру.
6. Жұмыс біткеннен кейін жұмыс орнын тәртіпке келтіру.
7. Тәжірибе біткеннен кейін барлық байқалған өзгерістерді, реакция теңдеулерін арнайы жұмыс дәптеріне жазу.
8. Дәптерге жұмыс орындаған айдың күні, жұмыстың тақырыбы, мазмұны (сызба-нұсқалар, қондырғының суреті), бақылау нәтижесі, реакция теңдеулері жазылады, есеп шығару жолдары көрсетіледі және қорытындылар жасалады.

**1.2 Реактивтерді пайдалану ережелері**

Ерітінділер мен құрғақ реактивтер шыны, резина немесе қабық тығындармен жабылған шыны ыдыстарда сақталу керек. Реактивтер салынған ыдыстардың сыртында реактивтердің аты және оның сапасы: «техникалық», «таза», «анализ үшін таза», «химиялық таза», ал ерітінділер құйылған ыдыстардың сыртында ерітінділердің аты және концентрациясы жазылған этикеткалар болу керек. Реактивтерді пайдаланғанда келесі ережелерге сүйену қажет:

1. Егер жұмысқа қажетті реактивтердің мөлшері көрсетілмеген болса, реактивтерді аз алу (материал мен жұмысқа кететін уақытты үнемдеу үшін).
2. Алынған реактивтің артық мөлшерін сол ыдысқа қайтадан салуға немесе құюға болмайды.
3. Реактивтерді пайдаланғаннан кейін ыдысты жауып, орнына қою.
4. Құрғақ реактивтерді фарфор немесе металдан жасалған қасықшалармен немесе қалақшалармен (шпательдер) алған жөн. Олар әрдайым таза, құрғақ болуы керек. Пайдаланғаннан кейін оларды әбден тазалап (сүзгіш қағазбан) сүртіп отыру.
5. Егер реактив (ерітінді) пипеткамен алынған болса, ол пипетканы жуып тазартпай, екінші ыдыстан басқа реактив (ерітінді) алуға пайдалануға болмайды.

**1.3. Лабораторияда жұмыс жасағанда қолданылатын сақтық шаралары**

1. Улы және жағымсыз иісті заттармен жасалатын тәжірибелер тартпа шкафта жүргізіледі.

2. Бөлініп жатқан газдарды ыдысқа жақын еңкейіп иіскеуге болмайды. Газдың немесе сұйықтықтың иісін білу үшін ыдыстың аузынан ауаны өзіне қарай желпу керек.

3. Концентрациялы қышқылдарды, әсіресе күкірт қышқылын сұйылтқанда, қышқылды суға құю керек, керісінше (қышқылға суды) құюға болмайды!

4.Беттеріңе немесе киімдеріңе шашырамау үшін реактивтерді қойғанда ыдысқа аса еңкеймеңдер.

5. Сұйықтықты қыздырған кезде ыдыстың үстіне еңкеймеу керек, себебі сұйықтықтың бетке шашырап кетуі мүмкін.

6. Пробирканы қыздырғанда оның аузын өзіңе немесе қатар тұрған жолдасыңа қаратып ұстама.

7. Егер беттеріңе немесе қолдарыңа сұйықтықтың (қышқылдың) шашырандысы тисе, судың күшті ағындысымен жуып, содан кейін күйген жерді соданың сұйытылған ерітіндісімен жуу. Сілті тиген жерлерді сілті әбден кеткенше сумен жуады, сосын калий перманганатының 3%-ды ерітіндісіне батырылған мақтамен сүртеді.

8. Оңай от алғыш, ұшқыш заттармен жасалған барлық тәжірибелерді оттан аулақ және мүмкіндігінше тартпа шкафта жүргізген жөн.

9. Жана бастаған бензин, спирт, эфирді сөндіргенде жалынға құм себу.

10. Жанарғының жалынынан немесе қызған нәрселерден дене күйсе, күйген жерді калий перманганатының концентрленген ерітіндісімен жуу керек, тіпті осы қосылыстың кристалдарымен күйген жер қоңыр тартқанша сүртуге болады немесе күйікке қарсы қолданылатын дәріні жағып, таңып тастау керек.

11. Уланғанда және қатты күйгенде іле-шала дәрігерге көріну.

12. Лабораториядан кетерде газ жанарғыларының шүмектерін тексеру.

**№ 1 зертханалық жұмыс**

**Заттардың химиялық өзгерістері**

Әрбір тәжірибенің алдында зерттелетін реакцияның теңдеуін жазыңыздар, оны оқытушыға көрсетіңіздер, содан кейін оқытушының рұқсатын алып, реакцияларды жасауға кірісіңіздер.

**№1-тәжірибе.** Дайындалған ерітінділерді пайдаланып, кестеде «А» бағанасында көрсетілген иондық-молекулалық теңдеуге сәйкес ерімейтін тұздарды алыңыздар.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | A | *Ә* | Б |
| 1 | Ba2+ + S04 2- = BaS04 | Ni(OH)2 | ZnCl2→ ZnCO3 →ZnS04 →Zn(OH)2 |
| 2 | Ag+ + Cl- = Ag Cl | Pb(OH)2 | NiS04 → Ni(OH)2 →NiCl2 →NiCO3 |
| 3 | Zi2+ +CO32- = ZnC03. | Fe(OH)2 | CuSO4→ Cu(OH)2 →Cu(N03)2 → CuSi03 |
| 4 | Pb2+ + SO42- = PbS04 | Al(OH)3 | FeCl3 → Fe(OH)3 → Fe2(S04)3 → FeP04 |
| 5 | Ва2+ + СrO42- = ВаСrO4 | Cu(OH)2 | Bi(N03)3 → Bi(OH)3  →BiCl3 → BiP04 |
| 6 | Pb2+ + .2l-  = PbI2 | Zn(OH)2 | CaCl2 → CaC03 → Ca(N03)2 → CaC204 |
| 7 | Сu2+ + Si032- = CuSiO3 | Sn(OH)2 | CdSO4 → Cd(OH)2 → CdCl2 → CdS |
| 8 | Ni2+ + C032- = NiCO3 | Cr (OH)3 | Pb(N03)2 →Pb(OH)2 → Pb(CH3COO)2→PbS |
| 9 | Sr2+ + CO32- = SrC03 | Cd(OH)2 | CoS04 →Co(OH)2 → Co(N03)2 → CoSi03 |
| 10 | Co2+ + Si032-  = CoSiO3 | Sb(OH)3 | SrCl2 →SrCO3 → Sr(NO3)2 → SrS()4 |
| 11 | Са2+ + С032- = СаС03 | Bi(OH)3 | Pb(NO3)2 →PbCO3 → Pb(CH3COO)2 → Pbl2 |
| 12 | Pb2+ + 2Br - = PbBr2 | Co(OH)2 | Bi(N03)3 →Bi(OH)3 → BiCI3 → Bi2S3 |

Есеп беру.

* тәжірибені орындау тәртібін қысқаша жазыңыздар, заттардың рационалды атауларын пайдаланыңыздар және байқаған құбылыстарды сипаттаңыздар, мысалы: «Калий сульфатының ерітіндісіне барий нитратын қосқан кезде ақ түсті тұнба түзіледі»;
* жүргізілген реакцияның теңдеуінің молекулалық түрін жазыңыздар және тұнбаға түскен тұздың формуласының астына тұнбаның түсін және тұздың атын жазыңыздар;
* осындай тұзды алудың басқа жолдарын да көрсетіңіздер және реакциялардың теңдеулерін жазыңыздар.

**2-тәжірибе.**

1-кестенің «Ә» бағанасында көрсетілген негіздерді алыңыздар. Осы негіздердің қышқылдық-негіздік қасиеттерін зерттеу үшін алынған негізді екі пробиркаға бөліңіздер. Бір бөлігіне сұйытылған күшті қышқыл құйыңыздар, ал екінші бөлігіне – күшті негіздің ерітіндісімен әсер етіңіздер.

Есеп беру.

* тәжірибелер жүргізген кезде байқалған құбылыстарды сипаттаңыздар және осы құбылыстардың негізінде алынған қосылыстың қышқылдық-негіздік қасиеттері жөнінде қорытынды жасаңыздар;
* жүргізілген барлық реакциялардың молекулалық және иондық-молекулалық теңдеулерін жазыңыздар және судан басқа заттардың барлығының формулаларының астына олардың аттарын жазыңыздар.
* жүргізілген реакциялардың нәтижесінде алынған тұздардың графикалық (құрылымдық) формулаларын жазыңыздар.

**3-тәжірибе.**

1-кестенің «Б» бағанасында келтірілген реакциялардың тізбектерін орындаңыздар.

Есеп беру.

* жүргізілген реакцияларды және байқалған құбылыстарды сипаттаңыздар (заттардың түсінің өзгеруі, тұнбалардың түзілуі, тұнбалардың түсі, газдардың бөлінуі және т.б.);
* тізбектегі әрбір өзгерісті сипаттайтын реакцияның молекулалық және иондық-молекулалық теңдеулерін жазыңыздар.

**Сұрақтар және есептер**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | А | Ә | Б |
| **1** | Н3Р04 | Fe(OH)2 | ZnO (97) |
| 2 | h2so4 | Са(ОН)2 | Al203 (51) |
| 3 | H3As04 | Cu(OH)2 | SnO (270) |
| 4 | h2so3 | Fe(OH)3 | Cr203 (76) |
| 5 | H2CO3 | Sr(OH)2 | PbO (446) |
| 6 | H2CrO4 | La(OH)3 | V203 (225) *a* |
| 7 | H3Sb04 | Mn(OH)2 | SnO (181) |
| 8 | H2Se04 | Bi(OH)3 | Nb203 (117) |
| 9 | H2MoO4 | Ga(OH)3 | ZnO (194) |
| 10 | H2WO4 | Sc(OH)3 | ТiO2(200) |
| 11 | H2Si03 | V(OH)3 | As203(198) |
| 12 | H2Te04 | Cd(OH)2 | Sh02 (202) |

1. 2-кестедегі «А» бағанасындағы қышқылдағы қышқыл түзуші элементтің массалық үлесін (%) және «Ә» бағанасындағы негіздегі негіз түзуші элементтің массалық үлесін (%) есептеңіздер.
2. 2-кестедегі «А» бағанасындағы қышқыл және «Ә» бағанасындағы негіздің әрекеттесуінің нәтижесінде түзілуі мүмкін барлық тұздардың (орта, қышқылдық, негіздік) алыну реакцияларын жазыңыздар.
3. 2-кестедегі «Б» бағанасындағы оксидтің қасиеттері амфотерлі екенін ескеріп, оның кестедегі «А» бағанасындағы қышқылмен және «Ә» бағанасындағы негізбен әрекеттесу реакцияларын жазыңыздар. Жақшада көрсетілген мәндер осы оксидтердің реакцияға түскен массасы екенін ескеріп, екі реакцияның нәтижесінде түзілген тұздардың массаларын (г) есептеңіздер. Реакциялар нәтижесінде орта тұздар түзіледі деп есептеңіздер.
4. Қалыпты жағдайда оттек белгілі элементпен әрекеттескенде 2-кестедегі «Б» бағанасындағы оксидтер түзіледі. Оксидтің осы бағанада жақшада көрсетілген массасы түзілу үшін қалыпты жағдайда оттектің қандай көлемі қажет екенін есептеңіздер.

**№2-зертханалық жұмыс**

**Химиялық реакциялардың энтальпиясы. Тұздардың гидраттану энтальпиясын анықтау. Нейтралдану энтальпиясын анықтау.**

***Теoриялық бөлім.*** Табиғатта немесе лабораториялық тәжірибе кезінде өтетін химиялық үдерістердің қайсысын алсақ та, олардың азды-көпті энергетикалық өзгерістермен қабат жүріп отыратынын көреміз. Көбінесе энергетикалық өзгерулер жылудың бөлінуі несесе сіңірілуі түрінде байқалады. Сондықтан химиялық реакциялар энергетикалық жағынан алғанда ***экзотермиялық*** - жылуды сыртқа шығаратын,***эндотермиялық*** - жылуды сіңіретін деп екіге бөлінеді.

***Химиялық реакцияның жылу эффектісі***деп оның тұрақты қысымда немесе тұрақты көлемде өткенде бөліп шығаратын немесе сіңіретін жылудың мөлшерін айтады.

Химиялық реакциялардың энергетикалық эффектісін және сол эффектісін әрекеттесететін заттардың құрамы мен құрылысына, үдерістің өту жағдайына тәуелділігін зерттейтін сала ***термохимия***деп аталады. Термохимияның өзі әр түрлі үдерістердің энергетикалық өзгерулерін зерттейтін теориялық химияның басты саласы термодинамиканың бір бөлігі болып табылады. Эксперимент түрінде химиялық үдерістердің жылу эффектілерін анықтаумен қатар, термохимия басқа да термодинамикалық шамаларды тауып, олардың жағдайға сай өзгеруін анықтайды.

Термодинамикада реакцияның жылу эффектісінің таңбасы былай алынады: экзотермиялық реакция нәтижесінде бөлінетін жылу жүйеден сыртқа шығып жатқандықтан, теріс таңбалы етіп алынып, энергияның азаятынын көрсетеді. Керісінше, жылу сырттан жүйеге сіңірілген кезде, оның энергиясы артатындықтан, жылу эффектісінің таңбасы оң етіп алынады. Көптеген жағдайда химиялық реакцияның теңдеуі жылу эффектісімен қоса жазылады. Экзотермиялық реакцияның жылу мөлшерін теңдеумен сол жағына теріс таңбамен белгілеп алады. Мысалы:

H2(г)+1/2 O2 − 287 кДж = H2O (г)

Осындай, жылу эффектісімен қоса жазылған химиялық теңдеуді ***термоxимиялық теңдеу*** дейді. Энтальпия немесе жылу эффектісі деп химиялық реакцияларда бөлінетін немесе сіңірілетін жылуды айтады.

***Термохимия заңдары***

***Лавуазье Лаплас заңы*:** жай заттар қосылып, күрделі зат түзілгенде бөлінетін (немесе сіңірілетін) жылу мөлшері сол күрделі зат қайтадан жай заттарға ыдырағанда сіңірілетін (немесе бөлінетін) жылуға тең. Мысалы:

H2 + F2=2HF Q = − 537,2 кДж

2HF= F2 + H2 Q = 537,2 кДж

Термохимиялық есептеулерде Гесс заңынан шығатын салдарды қолданған ыңғайлы:

*Химиялық реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылуларының қосындысынан бастапқы реагенттердің түзілу жылуларының қосындысын алып тастағандағы айырымына тең (мұндайда теңдеудегі барлық заттың алдындағы коэффициенттер ескеріледі).*

Практикалық жұмыстарда энтальпияны калориметр деп аталатын қондырғыда анықтайды. Калориметрдегі калориметрлік ыдыс жылуды сыртқа шығармау үшін жасалған, оның ішінде термометр болу керек. Калориметрдегі бөлінген, немесе сіңірілген жылудың мөлшерін мынадай формула арқылы есептейді:

Q=(t1-t2)∑C

Мұнда: t2− ақырғы температура; t1− бастапқы температура: ∑C − жүйенің жылу сыйымдылығы, калориметрлік ыдыс пен оның ішіндегі заттың жылу сыйымдылығының жиынтығы ∑C=C1m1+C2m2;

C 1 және C 2 − шыны мен сұйықтықтың меншікті жылу сыйымдылығы.

m1 және m2  − калориметрдің және оның ішіндегі сұйықтықтың массасы.

Жылу эффектісін заттың 1 моліне есептеу үшін мынадай формула қолданылады:

∆Н= Q∙ M/m

∆Н – 1 мольге есептелген жылу эффектісі (энтальпия),

Q − жылу мөлшері,

M − заттың молярлық массасы,

m – заттың массасы.

Сулы ортада жүретін реакциялардың энтальпиясын анықтау үшін суретте көрсетілгендей калориметрді қолдануға болады. Көлемі екі түрлі стакан алып кішісін үлкенінің ішіне салу керек, бірі біріне тиіп кішкене стакан жылуын жоғалтпау үшін араларына қабық тығындарын қою керек. Кішкене (ішкі) стаканды (1) термометр (2), воронка (3) және араластырғыш (4) (мешалка) орналастырылған қақпақпен жабу.

*2.1. Гидраттану энтальпиясын анықтау*

*a) Сусыз тұзға кристаллизациялық су қосылу реакциясының энтальпиясын анықтау*

Лаборанттан белгісіз сусыз тұз және оның кристаллогидратын алады. Сусыз тұздың 7 грамын өлшеп алып, оны калориметрдегі температурасы өлшенген суға салады (судың көлемі − 200 мл). Ерітіндіні араластыра отырып, әрбір 30 секунд сайын температурасын өлшейді. Біраздан кейін температура тұрақты бола бастайды, осыдан кейін температураны өлшеп жазып қояды. Осындай тәжірибені кристаллогидратпен қайталайды. Алынған нәтижелерді кестеге жазады.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тұздың массасы (m), г | Бастапқы температура (t1),0C | Соңғы температура (t2),0C | Судың массасы, г |
| Құрғақ тұз  Кристаллогидрат |  |  |  |

Гидратация энтальпиясын анықтау үшін мынадай реакцияларды қарастырамыз. Мысалы:

Na2CO3 +10 H2O = Na2CO3 .10 H2O(қ),  ∆Hгидр

Na2CO3 .10 H2O(қ) +xH2O= Na2CO3 +(x+10) H2O, ∆H2

Сусыз тұздың еруінің энтальпиясы (∆H1) сусыз тұздың гидраттану энтальпиясы мен (∆Hгидр) кристаллогидраттың еру энтальпиясының (∆H2) қосындысынан тұрады. Гесс заңы бойынша ∆H1= ∆Hгидр+ ∆H2. Сусыз тұздың гидраттану энтальпиясын есептеп, оны кестедегі шамамен салыстырып, қандай тұз алғандарыңды табыңдар.

1-кесте

|  |  |
| --- | --- |
| Кристаллогидраттың формуласы | кДж/моль |
| Na2CO3 .10 H2O  ZnSO4 .7 H2O  ZnCl2 .6 H2O  Na2SO4 .10 H2O  Na2HPO4 .12 H2O | -91,2  -95,0  -78,7  -80,5  -119,3 |

*б) Мыс сульфатының гидраттану энтальпиясын анықтау*

Алдын ала өлшенген калориметрдің стаканына дистилденген су құйып, калориметрдегі судың температурасын (t1) өлшейді. 8 грамм сусыз мыс сульфатын алып, араластырғышты іске қосып, суда ерітеді. Ерітіндінің ең жоғарғы температурасын (t2) өлшейді. Ерітіндінің жылу сыйымдылығын 4,18 Дж/г∙град. және тығыздығын 1 г/см3 тең деп алып және ерітінді мен калориметрлік стаканның массасын ескере отырып, калориметрдегі бөлінген жылу мөлшерін (∆H1)есептейді (жоғарыда келтірілген формулалар бойынша).

Осындай тәжірибені мыс сульфатының кристаллогидраты үшін қайталайды (m=10г). Бөлінген жылу мөлшерін есептейді (∆H2). Тәжірибенің нәтижелерін пайдаланып, мыс сульфатының гидраттану жылуын есептейді:

CuSO4(қ)+5H2O(c)= CuSO4 .5H2O(қ) + ∆Hгидр.

Гесс заңы бойынша ∆Hгидр = ∆H1 −∆H2. Есептеулерде стандартық энтальпиялардың таңбаларын ескеру керек.

Тәжірибелер нәтижесін жазу үлгісі:

Құрғақ тұздың массасы − m1, г

Бастапқы температура − t1,0С

Соңғы температура – t2,0С

Жүйенің жылу сыйымдылығы −C, Дж/г∙град.

Калориметрдегі бөлінген жылу мөлшері − Q1

Құрғақ (сусыз) тұздың еру жылуы − ∆Н1

Кристаллогидраттың массасы − m2, г

Бастапқы температура – t3,0С

Соңғы температура – t4,0С

Жүйенің жылу сыйымдылығы –C, Дж/г∙град.

Калориметрдегі бөлінген жылу мөлшері – Q2

Кристаллогидраттың еру жылуы − ∆Н2

Құрғақ сусыз тұздың гидраттану жылуы − ∆Нгидр

*2.2. Тұздың түзілу энтальпиясы*

5 г барий сульфаты түзілу үшін қажет болатын натрий сульфатының және BaCI2∙2H2O тұзының массасын есептейді. Барий хлоридін суда (150 мл) ерітіп, ерітіндіні калориметрге құяды. Натрий сульфатын есептелінген мөлшерден 5% артық алып, 150 мл суда ерітеді. Тәжірибенің басында BaCI2 және Na2SO4  ерітінділерінің температурасын өлшейді. Ерітіндінің реакция алдындағы орташа температурасын (t1) есептейді. Араластырғышты іске қосып, натрий сульфатының ерітіндісін калориметрге құяды, ең жоғарғы температураны (t2) өлшейді.

Ерітіндінің жылу сыйымдылығын 4,184 Дж/г∙град. және тығыздығын 1 г/см3, ал шынының жылу сыйымдылығын 0,79 Дж/г∙град. деп есептеп, жоғарыда келтірілген формулаларды пайдаланып, калориметрдегі бөлінген жылу мөлшерін есептейді (∆Hх).

Тәжірибе нәтижелерін жазу:

Барий хлоридінің массасы – m1

Натрий сульфатының массасы − m2

Бастапқы температура − t1

Соңғы температура – t2

Жүйенің жылу сыйымдылығы – C

Калориметрдегі бөлінген жылу мөлшері – Q

Барий сульфатының түзілу жылуы − ∆Hх

*2.3. Нейтралдану энтальпиясын анықтау*

Калориметрге концентрациясы 1 моль/л қышқылдан (HCl) 50 мл құяды. Басқа стаканға концентрациясы 1 моль/л сілтіден (NaOH) 50 мл құйып, калориметрдің жанына қояды. Екі ерітіндінің температурасы бірдей болғаннан кейін калориметрдегі қышқылдың температурасын (t1) өлшеп, араластыра отырып, сілті ерітіндісін құяды.

Нейтралдану энтальпиясын (кДж/моль) есептеп, тәжірибенің қателігін анықтаңыз (∆Н нейтр = − 57,22 кДж/моль).

**Есептер**

# Көміртек (ІІ) оксидінің жану реакциясы келесі теңдеу арқылы жүреді:

# СО + О2 = СО2 + 284,7 кДж

# 4,187 кДж жылу бөліну үшін қалыпты жағдайда өлшенген көміртек (ІІ) оксидінің жануға тиісті көлемін есептеңіздер.

**2.**CuCl2 қосылысы түзілген кезде 13,4 кДж жылу бөлінеді. CuCl2 қосылысының түзілу энтальпиясын анықтаңыздар.

**3.** Cu2S қосылысының түзілу энтальпиясы 48,57 кДж екенін ескеріп, 144 грамм Сu2S түзілгенде бөлінетін жылудың мөлшерін есептеңіздер.

**4.** РCl3 қосылысының түзілу энтальпиясы 317,8 кДж екенін ескеріп, 96 грамм РCl3 түзілгенде бөлінетін жылудың мөлшерін есептеңіздер.

**5.** РCl3 қосылысының түзілу реакциясы келесі теңдеу арқылы жүреді:

Р +1 Cl2 = РCl3 + 317,8 кДж

ал РCl5 қосылысының хлормен әректеттесу реакциясы келесі теңдеу арқылы жүреді:

РCl3 + Cl2 = РCl5 + 137,4 кДж

РCl5 қосылысының түзілу энтальпиясын есептеңіздер.

**6.**Ацетиленнің жану реакциясы келесі теңдеу бойынша жүреді:

С2Н2 + 2 О2 = 2СО2 + Н2О(г)

Реакцияның энтальпиясын және 1м3 С2Н2  жанғанда бөлінетін жылудың мөлшерін есептеңіздер. Реапкция қалыпты жағдайда жүргізілді.

1. Метанның жану реакциясы келесі теңдеу арқылы жүреді:

СН4 + 2О2 = СО2 + 2Н2О(г)

Реакцияның энтальпиясын және температура 170С, қысым 1,064∙105 Па-ға тең болғанда 1м3 метан жанған кезде бөлінетін жылудың мөлшерін есептеңіздер.

**8**. Кремний диоксидінің түзілу энтальпиясы 872,2 кДж. Төменде келтірілген реакция бойынша магний оксидінің түзілу энтальпиясын есептеңіздер:

SiO2 + 2Mg = 2MgO + Si + 350,7 кДж.

**9.**Келесі реакциялар үшін стандартты энтальпиялардың мәндерін есептеңіздер:

а) С2Н4 (г) + Н2О(сұйық) = СН3СН2ОН(сұйық)

ә) С2Н4 (г) + Н2О(г) = СН3СН2ОН(сұйық)

б) С2Н4 (г) + Н2О(г) = С2 Н6(г)

в) Сграфит + О2(г) = СО2(г)

г) Салмаз + О2(г) = СО2(г).

**10.** Температура жоғарылаған кезде келесі тепе-теңдік үшін ∆G мәні қалай өзгеретінін анықтаңыздар:

N2(г) + 3H2(г) = 2NH3(г)

∆Н0 және ∆S температураға байланысты өзгермейтінін ескеріп, температура 5000С-қа тең болған кездегі ∆G мәнін есептеңіздер.

**№3-зертханалық жұмыс**

**Химиялық реакциялардың жылдамдығы. Химиялық тепе теңдік.**

***Теориялық бөлім.*** Химиялық реакциялардың жылдамдығын білудің теориялық және практикалық маңызы зор. Теориялық маңызы − заттың құрылысы мен атомдардың арасындағы байланыстардың энергетикалық сипаттамасының заттардың реакцияласу қабілетіне әсерін анықтап, осыған орай үдерістің жүру механизмін ашып беруі. Практикалық маңызы − химия өнеркәсібінде өндірілетін заттардың мөлшерін арттырудың жолдарын күні бұрын біліп, оған қажетті қондырғыларды, аппаратураларды таңдап алуға мүмкіндік туғызуы.

Химиялық үдерістердің барысын уақытпен бағалап зерттейтін бөлімін ***химиялық кинетика*** деп атайды. Химиялық кинетика гомогенді және гетерогенді жүйелерде жүретін реакцияларды бөліп қарайды.

***Жүйе*** деп сыртқы ортадан бөлініп алынған, реакцияға қатысты заттар орналасқан дүниенің бөлігін айтады. Жүйенің 3 түрі бар: ашық, жабық және жекеленген. Ашық жүйедегі заттар мен энергия басқа жүйеге ауыса алады, ал жабық жүйелерде заттар ауыса алмайды, олар тек энергиямен алмаса алады. Жекеленген жүйеде зат та, энергия да ешбір басқа жүйелерге ауыса алмайды. Ашық жүйелерге лабораторияда стол үстінде стаканда жүргізіліп жатқан, өзінен газ бөле алатын реакциялық қоспалар жатады, ал осы үдерістерді жабық ампулада жүргізсе, ол жабық жүйеде жүретін реакцияға жатады. Егер ампуланы космос кеңістігінде ұстасақ, жүйені қоршаған, онымен энергия алмаса алатындай сыртқы орта жоқ болғангдықтан, жүйе жекеленген жүйеге айналады.

Химияда ашық және жабық жүйелердегі үдерістер кездеседі, бірақ реакцияның жүру заңдылықтарын айқындау үшін тек жабық жүйелер қарастырылады.

Жүйелер гомогенді және гетерогенді болып бөлінеді, бұлай бөлінуі олардың фазаларына байланысты. ***Фаза***деп химиялық құрамы және қасиеттері бірдей, жүйенің қалған бөлігінен бөліну беті арқылы шектелген бөлігін айтады.

Гомогенді жүйе бір ғана фазадан тұрады, мұндай жүйеде жүретін реакция оның бүкіл көлемінде өтеді.

***Гомогенді реакцияның жылдамдығы*** деп кесімді уақыт ішінде жүйенің кесімді көлемінде реакцияға қатысатын немесе түзілетін заттың мөлшерін айтады.

ʋгом= ∆n/V∆τ,

мұндағы: ʋгом – гомогенді реакцияның жылдамдығы, V-жүйенің кесімді көлемі: мл, л; ∆n − реакцияға қатысатын немесе түзілетін заттардың мөлшері, ∆τ- кесімді уақыт: секунда, минут, сағат.

***Гетерогенді рекцияның жылдамдығы***деп кесімді уақыт ішінде фазаның кесімді бетінде реакцияға қатысатын немесе түзілетін заттың мөлшерін айтады. Егер фаза бетінің ауданын S десек, гетерогенді реакция жылдамдығы былайша өрнектеледі:

ʋгет=∆n/S.∆τ

Екі теңдеудегі ∆ таңбасы берілген шаманың өзгеруін көрсетеді.

Заттың молінің көлемге қатынасы молярлық концентрация екенін ескеріп (n/v=с немесе ∆n/ v =∆С), гомогенді реакцияның жылдамдығының теңдеуін былай жазуға болады:

ʋгом =∆C/∆τ.

Химиялық реакциялардың жылдамдығына әрекеттесуші заттардың концентрациясы әсер етеді, бұл заңдылық әсер етуші массалар заңымен өрнектеледі.

***Әсер етуші массалар заңы:*** Тұрақты температурада химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияласушы затардың концентрациясының көбейтіндісіне тура пропорционал. Мысалы: А+B=C+D реакциясы үшін:

ʋ=k[A][B]

Мұнда [A], [B] – заттардың молярлық концентрациялары, k− жылдамдықтың константасы.

Егер реакцияға заттың бірнеше молекуласы түссе, олардың санын концентрациясының дәрежесі арқылы көрсетеді. Мысалы: мынадай реакция үшін: 2A+B=A2B жылдамдықтың өрнегі былай жазылады ʋ=k[A]2[B] .

Химиялық реакция жүрген кезде әрекеттесетін молекулалар санын ***реакцияның молекулалығы***деп атайды. Егер қарапайым актіге бір ғана молекула қатысса, реакцияны мономолекулалық деп атайды, сол сияқты екі молекула қатысса, реакция − бимолекулалық, ал үш молекула қатысатын реакциялар тримолекулалық деп аталады.

Реакция жылдамдығына температураның әсер етуін **Вант-Гофф ережесі** көрсетеді: температураны әрбір 100C- қа көтергенде реакцияның жылдамдығы 2−4 есе артады. Бұл ереже былай жазылады:

γ= ʋ t+10/ ʋt=kt+10/kt =2−4 Vt2/ Vt1= γt2-t1/10

Мұнда γ − жылдамдықтың температуралық коэффициенті, мәні 2 − 4 аралығында.

**Гомогенді реакция жылдамдығына әрекеттесуші заттар концентрациясының әсері**

***Натрий тиосульфатының күкірт қышқылымен әрекеттесуі***

4 стаканға концентрациясы 0,25 моль/л-ге тең күкірт қышқылынан 10 мл-ден құяды. Басқа 4 стаканға концентрациясы 0,2 моль/л-ге тең натрий тиосульфатын және су құяды (су мен тиосульфаттың көлемі кестеде көрсетілген).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Стаканның нөмірі | Натрий тиосульфаты, мл | Су, мл |
| 1  2  3  4 | 10  20  30  40 | 30  20  10  0 |

Ерітіндінің көлемін дәл өлшеп құйғаннан кейін күкірт қышқылы бар стаканға тиосульфаттың ерітіндісін құю (әрбір екі стаканның ерітінділерін қосады.) Секундомермен қанша уақыттан кейін ерітіндіде ақ тұнба түзіле бастағанын өлшейді. Тұнба түзілу себебі неде? Тәжірибенің нәтижесін кестеге жазыңыздар.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Күкірт қышқылының көлемі, мл | Тиосульфаттың көлемі, мл | Судың көлемі, мл | Жалпы көлемі, мл | Уақыт, секунда |
| 1  2  3  4 |  |  |  |  |  |

Тәжірибенің саны өзгерген сайын қай заттың концентрациясы өзгеріп отырады және неше есе? Алынған нәтижеден қандай тұжырым жасауға болады? Концентрация өзгергенде реакция жылдамдығы қалай өзгереді? ʋ=1/t eкенін ескере отырып, концентрация өзгергенде жылдамдық қалай өзгеретінін көрсететін график құрыңыздар.

***Реакция жылдамдығына температураның әсері***

Үш пробиркаға (№1, 2, 3) күкірт қышқылы ерітіндісінен 5 мл-ден құяды, ал басқа үш пробиркаға (№ 4, 5, 6) натрий тиосульфаты ерітіндісінен 5 мл-ден құяды. Барлық пробиркаларды су құйылған стақанға салып, 5-7 минуттан кейін судың температурасын өлшейді. Осыдан кейін 1-ші және 4-ші пробиркалардағы ерітінділерді қосып, ақ тұнба түзілгенше қанша уақыт өткенін жазады. Енді стақанды (қалған пробиркалармен) асбест тор қойылған электр пешіне қойып, температурасын 100С-қа көтереді, 5-7 минут өткен соң 2-ші және 5-ші стақандағы ерітінділерді араластырып, қанша уақытта ақ тұнба түзілгенін жазып қояды.

3-ші және 6-шы пробиркалармен жоғарыда айтылған тәжірибелерді 200С-қа көтеріп, жасайды. Алынған нәтижелерді кестеге жазады.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Температура,оС | Ерітінділерді араластырғаннан бастап, ақ тұнба түзілгенге дейін өткен уақыт, τ | Реакция жылдамдығы, ʋ |
|  |  |  |

Температураны 100C- қа көтерген сайын реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

***Қайтымды және қайтымсыз реакциялар***

***Теориялық бөлім.*** Барлық реакциялар қайтымды және қайтымсыз болып екі топқа бөлінеді. Қайтымсыз реакциялар тек бір бағытта жүреді. Мысалы:

2KClO3→2KCl +3O2

Реакция нәтижесінде түзілген калий хлориді мен оттек қайтадан бертолле тұзын түзе алмайды.

Қайтымды реакция деп берілген жағдайда тура және кері бағытта жүре алатын үдерістерді айтады. Мысалы:

Fe3O4+4H 2↔3Fe+4H2O

Темір қағы сутектің әсерінен тотықсызданып, бос күйіндегі темірге ауысады да, құрамындағы оттекпен сутек қосылып су түзеді. Ал түзілген темірге су буымен әсер етсе, қайтадан темір қағы мен сутек шығады.

Солдан оңға қарай жүретін реакцияны тура, ал оңнан солға қарай жүретін реакцияны кері реакция деп атайды.

Қайтымды реакцияларда тура және кері реакциялардың жылдамдықтары теңескен күйді *тепе-теңдік* деп атайды.

Химиялық тепе-теңдік кезінде қарама-қарсы бағыттағы реакциялар тоқтап қалмайды, тек олардың жылдамдығы теңесіп, жүйедегі заттардың мөлшері тұрақтанып, тепе-теңдік концентрациясына ие болады. Мұндай тепе-теңдікті жылжымалы немесе динамикалық тепе-теңдік дейді.

Химиялық тепе-теңдікті сан жағынан сипаттайтын басты шама *тепе-теңдік константасы* болып табылады. Мысалы, қайтымды реакцияны былай өрнектесек:

А+В=С+D,

берілген температурада тепе-теңдік күйде тұрған бұл жүйе үшін тура реакцияның жылдамдығы әсер етуші массалар заңы бойынша:

ʋ = k1 [A][B]

aл кері реакция жылдамдығы:

ʋ = k2 [C][D

өзара тең, сондықтан

k1 [A][B] =k2 [C][D]

бұл теңдеуден мынадай теңдеу шығады:

k1 / k2 = [C][D]/ [A][B]

Тура және кері реакциялардың қатынасы тұрақты шама, оны К деп белгілеп, тепе-теңдіктің константасы деп атайды.

K= k1 / k2 = [C][D]/ [A][B]

Бұл теңдеудегі концентрация мәндері тепе-теңдік кезіндегі концентрациялар болып есептелінеді. Кез-келген күрделі қайтымды реакцияны алып, оның жалпы теңдеуін былай өрнектесек:

aA+bB↔cC+dD

Оған сай тепе-теңдік константасы былай жазылады:

K = [C] c [D] d / [A] a [B] b

Тура және кері реакция жылдамдықтарының температуралық коэффициенттері әртүрлі болғандықтан, К температураға тәуелді.

Егер К≥1 болса, тепе-теңдік оңға ығысады, себебі [C] c[D] d ≥[A] a [B]b, ал егер K≤1 болса, бастапқы заттардың мөлшері онша азаймайды да, шығым төмен болады.

Сыртқы жағдай өзгермей тұра берсе, тепе-теңдік жағдайындағы жүйе ұзақ уақыт өзгермей тұра берер еді. Әдетте тепе-теңдікті өзгерте алатын факторлар концентрация, қысым және температура. Осылардың әсерінен тепе-теңдіктің бұзылуын тепе-теңдіктің ығысуы деп атайды.

Егер тепе-теңдік күйінде тұрған жүйеде тура реакцияға қатысатын реагенттердің концентрациясын арттырсақ, тепе-теңдік сол заттар өзара әрекеттесетін бағытта, яғни оңға қарай ауады. Керісінше, олардың мөлшерін азайтсақ, тепе-теңдік реакция өнімдерінің әрекеттесу бағытында, яғни солға қарай ығысады.

Тепе-теңдік жағдайындағы газдардың қысымын арттырғанда, ол газдардың *моль* саны азаятын бағытта, яғни қысымның кему бағытына ауады, ал қысым кемісе, тепе теңдік газдың моль санының арту, яғни қысымды жоғарылату бағытына қарай ығысады.

Температураны жоғарылатқанда, тепе-теңдік сол жылуды сіңіретін эндотермиялық реакция бағытына қарай ығысады; төмендеткенде, керісінше, жылу шығаратын экзотермиялық реакция бағытына ауады. Осы айтылған мәселелер Ле-Шетелье принципінде тұжырымдалған:

Химиялық тепе-теңдік күйдегі жүйе жағдайының (температура, концентрация, қысым) бірін өзгерту тепе-теңдікті өзгертуге қарсы әрекет жасайтын реакция бағытына қарай ығыстырады.

***3.3 Әрекеттесетін заттар концентрациясының химиялық тепе теңдіктің ығысуына әсері***

Бұл жұмысты орындау үшін мына реакцияны қарастырамыз:

FeCl3+3KSCN↔Fe(SCN) 3+3KCl

Бұл заттардың ішінде Fe(SCN)3 тұзының түсі қанық қызыл, ал FeCl3 тұзының ерітінділерін түсі − сары, KSCN және KCl ерітінділері − түссіз. Сондықтан темір роданидінің − Fe(SCN) 3 концентрациясы өзгерсе, оның түсінің қанықтығы да өзгереді. Осы өзгеріске қарап, әрекеттесетін заттардың концентрациясы өзгергенде химиялық тепе теңдік қай бағытқа ығысатынын айтуға болады.

Бір стакандағы 20 мл дистилденген суға қаныққан FeCl3 ерітіндісінен 1-2 тамшы және калий роданидінің (немесе аммоний роданидінің) қанық ерітіндісінен 1-2 тамшы қосады. Алынған ерітіндіні пробиркаға бөліп құяды. Бірінші пробиркаға концентрациясы 0,3M FeCl3 ерітіндісінен 1 мл, ал екінші пробиркаға 0,6M KSCN (немесе NH4SCN) ерітіндісінен 1 мл құяды, үшінші пробиркаға KCl кристалынан аз мөлшерде қосады, ал төртінші пробирканы салыстыру үшін алып қалады.

Алынған ерітінділердің түсінің өзгергенін ескеріп, оларды төртінші пробиркадағы ерітіндінің түсімен салыстырады және химиялық тепе-теңдік константасының формуласын қолданып, бірінші, екінші, үшінші пробиркалардағы ерітінділер түсінің қалай және неге өзгергенін түсіндіреді.

Байқалған өзгерістерді жазады. Қарастырылған реакция үшін тепе теңдік константасының формуласын жазады. Тепе-теңдік күйіндегі жүйеге FeCl3, KSCN және KCl қосқанда ерітінділердің түсінің қанықтығы қалай өзгереді және тепе-теңдік қай бағытта ығысты?

**Сұрақтар және есептер**

1. Көрсетілген реакциялардың екеуінде де қышқылға кальций карбонатының бірдей түйіршіктері салынады, бірақ қышқылдың біреуінде реакция жылдамдығы төмен болады. Қышқылдың концентрациясы екі реакция үшін бірдей. Реакция жылдамдығының екі түрлі болу себебін түсіндіріңіздер.

CaCO3 + HCl = CaCl2 + CO2 + H2O

CaCO3 + 2CH3COOH = Ca(CH3COO)2 + CO2 + H2O.

1. Егер әрекеттесуші заттардың концентрациялары бірдей болса, реакциялық жүйенің көлемі реакцияның жылдамдығына әсер ете ме?
2. Жылдамдық константасына қандай факторлар әсер етеді?
3. Келесі заттардың арасында жүретін реакциялардың жылдамдығын өрнектейтін формулаларды жазыңыздар:

а) азот және оттек; ә) сутек және оттек; б) азот диоксиді мен оттек; в) көміртек диоксиді және қыздырылған көмір.

1. Гомогенді жүйеде келесі схема бойынша **А + 2В = АВ2** жүретін реакция үшін реакция жылдамдығының теңдеуін жазыңыздар және келесі сұрақтарға жауап беріңіздер.

а) егер «А» затының концентрациясы екі есе артса, реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

ә) «В» затының концентрациясы екі есе артса, реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

1. Азот (ІІ) оксиді мен оттек әрекеттескенде азот диоксиді түзіледі:

2NO + O2 = 2NO2

Реакция жылдамдығы 1000 есе арту үшін қысымды неше есе арттыру қажет?

1. Температуралық коэффициент − γ=3,2. Температура 400-қа артқанда химиялық реакцияның жылдамдығының константасының неше есе артатынын анықтаңыздар.
2. Температура 1200С-қа тең болғанда реакция жылдамдығының константасы − 5,88∙10-4, ал температура − 1700С-қа тең болғанда, реакция жылдамдығының константасы − 6,7∙10-2. Реакцияның температуралық коэффициентін есептеңіздер.
3. Келесі жүйедегі H2(газ) + I2(газ) = 2HI(газ)  тепе-теңдік реакцияға қатысушы заттардың концентрациялары келесі мәндерге тең кезінде орнады: [H2] = 0,025 моль/л; [I2] = 0,005 моль/л; [HI] = 0,09 моль/л; Йод және сутектің бастапқы концентрацияларын анықтаңыздар.
4. Келесі жүйедегі 2NO2 = 2NO + O2  тепе-теңдік реакцияға қатысушы заттардың концентрациялары келесі мәндерге тең кезінде орнады: [NO2] = 0,006 моль/л; [NO] = 0,024 моль/л. Йод және сутектің бастапқы концентрацияларын анықтаңыздар. NO2 қосылысының бастапқы концентрациясын және реакция тепе-теңдігінің константасын анықтаңыздар.
5. Келесі реакция үшін H2(газ) +Br2(газ) = 2HBr(газ) белгілі температурада −

К = 1. Әрекеттесуші заттардың бастапқы мөлшерлері − [H2] = 3 моль, [Br2] = 2 моль. Реакциялық қоспаның тепе-теңдік кезіндегі құрамын анықтаңыздар (%).

1. Келесі тепе-теңдіктерді қарастырыңыздар және төмендегі сұрақтарға жауап беріңіздер.

2СО(газ) + O2(газ) =2СО2(газ)  ∆Н0 = -566 кДж

N2(газ) **+** O2(газ) = 2NO(газ)   ∆Н0 = 180 кДж

а) осы тепе-теңдіктер температура төмендегенде қандай бағытта ығысады?

# ә) осы тепе-теңдіктер қысым жоғарылағанда қандай бағытта ығысады?

1. **А+В = С+D** реакциясының тепе-теңдік константасы 1-ге тең. «А» затының бастапқы концентрациясы − [А]0 = 0,02 моль/л. «В» затының бастапқы концентрациясы келесі мәндерге [В]0 =0,02; 0,1; 0,2 моль/л ие болғанда, «А» затының неше пайызы өзгеріске ұшырайтынын анықтаңыздар.

# Тура және кері реакциялардың жылдамдықтарының тең екенін ескере отырып, келесі гомогенді жүйелер үшін тепе-теңдік константаларының өрнектерін жазыңыздар:

# а) 2Н2 +О2 = 2Н2О

ә) 2SO2 + O2 = 2SO3

б) 2NO2 = 2NO +O2.

# Тура және кері реакциялардың жылдамдықтарының тең екенін ескере отырып, келесі гетерогенді жүйелер үшін тепе-теңдік константаларының өрнектерін жазыңыздар:

# а) С +СО2 = 2СО;

ә) 3Ғе +4Н2O = Ғе3O4 + 4Н2;

в) С + 2Н2 = СН4.

**№4-зертханалық жұмыс**

**Ерітінділер. Концентрацияны өрнектеу тәсілдері. Ерітінділерді дайындау.**

***Теориялық бөлім.***Ерітінділердегі еріген заттың мөлшері сан жағынан концентраия арқылы анықталады. **Концентрация** дегеніміз − ерітіндінің белгілі массасындағы немесе көлеміндегі еріген заттың мөлшері.

Ерітіндінің концентрациясын пайыздық *(масcалық), молярлық, нормальдық* деп немесе титр арқылы белгілейді.

Пайыздық концентрация − 100 г ерітіндідегі еріген заттың граммен алынған массасымен өрнектеледі.. Мысалы, ас тұзының 10%-дық ерітіндісі дегеніміз − ерітіндінің 100 грамында 10 грамм ас тұзы ерігенін немесе бұл ерітіндінің 100 грамында 10 грамм ас тұзына (100-10) =90 грамм су келетінін көрсетеді.

Сонымен, ерітіндінің пайыздық концентрациясын табу үшін 100 грамм ерітіндіде неше грамм еріген зат бар екенін есептеу қажет.

Ерітіндінің пайыздық концентрациясын табу үшін пропорция құрады немесе мына формуланы пайдаланады.

ω 100%

Мұнда ω − ерітіндінің пайыздық концентрациясы; m (еріген зат) – ерітінді құрамындағы еріген заттың граммен алынған массасы; m (ерітінді) – ерітіндінің граммен алынған массасы.

Ерітіндінің массасы оның көлемі (V, мл) мен тығыздығының (ρ, г/мл) көбейтіндісіне тең болғандықтан, ерітіндінің пайыздық концентрациясын келесі формула бойынша табуға болады:

ω = 100%

*Мольдік үлес* (N ) дегеніміз − еріген заттың моль санының еріген зат және еріткіштің моль санымен қосындысына қатынасы:

N =  /

***Молярлық (мольдік) концентрация.***Молярлық концентрация 1 литр ерітіндідегі еріген заттың моль санымен аңықталады.

Егер 1 литр ерітіндіде еріген заттың 1 молі болса, ерітіндіні бір молярлы ерітінді дейді. Мысалы, ас тұзының бір молярлы ерітіндісін дайындау үшін оның бір молін, яғни 58,5 грамын (М=23+35,5=58,5 г/моль) өлшеп алып, 1 литрлік өлшеуіш колбаға салып ерітеміз де, ерітіндінің көлемін су құю арқылы бір литрлік деңгейге (колбаның мойынындағы таңбаға) дейін жеткіземіз. Децимолярлы ерітінді дайындау үшін ас тұзының 0,1 молін алып, ерітіндінің көлемін бір литрге жеткіземіз.

Ерітіндінің мольдік концентрациясын См деп немесе М әріпімен белгілейді. Мысалы, 1 молярлы ерітінді − 1М, екі молярлы ерітінді − 2М децимолярлы ерітінді − 0,1М, сантимолярлы ертіндіні − 0,01М, миллимолярлы ерітіндіні − 0,001М деп белгілейді.

Ерітіндінің молярлық концентрациясын келесі формула бойынша есептейді:

, моль/л

Бұл формуладағы См− молярлық концентрация (моль/л); m − еріген заттың граммен алынған массасы; М−еріген заттың молярлық массасы; V− ерітіндінің литрмен алынған көлемі.

*Нормальдық (эквиваленттік) концентрация.* Ерітіндінің нормальдық концентрациясын 1 литр ерітіндідегі еріген заттың эквиваленттерінің санымен анықтайды. 1 литр ерітіндіде 1 эквивалент еріген болса − 1 нормальды, 2 эквиваленттік масса еріген болса − екі нормальды деп атайды.

*Нормальдық концентрация* көп жағдайда **н** әрпімен белгіленеді. Мысалы, бір нормальды ерітінді − 1н, екі нормальды ерітінді − 2н, децинормальды ерітінді − 0,1н деп белгіленеді.

Ерітінділер дайындағанда қышқылдардың, негіздердің және тұздардың эквиваленттік массасын келесі әдістермен есептейді.

Қышқылдардың эквиваленттік массасын есептеу үшін қышқылдың молярлық массасын сутек атомдарының санына бөлу керек, мысалы:

М(ЭH3PO4) = 98 г/моль/3 = 32,66 г/моль.

Негіздердің эквиваленттік массасын есептеу үшін олардың молярлық массасын гидроксилдер санына бөлу керек, мысалы:

М(Э Ca(OH)2)=74 г/моль/2=37 г/моль.

Тұздардың эквиваленттік массасын есептеу үшін, олардың молярлық массасын металл атомдарының саны мен валенттілігін көбейткеннен шыққан санға бөлу қажет, мысалы:

М(ЭАl2(SO4)3) = 342 г/моль /2.3 = 342 г/моль/6 = 57г/моль.

Мысалы, күкірт қышқылының 1 нормальды ерітіндісін дайындау үшін оның бір эквиваленттік массасын М(ЭH2SO4 )=98 г/моль/2 = 49 г/моль, яғни осы қышқылдың 49 грамы бар ерітінді көлемін 1 литрлік колбаға құйып, ерітіндінің деңгейін су қосу арқылы бір литрді көрсететін таңбаға дейін жеткізеді (ескерту: концентрленген күкірт қышқылынан ерітінділер дайындаған кезде өте сақ болу қажет, міндетті түрде суды қышқылға емес, қышқылды суға құю қажет!). Ерітіндінің нолмальдық концентрациясын мына формула бойынша есептейді:

CH=m / М(Э) .V,

мұндағы СH − ерітіндінің нормальдық концентрациясы; m − еріген заттың граммен алынған массасы; М(Э) − еріген заттың эквиваленттік массасы; V − ерітіндінің литрмен алынған көлемі.

Лабораторияда ерітіндінің концентрациясын ***титр*** арқылы белгілеу жиі қолданылады. Ерітіндінің 1 миллилитріндегі еріген заттың граммен алынған мөлшерін **титр** дейді. Титрді мына формула арқылы есептейді:

Т= СH . М(Э)/1000

Т − титр; С − нормальдық концентрация; М(Э) − еріген заттың эквиваленттік массасы.

Мысалы, 0,1 нормальды фосфор қышқылының титрін есептейік:

ТH3PO4 = 0,1 .32,66 /1000 = 0,003266 г/мл.

***4.1.Сұйықтықтардың тығыздығын анықтау***

Сұйықтықтардың тығыздығы **ареометр** көмегімен (жуықтай) анықталады. Ол үшін сұйықтықты шыны цилиндрге құйып, оған цилиндр қабырғасына тигізбей, ареометрді біртіндеп батырады (тастап жіберуге болмайды).

Зат құрамында қоспа болса, оның тығыздығы да таза заттан басқаша болады. Ареометр сұйықтық бетінде қалқымауы немесе батып кетпеуі керек. Сұйықтықтың деңгейі ареометр шкаласына сәйкес келуі керек. Егер сынауға өте ауыр, немесе өте жеңіл ареометр алынса, оны шығарып, сумен шайып, сүртеді, содан кейін ареометрлер қорабындағы өз орнына салып, одан жеңілін немесе ауырын алады. Сұйықтық бетінің деңгейіне сәйкес ареометр шкаласының көрсеткіші осы сұйықтықтың тығыздығына сәйкес келеді. Тығыздықты анықтағаннан кейін ареометрді жақсылап жуып, сүртіп, орнына салады.

Оқытушы берген қышқыл және негіз ерітінділерінің тығыздығын анықтап, анықтамалардан олардың массалық үлесінің пайызбен көрсетілген мәнін алыңыздар.

# ЕСЕПТЕР

1. 1 литр суда 20 грамм фосфор ангидриді ерітілген. Түзілген ерітіндідегі фосфор қышқылының массалық үлесін анықтаңыздар.
2. Азот қышқылының ерітіндісінің массалық үлесі 65%−ды құрайды. Ерітінді тығыздығы − ρ=1,4 г/см3, көлемі − 1 литр. Азот қышқылының 30%-дық ерітіндісін алу үшін осы ерітіндіге неше мл су қосу қажет екенін есептеңіздер.
3. Сулы ерітіндінің құрамында 10% сусыз сода ерітілген. Na2CO3∙10H2O формуласына сәйкес кристалдық содаға есептегенде осы ерітіндідегі еріген заттың массалық үлесі (%) қандай болатынын анықтаңыздар.
4. Массалық үлесі 44%, тығыздығы 1,34 г/мл күкірт қышқылы берілген. Күкірт қышқылының эквиваленттік концентрациясы 2,5 моль/л, көлемі 500 мл ерітінді дайындау үшін берілген ерітіндінің қандай көлемін алу керек екенін есептеңіздер.
5. Массалық үлесі 60%, тығыздығы 1,37 г/мл азот қышқылы берілген. Азот қышқылының эквиваленттік концентрациясы 1,5 моль/л, көлемі 300 мл ерітінді дайындау үшін берілген ерітіндінің қандай көлемін алу керек екенін есептеңіздер.
6. Массалық үлесі 24%, тығыздығы 1,12 г/мл тұз қышқылы берілген. Тұз қышқылының молярлық концентрациясы 0,5 моль/л, көлемі 250 мл ерітінді дайындау үшін берілген ерітіндінің қандай көлемін алу керек екенін есептеңіздер.
7. Массалық үлесі 28%, тығыздығы 1,0388 г/мл сірке қышқылы берілген. Сірке қышқылының молярлық концентрациясы 1,5 моль/л, көлемі 200 мл ерітінді дайындау үшін берілген ерітіндінің қандай көлемін алу керек екенін есептеңіздер.
8. Натрий хлоридінің 25%-дық ерітіндісінің 300 мл-ін дайындау үшін алынатын тұздың массасын және қосылатын судың көлемін есептеңіздер.
9. 2 молярлы калий гидроксидінің 250 мл-ін дайындау үшін алынатын гидроксидтің массасын есептеңіздер.
10. Эквиваленттік концентрациясы 3,5 моль/л-ге тең ВаCI2 (3,5 н ВаCI2) ерітіндісінің 200 мл-ін дайындау үшін алынатын барий хлоридінің массасын есептеңіздер.

**№5-зертханалық жұмыс**

**Электролиттік диссоциация. Күшті және әлсіз электролиттер**

*Теориялық бөлім..* Электролиттер күшті және әлсіз болып, екі топқа бөлінеді.

***Күшті электролиттер:***

а) тұздар: NaCl, KCl, Na2SO4 тағы басқа барлық дерлік тұздар;

ә) негізгі минералдық қышқылдар, мысалы, H2SO4 , HNO3 , HCl, HBr, HI;

б) сілтілік және сілтілік-жер металдар негіздері: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, Ba(OH)2.

***Әлсіз электролиттер:***

а) барлық дерлік органикалық қышқылдар;

ә) кейбір минералдық қышқылдар, мысалы H2CO3, H2S, HNO2, H2 SiO3,

H3BO3, HClO;

б) көпшілік металдар негіздері (сілтілік және сілтілік-жер металдар негіздерінен басқа) және NH4OH;

г) су.

Күшті электролиттер суда ерігенде иондарға түгелдей диссоциацияланады, ал әлсіз электролиттер – аз диссоциацияланады. Диссоциация үдерісі қайтымды, оған әрекеттесуші массалар заңын қолдануға болады. Мысалы, әлсіз электролит – сірке қыщқылы диссоциацияланғанда:

CH3COOH↔CH3COO- + H+,

K= [CH3COO-] [H+ ] / [ CH3COOH]

К − диссоциациялану константасы, ол электролиттің иондарға диссоциациялану қабілетін сипаттайды. Диссоциациялану константасы электролит концентрациясына тәуелді емес, сондықтан диссоциациялану дәрежесіне қарағанда оның жалпы сипаттамасы бола алады. Диссоциациялану константасының мәні электролит табиғатына, еріткішке (әртүрлі диэлектрлік тұрақтылар) және температураға тәуелді. Тәжірибе көрсеткендей, екі және көп негізді қышқылдар сатылап диссоциацияланады, мысалы H2CO3 қышқылының диссоциациясын мынадай теңдеумен өрнектеуге болады:

1-сатысы: H2CO3↔ H+ + HCO3-

2-сатысы: HCO3-↔ H+ + CO32-

Әрекеттесуші массалар заңын қолдана отырып, әрбір саты үшін К табамыз (сандық мәндері 25oС үшін) және K1 > K2, яғни алдыңғы диссоциация келесісінен қарқындылау жүреді. Сондықтан мұндай қышқыл ерітінділерінде елеулі мөлшерде тек диссоцацияланудың бірінші сатысындағы иондар болады.

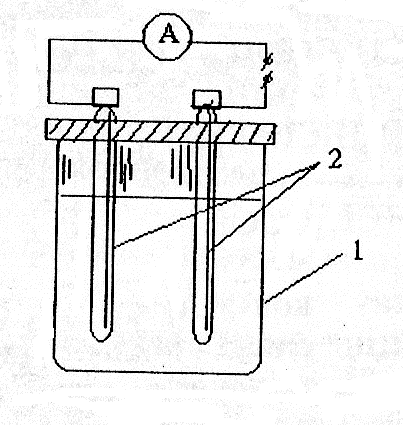
***Реакциялардың иондық теңдеулері***

Электролиттік диссоциация теориясы бойынша электролиттердің су ерітіндісіндегі барлық реакциялар иондар арасындағы реакциялар болып келеді және иондық теңдеулер түрінде өрнектеледі. Оларды құрғанда аз диссоциацияланған, аз еріген (тұнба түсетін), газ күйіндегі заттар молекула түрінде өрнектеледі. Формула жанындағы мына (↓) таңба − бұл зат реакция шеңберінен тұнбаға түседі, ал (↑) − газ күйінде ұшады дегенді көрсетеді. Түгелдей диссоциацияланған күшті еритін электролиттер иондар күйінде жазылады. Теңдеудің екі жағындағы қосынды электролиттің зарядтары тең болуы шарт.

***5.1. Кейбір электролиттердің ерітінділерінің электр өткізгіштігін салыстыру***

Ерітінділердің электр өткізгіштігін зерттеу үшін арнайы қондырғы – электролизерді қолданады (8**-**сурет). Көлемі 50 мл стаканға (1) сәйкес ерітінді құйып, оған көмір электродтарын (2) салып, айнымалы токқа қосады. Басқа 4 стаканға 10 мл-ден 0,1 н сірке, тұз қышқылы және аммиак, күйдіргіш натр ерітінділерін құяды. Электр өткізгіштерін сынап, амперметрдің көрсетуін жазады, электродтарды біркелкі тереңдікке батыра отырып, электролиттерді күшінің өсуіне қарай орналастырады.

Әрбір сынақ алдында электродтарды жақсылап жуып, дистилденген сумен шайып отыру қажет.

****

8**-**сурет. Электролизер.

Сыналған электролиттердің электр өткізгіштігі неге әр түрлі?

Осы электролиттердің диссоциациялану теңдеулерін жазып, оларға әрекеттесуші массалар заңын қолданады. Әлсіз электролиттердің диссоциациялану константаларының мәндерін анықтамалар бойынша анықтап, жұмыс дәптерге жазады.

***5.2. Диссоциациялану дәрежесіне сұйылтудың әсері***

Стаканға концентрленген сірке қышқылының 10 мл-ін құяды. Бюретканы дистилденген сумен толтырып, ыдыс үстіне қойып, штативке бекітеді. Прибордың көмегімен қышқылдың электр өткізгіштігін сынайды бюреткадан 2 мл су қосып, шыны таяқшамен араластырып, қайтадан электр өткізгіштігін сынап, амперметрдің көрсетуін жазады. Осындай 4-5 көрсеткіш жазып алады (әр жағдайда 2 мл су қосып отырады). Жиналған мәліметтерге сүйене отырып, ордината осіне ток күшін, абцисса осіне су көлемін белгілеп, ток күшінің қосылған су мөлшеріне тәуелділігін көрсететін қисығын сызады.

Теңдеулерді пайдалана отырып, сутек иондарының концентрациясымен 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 н сірке қышқылы ерітіндісінің диссоциациялану дәрежесін есептейді. Диссоциациялану дәрежесінің сұйылтуға тәуелділігі қандай сипатқа ие?

***5.3. Әлсіз электролиттердің диссоциациялану дәрежесіне аттас ионның әсері***

Конус тәрізді екі пробиркаға 2-3 мл сұйытылған сірке қышқылын құйып, бір тамшыдан метилоранж ерітіндісі индикаторын қосады. Бір пробирканы салыстыру үшін қалдырып, ал екіншісіне микрошпательмен натрий ацетатының біраз кристалдарын салып, жақсылап араластырады. Екі пробиркадағы ерітінділер түсін салыстырып, сірке қышқылының диссоциациялану константасының өрнегін пайдаланып, оны түсіндіреді. Тепе-теңдікті аз диссоциацияланатын молекула түзілетін жағына қарай ығыстыру үшін әлсіз қышқыл ерітіндісіне қандай зат қосу қажет?

2-3 мл аммиак ерітіндісін құйған 2 пробирка алып, бір тамшыдан фенолфталейн қосады. Бір пробиркаға микрошпательмен аммоний хлоридінің біраз кристалдарын салып, жақсылап араластырады. Тұз қосқандағы ерітінді түсінің өзгеруін түсіндіреді. Тепе-теңдікті аз диссоциацияланатын молекула түзілетін жағына қарай ығыстыру үшін әлсіз негіз ерітіндісіне қандай зат қосу қажет?

***5.4. Сутек және гидроксил –иондарының концентрациясының өзгеруі***

Екі пробиркаға 2 н тұз қышқылы ерітіндісінен 1 мл-ден құйып, оларға мырыш түйірін тастайды. Сутектің бөлінуі біркелкі бола бастағанда, бір пробиркаға 1 мл натрий ацетатының қаныққан ерітіндісін қосып, ал екіншісіне − 1 мл су қосады (екі пробиркада көлем бірдей болу үшін). Бірінші пробиркада реакция жылдамдығының азаюын түсіндіреді. Сутек иондарының концентрациясын азайту үшін қандай заттар қосуға болады?

***5.5. Иондық реакциялар***

Бір пробиркаға 2 мл CH3COONa ерітіндісін, екіншісіне − дәл осындай аммоний хлориді ерітіндісін құю керек. Біріншісіне 2-3 мл сілті ерітіндісін қосады. Екеуін де иіскеп сынау керек (қалай?). Молекулалық және иондық түрде реакция теңдеулерін жазады.

2 пробиркаға 3 мл-ден ерітінді алады: біреуіне мыс сульфатынан, екіншісіне − никель сульфатынан. Осыдан кейін әрқайсысына тартпа астында тұрған жаңа дайындалған күкіртсутек суынан 2-3 мл қосады. Молекулалық және иондық реакциялар теңдеулерін жазады.

**ЕСЕПТЕР МЕН ЖАТТЫҒУЛАР**

**1**.Келесі әлсіз электролиттердің сатылап диссоциацияланатынын көрсетіп, теңдеулерін жазыңыздар.

а) күкіртсутек қышқылы; ә) бор қышқылы (Н3ВО3);б) темір (ІІІ) гидроксиді; в) никель (ІІ) гидроксиді.

**2**.Күкіртті қышқылдың диссоциациясының 1-ші сатысында диссоциациялану дәрежесі 20%-ға тең екенін ескеріп, осы қышқылдың 0,05 молярлы ерітіндісіндегі сутек иондарының концентрациясын (моль/л) есептеңіздер.

**3.**Аммоний гидроксидінің 0,02 молярлы ерітіндісінің электролиттік диссоциациясының дәрежесін есептеңіздер. t=250С, Кдисс.(NН4ОН) = 1,8∙10-5.

**4.**Селенді қышқылдың (Н2SеО3) диссоциациялану константасы − Кдисс.(1)=3,5∙10-3, осы қышқылдың концентрациясы 0,001 моль/л-ге тең болған кездегі диссоциациялану дәрежесін есептеңіздер.

**5.** Құмырсқа қышқылының 0,2 н ерітіндісінің диссоциациялану дәрежесі − 0,03. Қышқылдың диссоциациялану константасын және рК мәнін анықтаңыздар.

**6.** 0,3 н НСІО қышқылының диссоциациялану дәрежесін анықтаңыздар.

**7.** Калий гидроксидінің 4,2 грамы 500 грамм суда ерітілген. Осы ерітіндінің қату температурасы «минус» 0,5190С-қа тең. Ерітіндінің изотондық коэффициентін есептеңіздер.

**8.** Күкіртті қышқылдың (Н2SО3) диссоциациялану константасы − Кдисс.(1)=1,6∙10-2. Осы қышқылдың 0,02 М ерітіндісіндегі сутек иондарының концентрациясын есептеңіздер. Қышқылдың екінші сатыдағы диссоциациялану константасын ескермейміз.

**9.** 400 грамм суда 1,06 грамм натрий карбонаты ерітілген. Осы ерітіндінің қату температурасы − «минус» 0,130С. Тұздың диссоциациялану дәрежесін есептеңіздер.

**10.** Судың бірдей мөлшерінде бірінші жағдайда 0,5 моль қант, ал екінші жағдайда – 0,2 моль кальций хлориді ерітілген. Екі ерітіндінің қату температуралары бірдей. Кальций хлоридінің диссоциациялану дәрежесін анықтаңыздар.

**11.** Келесі реакциялардың молекулалық және молекулалық-иондық реакцияларын құрыңыздар және осы реакциялардың аяғына дейін жүру себептерін түсіндіріңіздер

а) CuNO3 + Na2S → г) MnCI2 + KOH →

ә) Al2 (SO4)3 + Ba(NO3)2 → д) Na2SO3 + HCI →

б) K2CO3 + HNO3 → е) K3PO4 + AgNO3 →

в) H3PO4 + NaOH → ж) Na2S + H2SO4 →

**12.** Келесі молекулалық-иондық теңдеулердің негізінде молекулалық теңдеулер құрыңыздар

а) Н+ + ОН- → Н2О в) Mn2+ + OH- → Mn(OH)2↓

ә) 2Н+ + → СО2↑ + Н2О г) Na2SO3 + HCI →

б) Ва2+ + → Ва↓ д) Сd2+ + S2- → СdS

**13.** Ерітіндінің сутектік көрсеткіші − рН=7,6∙10-3, осы ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясын есептеңіздер.

**14.** Берілген ерітінділердегі сутек иондарының концентрациясы, моль/л:

1∙10-7, 1∙10-3, 1∙10-8. Осы ерітінділердің сутектік көрсеткішін (рН) есептеңіздер.

**15.** Ерітіндідегі гидроксил (ОН- ) иондарының концентрациясы, моль/л:

2,6∙10-5, 5,1∙10-2, 8,3∙10-9. Осы ерітінділердің сутектік көрсеткішін (рН) есептеңіздер.

**№6-шы зертханалық жұмыс**

**Буферлі ерітінділер және олардың қасиеттері. Буферлі ерітінділердің рН және буферлік сыйымдылығын анықтау.**

***Теориялық бөлім.*** Буферлі ерітінділер − бұл қышқыл немесе сілтінің аз мөлшерін қосқанда немесе сұйылту кезінде рН мәндерін өзгертпейтін ерітінділер. Буферлі ерітінділердің құрамында әлсіз қышқыл және оның тұзы немесе әлсіз негіз және оның тұзы болады, мысалы:

CH3COOH+CH3COONa − ацетатты буферлі ерітінді;

NH 4OH+NH 4Cl − аммиакты буферлі ерітінді.

Ацетатты буферлі ерітіндіні мысал ретінде қарастырып, әлсіз қышқыл және оның тұзынан құралған буферлі ерітіндінің рН-ын есептеу формуласын шығарайық:

CH3COOH↔CH3COO-+H+ реакциясы үшін:

K*д*=

Осыдан сутек иондарының концентрациясын табайық:

[H+ ]=K*д* ∙

Теңдеудің екі жағын логарифмдесек:

lg[H+] = lgK*д* + lg,

Таңбаларды керілерге ауыстырсақ:

−lg[H+] = − lgK*д* –lg ,

pH = pK CH3COOH − ∙

Жалпы түрде, әлсіз қышқыл және оның тұзынан құрылған буферлі ерітінді үшін:

pH = pK HAn − lg

Бұл жерде рК теріс таңбамен алынған әлсіз қышқылдың диссоциациялану константаның ондық логарифмі.Теңдеу *Гендерсон-Гассельбах теңдеуі* деп аталады.

Әлсіз негіз және оның тұзынан құрылған буферлі ерітінді үшін:

NH 4OH ↔ NH 4+ + OH-

Әлсіз негіздің диссоциациялану константасы келесі теңдеу арқылы өрнектеледі:

K =

Диссоциациялану константасының теңдеуінен гидроксил иондарының концентрациясын анықтайық:

[OH-]= K*д* 

Теңдеудің екі жағын логарифмдесек және таңбаларын керілерге ауыстырсақ, онда

−lg [OH-]= −lg K*д* − lg;

pOH=pKNH4OH −lg;

Жалпы түрде, pH+pOH=14 екенін ескерсек:

pH =14 − pKKtOH + lg.

Сонымен, қорыта келгенде буферлі ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясы тек қана әлсіз қышқыл немесе әлсіз негіздің электролиттік диссоциациялану константасы мен концентрациясына, сонымен қатар тұздың концентрациясына тәуелді. Әлсіз қышқыл және оның тұзынан құрылған буферлі ерітінділерде неғұрлым тұздың концентрациясы жоғары болған сайын, соғұрлым сутек иондарының концентрациясы азаяды. Әлсіз негіз және оның тұзынан құрылған буферлі ерітінділерде тұздың концентрациясы артқан сайын ОН- иондарының концентрациясы азая түседі.

Буферлі ерітіндіге оның рН-ын бірқалыпта ұстап қышқыл немесе сілтіні қосу, белгілі бір шамаға дейін ғана мүмкін және бұл шама буферлік сыйымдылық деп аталатын шамамен шектеледі.

***Буферлік сыйымдылық*** − 1л буферлі жүйенің сутектік көрсеткішін (рН) бір бірлікке өзгертуге қажетті қышқыл немесе сілтінің миллиграмм- эквивалент мөлшері. Буферлі сыйымдылық келесі формула бойынша анықталады.

B=

C − қышқылдың немесе сілтінің мөлшері.

Құраушы компоненттердің концентрациясы неғұрлым жоғары болса, соғұрлым буферлік сыйымдылық жоғары болады және осы компоненттердің қатынасы 1-ге жақындаса, буферлік сыйымдылық жоғарылайды:

≈1 немесе ≈1

***Қышқылдық негіздік тепе теңдік және адам организміндегі негізгі буферлі жүйелер***

Адам организмінде жүретін физиологиялық және биохимиялық үдерістерді үйлестіретін және ішкі ортадағы тұрақтылықты (температура, қан қысымы, рН-тың оптималды мәндері, т.б.) қамтамасыз ететін механизмдер бар. Осы үйлестіру үдерісі Кеннонның ұсынуы бойынша гомеостазис деп аталған (“гомео” деген сөз тұрақтылықты білдіреді). Гомеостазис биологиялық активті заттар арқылы (ферменттер, гормондар) жүйке реттеуші механизмдердің қатынасында іске асырылады және организмдегі қанда, ұлпа сұйықтықтарында, лимфада жүретін үдерістер *гуморальды реттеу* деп аталады. Гуморальды және жүйке компоненттері бір бірімен тығыз байланысқан және бірыңғай нейро гуморальды комплексті түзеді.

Қанның және ұлпа сұйықтықтардың рН-ын тұрақты деңгейде ұстап тұру қандағы буферлі жүйелер арқылы іске асырылады. Олардың ішінде келесілер негізгілер болып табылады:

1. *Гидрокарбонатты буферлі жүйе,* әлсіз көмірқышқыл молекулалар мен оның диссоциациялану нәтижесінде түзілетін гидрокарбонат иондары арасындағы тепе теңдікпен сипатталады:

HCO3- + H+ ↔ HCO-3

HCO3- + H2O ↔ H2CO3 + OH-

Адам организміне тағаммен түсетін көмірсулар, белоктар, майлар тотыққанда көмір қышқыл газы бөлінеді, ол сумен әрекеттескенде көмір қышқылы түзіледі. Бұл үдеріске карбоангидраза ферментінің әсері болғанда жылдам жүреді.

1. ***Фосфатты буферлі жүйе***гидрофосфат және дигидрофосфат иондарының арасындағы тепе теңдікке негізделген*:*

HPO42-+H+ ↔ H2PO-4

HPO42-+H+ ↔ H2PO -4+OH-

*3.****Оксигемоглобин-гемоглобин буферлі жүйесі*** қанның буферлік сыйымдылығының 75%-ын құрайды. Бұл буферлі жүйе Hb- гемоглобин иондары мен өте әлсіз қышқыл болып табылатын HHb-гемоглобин арасындағы, сондай ақ оксигемоглобин иондары HbO2 және гемоглобинмен салыстырғанда күштілеу оксигемоглобиннің арасындағы тепе-теңдіктерге негізделген (KHHb=6,3∙10-9, pKHHb=8,2, KHHbO2=1,12∙10-7, pKHHbO2=6,95):

Hb-+H+↔HHb

Hb-+H2O↔HHb+OH-

HbO2+H+↔HHbO2

HbO2-+H2O↔HHbO2+OH-

Егер организмдегі тепе теңдік бұзылып, қышқылдық артып кетсе, бұл құбылыс *ацидоз* деп, ал сілтілік артса, *алкалоз* деп аталады. Ацидоз немесе алкалоздың пайда болуы организмге қышқылдылығы немесе сілтілігі жоғары, артық мөлшерлерде қосылыстардың түсуімен тікелей айланысты (тамақ, су арқылы, дәрі дәрмектер, ауаның ластану арқылы) немесе тыныс алу мен қан айналу функцияларының, қалыпты зат алмасуының бұзылуына байланысты, организмнің әр түрлі патологиялық күйлері кезінде аномальды генерацияның немесе организмнен осындай заттарды шығару нәтижесінде байқалуы мүмкін. Қазіргі замандағы клиникалық практикада *қышқылдық- негіздік тепе теңдікті (ҚНТ)* қанда Аструп микроәдісімен зерттеу арқылы анықтайды және **ВЕ** өлшем бірлігімен сипаттайды (ВЕ- би-эксцесс (латынша) сілтілік артуы). Егер ҚНТ қалыпты жағдайда болса ВЕ=0±3, егер ВЕ =0±(3-5) болса, организмнің жағдайы стресс қалыпты, ВЕ=±(6-9) нашар, ВЕ=±(10-14) − өте нашар деп саналады, ал ВЕ ˃14 болса, критикалық және өлім қаупі туады.

Қышқылдық-негіздік тепе-теңдікті ретке келтіру үшін *ацидоз* кезінде 4%-дық натрий гидрокарбонаты ерітіндісін қолданады. Оның қажетті көлемін (мл-мен) келесі формула бойынша есептейді:

V=0,5.m.В.Е,

мұнда, m −ауру адамның массасы, кг.

Егер ацидоз құбылысы жүрек тоқтағанның нәтижесінде пайда болса, натрий гидрокарбонатының көлемін мынадай формуламен есептейді:

V=m.z,

мұнда z − жүректің тоқтап қалған уақыты, мин.

ҚНТ *алкалоз* нәтижесінде бұзылса, уақытша шара ретінде 5%-дық аскорбин қышқылы ерітіндісінің 5-15 мл-ге дейін құяды. Бірақ ҚНТ коррекциясы алкалоз кезінде өте күрделі, сондықтан көптеген жағдайларды ескеріп, басқа да шаралар қолану қажет.

***6.1. Буферлі ерітінділерді дайындау***

Диаметрі бірдей 6 пробиркаға 0,1н сірке қышқылы және 0,1 н натрий ацетаты ерітінділерінен кестеде көрсетілгендей мөлшерде құйыңыздар.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ерітінділер, мл | № пробиркалар | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0,1н сірке қышқылы, мл | 4,5 | 4 | 2,5 | 1,5 | 1 | 0,5 |
| 0,1 н натрий ацетаты, мл | 0,5 | 1 | 2,5 | 3,5 | 4 | 4,5 |
| Есептелген рН мәні | 3,7 | 4,0 | 4,6 | 5,0 | 5,2 | 5,6 |
| Тәжірибе кезінде табылған рН мәні |  |  |  |  |  |  |

Пробиркалардағы ерітінділерді араластырып, әрқайсысының үстіне 2 тамшы универсалдық индикатордан қосады. Универсалдық индикатор − бұл рН мәнін анықтауға мүмкіндік беретін индикаторлардың қоспасы. Пайда болған ерітінді бояуларын универсал индикаторлардағы түсті кестемен салыстырып, әрбір пробиркадағы буферлік жүйенің рН мәнін табады және кестеге енгізеді.

Тәжірибе кезінде анықталған рН мәндерін есептелген рН мәндерімен салыстырады.

Сутек иондарының концентрациясы мынадай формуламен есептеледі:

[H+] = K[қышқыл] /α ∙[тұз]

Осыдан кейін ерітіндінің рН мәні анықталады.

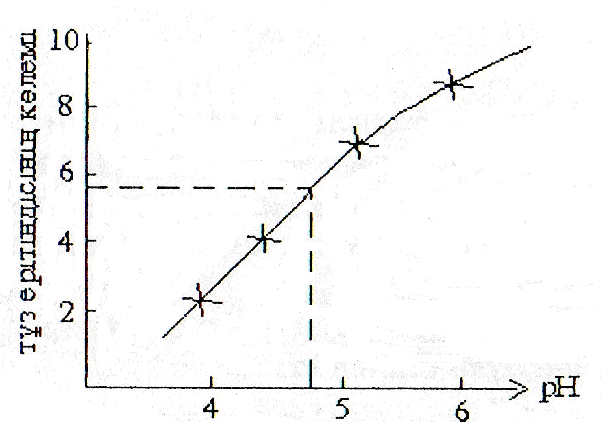
Сірке қышқылының диссоциациялану константасы 1,86∙10-5, ал 0,1н натрий ацетатының диссоциациялану дәрежесі 0,79-ға тең.

[H+]=1,85∙10-5∙ 2,5/2,5∙0,79=2,3∙10-5

рН = − lg[H+] екенін ескере отырып, оның мәнін табамыз:

−lg[H+] = −lg2,3+5 = − 0,36+5=4,6 pH=4,6

pH мәндері мен тұздың көлемдері бойынша буферлік қисықтың градиенттік көрінісін, яғни буферлік қоспаның рН мәні мен қышқыл және оның тұзының көлемі арасындағы қатынасқа тәуелді қисық тұрғызамыз. 9-cуретте көрсетілгендей ордината осіне рН мәні салынады.



9-сурет. Буферлі қисық

Буферлі қисықтың көмегімен сутегі иондарының кез келген концентрациясынан тұратын буферлік қоспадағы қышқыл мен тұздың көлемін есептеп табуға болады. Бұл үшін абсцисса өсінен рН-тың берілген мәнін табады және осы нүктеден буферлік қисықты қиып өткенше перпендикуляр жүргізеді. Қисықтағы табылған нүктені абсцисса өсіне параллель түзу арқылы ордината өсімен қосады. Осылайша, қышқыл мен тұздың көлемін анықтайды. Мысалы, рН=4,7- ге тең ацетатты буфер дайындау үшін қажетті қышқыл мен тұзды 5,6:4,4 қатынаста алу керек суреттегі графикте көрсетілгендей.

*6.2. Буферлі ерітіндінің рН- на қышқыл мен сілтінің әсері*

рН мәні беске тең ерітіндісі (V=5мл) бар пробиркаға 2 тамшы метил қызыл индикаторынан тамызады. Осыдан кейін 2-ші пробиркаға 3-4 тамшы 0,1 н тұз қышқылы ерітіндісінен, ал үшіншісіне 3-4 тамшы 0,1 н NaOH ерітіндісінен қосады. Ерітінділерді шайқайды, екінші және үшінші пробиркалардағы ерітінділердің түсін 1-ші пробиркадағы ерітіндімен салыстырады. Қышқыл және сілті қосқанда ерітінділердің түсі өзгермегендігіне назар аударады. Сонымен, буферлік ерітіндіге қосылған қышқыл мен сілтінің едәуір мөлшері жүйенің рН мәніне әсерін тигізбейді.

*6.3. Буферлі ерітіндінің рН мәніне сұйылтудың әсері*

Үш пробиркаға рН=5 буферлі ерітіндінің белгілі көлемінен құяды: 1-шіге 6 мл, 2-шіге 3 мл және үшіншіге 2 мл. Барлық үш пробиркаға 2 тамшы метил қызыл индикаторынан тамызады, осыдан кейін екінші пробиркаға 3 мл, үшінші пробиркаға 4 мл дистилденген су қосып, араластырады. Екінші және үшінші пробиокалардағы ерітінділерді бірінші пробиркадағы ерітіндімен салыстырады. Барлығы да өзгеріссіз қалады. Сонымен сұйылту буферлі ерітінділердің рН мәнін айтарлықтай өзгертпейді.

*6.4. Ерітінділердің буферлік сыйымдылығын анықтау*

Колбаға рН=5 буферлік ерітіндіден 10 мл құйып, үстіне 3 тамшы метил қызыл ерітіндісінен қосып, 0,1 н NaOH eрітіндісімен сары түс пайда болғанша (рН≈6,0) титрлейді. Ацетатты қоспаның буферлік сыйымдылығын төменде көрсетілгендей есептейді.

Есептеу тәсілі: Мәселен, 10 мл буферлі қоспаны титрлеуге 4,8 мл сілті жұмсалады дейік. Сонда 1 л қоспаны титрлеуге мынадай көлем жұмсалады.

V=4,8 .1000/10=480 мл

Буферлік сыйымдылық немесе берілген көлемдегі сілтінің В мг/экв саны мынадай формуламен есептеледі:

В=N.V,

Мұндағы: N-сілтінің нормалдылығы немесе 1 мл-дегі мг/экв мөлшері (берілген жағдайда N=0,1); V-сілтінің көлемі, яғни

В=0,1.480=48

*6.5. Буферлік сыйымдылыққа сұйылтудың әсері*

Колбаға 1 мл буферлі ерітінді (рН=5), 9 мл су және 3 тамшы метил қызыл ерітіндісінен құяды. Осы ерітіндінің буферлі сыйымдылығын 6.4. жұмыста көрсетілгендей тәсілмен анықтайды. Алынған нәтижені сұйытылмаған буферлі ерітіндінің буферлік сыйымдылығымен салыстыра отырып, қорытынды жасайды.

**СҰРАҚТАР**

1. Буферлі ерітінділер дегеніміз не? Буферлі ерітінділердің тірі ағзаларда атқаратын рөлін түсіндіріңіздер. Заттарды анализдеу әдістерінде буферлі ерітінділерді не үшін қолданады?
2. Фосфаттық және карбонаттық буферлік жүйелердің қызметінің механизмін түсіндіріңіздер.
3. Буферлі ерітінділерді дистилденген сумен сұйылтқан кезде олардың рН-ы өзгере ме?

**№7 зертханалық жұмыс**

**Тұздар гидролизі.**

*Теориялық бөлім.* Тұз бен су молекулаларының арасындағы алмасу реакциясының нәтижесінде сутек немесе гидроксид иондарының концентрациясының өзгеруін **тұздар гидролизі** деп атайды.

Гидролиздің типтік түрлері:

а) күшті негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген тұз гидролизі;

ә) әлсіз негіз бен күшті қышқылдан түзілген тұз гидролизі;

б) әлсіз негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген тұз гидролизі;

Күшті негіз бен күшті қышқылдан түзілген тұз гидролизденбейді.

Бірінші тип мысалы − СH3COONa гидролизі:

CH3COONa + HOH = CH3COONa + NaOH

CH3COO- + HOH = CH3COOH + OH-

Гидролиз реакциясының нәтижесінде OH--иондары жинақталды, сондықтан орта негіздік, демек рН>7.

Екінші тип мысалы – NH4Cl гидролизі:

NH4Cl + HOH = NH4OH + HCl

NH4+ + HOH = NH4OH + H+

Гидролиз реакциясының нәтижесінде ерітіндіде H+-иондары жинақталды, сондықтан орта қышқылдық болады, демек рН<7.

Гидролиздің үшінші типінің мысалы – CHCOONH4 тұзының гидролизі:

CH3COONH4 + HOH = CH3COOH + NH4OH

NH4+ + CH3COO- + HOH = CH3COOH + NH4OH

Бұл жағдайда тұздағы анион да, катион да сумен әрекеттеседі.

NH4OH пен CH3COOH қосылыстарының диссоциациялану дәрежелерінің мәндері бір-біріне жақын болғандықтан, Н+ -иондары мен ОН- -иондарының концентрациялары жуық щамамен тең болады, сондықтан орта нейтрал болады. Мұндай типті тұздардың гидролизі нәтижесінде орта қышқылдық, негіздік немесе нейтрал болады, ал нақты қандай болуы тұз түзуші қышқылдың немесе негіздің диссоциациялану константасының мәніне байланысты.

Гидролиз мөлшерлік жағынан гидролиздену дәрежесімен (h) сипатталады. **Гидролиздену дәрежесі** дегеніміз − пайызбен берілген гидролизденген молекулалардың ерітіндідегі барлық молекулалар санына қатынасы. Гидролиздену дәрежесі түзілген қышқыл мен негіздің химиялық табиғатына тәуелді. Дәстүр бойынша тұздың гидролизденген молекулаларының пайызы ерітіндіде мардымды болмайды, мысалы CH3COONa тұзы үшін − 0,008%, KCN − 1,2%, Na2CO3 − 2,9%, Na4B4O7) − 0,5%. Кез келген қайтымды реакция сияқты, гидролиз әрекеттесуші массалар заңына бағынады, оның салдарынан мынадай қағидалар шығады:

а) гидролизге ұшыраған тұздар ерітіндісіне су қосу гидролиздену дәрежесін арттырады;

ә) қышқыл немесе негіз қосу гидролиздену дәрежесін азайтады, сондықтан келесі жүйелерде:

CrCl3 + HOH = CrOHCl2 + HCl

CH3COONa + HOH = CH3COOH + NaOH

cу қосу тепе теңдікті оңға қарай ығыстырады, ал бірінші реакцияда қышқыл немесе екінші реакцияда негіз қосу тепе теңдікті солға қарай ығыстырады.

в) температура жоғарылағанда гидролиздену дәрежесі артады.

*7.1. Әртүрлі тұздардың гидролизі нәтижесінде ортаның өзгеруі.*

6 пробиркаға 1/3 көлемін алатындай етіп лакмустың нейтрал ерітіндісін құяды. Біреуі салыстыру үшін қалдырылып, қалғандарына бір микрошпательден мына тұздар салынады: біріншісіне − натрий ацетаты, екіншісіне −алюминий хлориді, үшіншісіне− натрий карбонаты, төртіншісіне− аммоний карбонаты, бесіншісіне− калий хлориді.

Ерітінділерді аралстырады (шыны таяқша әрбір жағдайда таза болуы шарт). Лакмус түсінің өзгеруі бойынша әрбір тұз ерітіндісіндегі ортаның өзгеруі туралы тұжырым жасайды.

Алынған нәтижелерді кестеге жинақтайды.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Реттік нөмірі | Тұздың формуласы | Лакмус түсі | Ортаның өзгеруі (қышқылдық, негіздік немесе нейтрал) | Ортаның рН мәні  (рН<7, рН=7, рН>7) |
|  |  |  |  |  |

Зерттелген тұздардың қайсысы гидролизге ұшырайды? Гидролиз реакцияларының иондық және молекулалық теңдеулерін жазыңыздар., әрбір тұздың гидролизінің түрін көрсетіңіздер: сатылы гидролиз жағдайында реакция теңдеуін тек бірінші саты үшін жазылады, өйткені іс жүзінде реакция баяу жүреді. Тұздар ерітінділеріндегі ортаның өзгеруі туралы жалпы қорытынды жасайды:

a) күшті негіз бен күшті қышқылдан түзілген тұздың гидролизі;

ә) әлсіз негіз бен күшті қышқылдан түзілген тұздың гидролизі;

б) әлсіз негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген тұздың гидролизі;

г) күшті негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген тұздың гидролизі.

***7.2. Гидролиз барысында негіздік және қышқылдық тұздардың түзілуі***

*а) алюминий ацетатының түзілуі және гидролизі*

Пробиркаға 2-3 мл алюминий хлоридінің ерітіндісімен дәл сондай көлемдегі натрий ацетатының ерітіндісін құйып, пробирканы штативке бекітіп, қайнауға дейін ысытылған су моншасына салады. Реакция нәтижесінде алюминий ацетаты түзілуі тиіс. Бірақ реакция сулы ортада жүргендіктен түзілетін алюминий ацетаты гидролизге ұшырайды, сол себептен реакция нәтижесінде негіздік тұз түзіледі, ол алюминий гидрокосацетаты − Al(OH)2CH3COO. Алюминий ацетаты түзілуінің молекулалық теңдеуін және оның гидролизденуінің иондық теңдеуін жазады. Түзілген негіздік тұз тұнбасы гидролиздің қай сатысында пайда болады? Қандай тұздар гидролизденгенде негіздік тұз түзіледі?

*б) натрий сульфитінің гидролизі*

Пробиркаға оның 1/3 көлемін алатындай етіп су құйып, содан кейін 1-2 микрошпатель натрий сульфитінің кристалдарын салып, шыны таяқшамен араластырады. Индикатор қағазына осы ерітіндінің 2 тамшысын тамызып, рН мәнін таба білу. Анықталған рН мәні ерітіндіде қандай иондар бар екеніне нұсқайды? Қандай үдерістің нәтижесінде бұл иондар пайда болды? Күкірт оксидінің иісі шықпағандықтан, күкіртті қышқылдың түзілмегеніне көз жеткізу. Натрий сульфитінің гидролизі қай сатыда басымырақ жүреді? Ол гидролизденгенде қандай тұз шығады?

Натрий сульфитінің гидролизінің молекулалық және иондық теңдеулерін жазады.

*7.3. Екі тұздың бірге жүретін гидролизі*

Екі пробиркаға 2-3 мл алюминий хлоридінің ерітіндісін құяды. Бірінші пробиркаға дәл сондай көлемде аммоний сульфидінің ерітіндісін, екіншісіне − натрий карбонатының ерітіндісін қосады. Бірінші пробиркада күкіртсутек (иісінен), ал екіншісінде көміртек (IV) оксидінің (көпіршектерінен) бөлінегeнін белгілейді. Екі жағдайда да тұнбаға алюминий *гидроксиді түседі.*

*7.4. Тұздардың гидролиздену дәрежесіне әсер ететін факторлар*

*а) тұз түзетін қышқыл мен негіз күшінің тұздың гидрлиздену дәрежесіне әсері*

Екі пробиркаға олардың 2/3 көлемін алатындай етіп дистилденген су құяды. Бір пробиркаға микрошпательмен натрий сульфитінің, ал екіншісіне натрий карбонатының кристалдарын салады. Екі пробиркаға да бір тамшыдан фенолфталеин қосады. Натрий сульфиті мен карбонаты гидролизінің бірінші сатысының иондық теңдеулерін жазады. Қай тұздың ерітіндісінде фенолфталеиннің бояуы қанығырақ? Қай ерітіндіде ОН--иондарының концентрациясы жоғарырақ?

Тұз түзетін қышқыл мен негіз күшінің тұз гидролизіне әсер етуі туралы жалпы қорытынды жасайды.

*ә) тұздың гидролиздену дәрежесіне температураның әсері*

Пробирканың жартысына дистилденген су құйып, оған 1 микрошпатель натрий ацетатын қосады. Осы тұздың гидролизінің иондық теңдеуін жазады. Натрий ацетаты ерітіндісінің рН мәні қандай, 7-ден аз ба, көп пе?

Пробиркаға бір тамшы фенолфталеин қосып, қайнағанға дейін ысытылған су моншасына салады.

Фенолфталеиннің бояуы өзгергеніне негіздей отырып, ерітіндіде иондардың концентрациясы өзгеруі туралы қандай қорытынды жасауға болады? Гидролиз тепе теңдігі қай бағытқа ығысады? Тұздың гидролиздену дәрежесіне температураның әсері туралы қорытынды жасайды. Бұл әсердің себебін көрсетеді.

*б) тұз гидролизіне ерітіндіні сұйылтудың әсері*

Пробиркаға 2-3 мл сурьма (ІІІ) хлориді ерітіндісін құйып, сурьма оксохлориді SbOCl тұнбасы түскенше тамшылап су құяды. Бұл тұнба гидролиздің екінші сатысында Sb(OH)2Cl-дан суды бөліп алу нәтижесінде түзіледі. Сурьма (III) хлориді гидролизінің бірінші және екінші сатысының иондық теңдеуін және оның гидролизінің жалпы теңдеуін жазады. Сурьмa хлориді гидролизінің бірінші сатысының константасын есептейтін формуланы жазады. Осы тұздың гидролиздену дәрежесіне сұйылту қалай әсері ететінін осы константа көмегімен көрсетеді. Қандай реактив қосу арқылы SbCl3 гидролиздену дәрежесін азайтуға болады? Тұжырымдарды тәжірибемен тексереді. Сұйылтудың тұздың гидролиздену дәрежесі әсері туралы жалпы қорытынды жасайды. Қандай тұздың гидролиздену дәрежесі сұйылтқанда өзгермейді?

*в) сутек иондарының концентрациясының өзгеруінің тұздар гидролизіне әсері*

Пробиркаға 8-10 мл дистилденген су мен 1 микрошпатель қалайы (ІІ) хлориді кристалдарын алады. Ерітіндіні шыны таяқшамен араластырады. Түзілген ақ тұнба екі валентті қалайының негіздік тұзы SnOHCl болып табылады. Қандай үдерістің нәтижесінде осы тұз түзілді? Сәйкес реакцияның иондық теңдеуін жазады. Түзілген тұзды еріту үшін ерітіндідегі қандай иондардың концентрациясын көбейту керек? Тұжырымды тәжірибемен тексереді.

**Есептер мен жаттығулар**

1. Келесі тұздардың ішінде қайсысы гидролизге ұшырайтынын көрсетіңіздер, сонымен қатар гидролиздің молекулалық және молекулалық-иондық реакцияларын жазыңыздар.

Na2SO4, Na3PO4, K2S, Zn(NO3)2, FeCI2, KCN.

1. Келесі тұздардың сулы ерітінділерінің орта реакциялары (рН) қандай болатынын көрсетіңіздер.

FeCI3, СаCI2, К2SO3, АI(NO3)3.

Гидролиз реакцияларының молекулалық және молекулалық-иондық реакциялар теңдеулерін жазыңыздар және түсіндіріңіздер.

1. Аммоний сульфаты, хром (ІІІ) нитраты, натрий силикаты, натрий сульфиті, никель (ІІ) хлориді тұздарының гидролизінің молекулалық және молекулалық-иондық реакциялар теңдеулерін жазыңыздар және орта рН-ының мәні қандай болатынын көрсетіңіздер (рН
2. Хром (ІІІ) сульфидінің толық гидролизінің реакциясын жазыңыздар.
3. Калий карбонаты және хром (ІІІ) нитраты ерітінділерін араластырған кезде хром (ІІІ) гидроксиді түзіледі. Осы құбылысты түсіндіріңіздер, сонымен қатар гидролиздің молекулалық және молекулалық-иондық реакцияларын жазыңыздар.
4. Натрий сульфаты және барий хлориді ерітінділерін араластырғанда жүретін реакциялардың молекулалық және молекулалық-иондық реакцияларын жазыңыздар.
5. Мырыш нитраты және натрий гидроксиді ерітінділерін араластырғанда жүретін реакциялардың молекулалық және молекулалық-иондық реакцияларын жазыңыздар.
6. CH3COOK, AI2S3, ZnCI2, (NH4)2CO3 Pb(NO3)2, CrCI3 тұздарының гидролизінің молекулалық және молекулалық-иондық теңдеулерін жазыңыздар.
7. Натрий фторидінің 0,02 М ерітіндісі үшін гидролиз константасын, гидролиздену дәрежесін және рН-ын есептеңіздер.
8. Аммоний хлоридінің 0,005 М ерітіндісі үшін гидролиз константасын, гидролиздену дәрежесін және рН-ын есептеңіздер.

**№8 зертханалық жұмыс**

**Титриметриялық анализдің негіздері. Қышқылдық негіздік титрлеу. Титрлік және нормальдық концентрацияларды анықтау.**

*Теориялық бөлім.* Титриметриялық әдіс заттардың орташа және үлкен мөлшерін (1-дан жоғары) анықтауда қолданылады. Бұл әдіс анықталатын затпен эквивалентті мөлшерде әрекеттескенде жұмсалған реагенттің көлемін өлшеуге негізделген. Ерітіндідегі реагенттің көлемі және концентрациясы бойынша зат құрамының сандық мөлшерін есептеп табады. Осы кездегі анықтау қателігі 0,2%-дан аспайды. Анықтаудың негізін қалайтын реакция типіне тәуелді титриметриялық анализ әдістерінің жіктелуі:

1. қышқылдық негіздік

2. тотығу тотықсыздану

3. тұндыру

4. комплексонометриялық

Титрлеу деп − концентрациясы белгілі ерітіндіні анықталатын ерітіндінің өте дәл көлеміне ептеп құю үдерісін айтады. Құйылған ерітіндіні − титрантты (стандартты немесе жұмысшы ерітінді) − әдетте В әрпімен белгілейді. Титрленетін ерітіндіні әдетте титрлеуге арналған колбаға, ал титрантты бюреткаға құяды. Титриметриялық жүйе бұл титрленетін заттың титрантпен әрекеттесуі кезінде түзілетін заттың қоспасы.

Эквиваленттілік нүкте (э.н) дәл титрлеу кезінде титранттың және анықталатын заттың эквиваленттік мөлшерлерінің теңескен сәтін айтады.

Индикаторлар − бұл эквиваленттілік нүктені анықтауда қолданылатын заттар немесе приборлар.

*Қышқылдық-негіздік титрлеу (нейтрализация) әдісі*

Қышқылдық-негіздік титрлеу қышқылдық негіздік қасиеті бар заттарды анықтаудың ең жылдам, әрі дәл тәсілі. Бұл тәсілмен кейбір дәрілік препараттарды − тұз, глютамин, аскорбин қышқылдарын, натрий гидрокарбонатын, натрий тетракарбонатын, барбитураттарды, сондай ақ органикалық қосылыстарды (амидопирин, кодеин, фталазол және т.б) сулы емес еріткіштерде жиі титрлейді. Мысалы, аммоний хлориді сияқты тұзды ионалмастырғыш колонкадан өткізу арқылы қышқылға өткізуге болады. Ерітіндідегі аммоний хлоридінің мөлшерін, тұзілген қышқылды титрлеуге кеткен көлем бойынша есептейді.

Қышқылдарды анықтау үшін күшті негіздер қолданылады (алкалиметрия) мысалы, натрий гидроксиді; ал негіздерді анықтау үшін (ацидометрия) күшті қышқылдар (HCl, H2SO4) қолданылады. Мысалы, натрий гидроксидінің құрамында көбінесе карбонатты қоспалар болады. Оны анализдеу әдістемесі өте қарапайым. Алдымен титранттың жұмысшы ерітіндісі − натрий гидроксиді дайындалады, содан кейін оның концентрациясын стандартты ерітіндінің белгілі көлемін титрлеу арқылы анықтайды. Титрлеудің соңғы нүктесін табу үшін индикатор қосады. Индикатор түсінің өзгеруінен титрлеудің соңғы нүктесі оңай байқалады. Натрий гидроксидінің концентрациясын анықтауда алғашқы стандартты ерітінді ретінде калий бифталатын қолданады. Тұз қышқылының концентрациясын әдетте, алғашқы ерітінді −натрий тетраборатымен немесе титрленген, алдын -aла стандартталған натрий гидроксидімен анықтайды. Бұл жағдайда натрий гидроксидінің ерітіндісін екіншілік стандарт деп атайды. Соңында, үлгідегі қышқылдың немесе негіздің пайыздық құрамын натрий гидроксидінің немесе тұз (күкірт) қышқылының стандартты ерітіндісімен титрлеу арқылы анықтайды. Титрлеудің соңғы нүктесін индикатор түсінің өзгеруі бойынша рН-метрмен анықтайды.

Қышқылдық-негіздік титрлеуде эквивалентік нүктедегі рН мәні ереже бойыншадағыдай, 7-ге тең емес (тек күшті қышқылды күшті негізбен титрлегенде немесе керісінше жағдайлардан басқа).

Эквиваленттік нүктедегі титрлеуде рН мәні титрленетін заттың табиғатына және титрлеу жағдайына тәуелді. Сондықтан, индикаторды дұрыс таңдай білу қажет, себебі түрлі индикаторлар өзінің түсін әртүрлі рН мәнінде өзгертеді. Негізінен, индикатордың түсі қандай да бір белгілі рН мәнінде емес, шамамен екі саннан тұратын рН интервалында өзгереді. Эквиваленттік нүктеде рН таңдап алынған индикатор түсінің өзгеру аумағында жатуы тиіс.

Қышқылдық-негіздік титрлеуге арналған индикаторлар боялған әлсіз қышқылдар мен негіздер болып табылады. Олардың көбісінің қышқылдық және негіздік формасы өзінің түсі бойынша ерекшеленеді (қос түсті индикаторлар метилоранж, метил қызыл). Сондай ақ бір түсті индикаторлар да бар, мысалы, фенолфталеин, тимолфталеин. Бұлардың формасы түссіз келеді, ал негіздік формасы қызғылт күлгін және көк түсті.

Кез келген бір қышқылды немесе негізді титрлеу кезінде, индикаторлар екінші қышқылдың немесе негіздің қызметін атқарады. Мысалы, қышқылды натрий гидроксидімен титрлегенде, екінші қышқыл (индикатор) алдыңғыдан кейін титрленеді және эквиваленттік нүктені анықтайды.

Қорытындылап айтқанда, титрлеу әдістері бірқатар жетістіктерге ие, әсіресе салмақтық әдіспен салыстырғанда өте дәл, әрі жылдам орындалады. Дегенмен, қышқылдық-негіздік титрлеу барлық уақытта қолайлы емес: егер титрлеу үдерісінде гидролизденетін тұздар түзілетін болса, эквиваленттілік нүктені анықтау қиындайды. Қышқылдық-негіздік титрлеудің мұндай кемшілігі сулы емес орталарда байқалады. Көрсетілген әдісті іске асыру кезінде қолданылатын органикалық еріткіштер тұздардың гидролизін тежеп, эквиваленттік нүктені дәл анықтаға мүмкіндік береді.

Қышқылдық-негіздік титрлеу әдісінің титранттары ретінде ацидиметрияда 1; 0,5; 0,1; 0,01 н HCl немесе H2SO4 , ал алкалиметрияда 1; 0,5; 0,1; 0,01 н NaOH немесе KOH (сирек Ba(OH)2) қолданылады. Титранттарды стандарттау үшін бура немесе қымыздық қышқылы қолданылады. Қышқылдық-негіздік титрлеу әдісінде эквиваленттік нүктені анықтау үшін фенолфталеин, метилоранж, метил қызыл және басқа да индикаторлар пайдаланылады.

*8.1. Ацидиметриялық титрлеу*

*а) 0,1 н HCl ерітіндісін дайындау*. 0,1 н HCl ерітіндісін концентрлі тұз қышқылды сұйылту арқылы дайындайды. Концентрлі тұз қышқылының тығыздығы 1,19 г/см3. Тығыздық бойынша кестеге қарап, пайыздық концентрацияны табады. Осы пайыздық концентрация бойынша 0,1 н HCl дайындау үшін бастапқы ерітіндінің қажетті көлемін есептеуге болады:

Vбаст=N.М(Э).V.100/1000.ρ.ω

Мұндағы N −HCl ерітіндісінің нормалдылығы;

М(Э) −HCl ерітіндісінің эквиваленттік массасы;

V− өлшеуіш колбаның көлемі, мл

.ρ − HCl eрітіндісінің тығыздығы;

ω- HCl eрітіндісінің пайыздық концентрациясы,%

Тұз қышқылының есептелген көлемін өлшеуіш цилиндр арқылы өлшеп алып, өзімізге қажетті өлшеуіш колбаға құйып, дистилденген сумен белгіге дейін толтырады.

б) қышқыл ерітіндісін стандарттау

HCl және бура ерітінділерін дайындап болғаннан кейін, бюретканы мұқият жуады, дайындалған ерітіндімен шаяды. Бюретканы дайындалған қышқыл ерітіндісімен ноль деңгейіне дейін толтырады.

Титрлеу үшін конустық колбаға бура ерітіндісінің (Na2B4O7 . 10H2O) аликвотасының V=10 немесе 15см3) алып, үстіне 3тамшы индикатор тамызып, қышқыл ерітіндісімен индикатордың сары түсі сарғылт қызыл түске өткенге дейін титрлейді. Титрлеу кезінде оның орындалу техникасын сақтау керек (титрлейтін колбаның астына ақ қағаз төсейді, колбаны үздіксіз шайқап отырады, бюреткадағы ерітіндіні аз пропорциямен құйып отырады және т.б). .Алынған нәтижелер бір біріне жақын болғанша титрлеуді кемінде үш рет жүргізу керек, титрлеудің нәтижелерін кестеге жазады.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Бураның көлемі, мл | HCl көлемі, мл | HCl нормалдылығы | титрі |
|  |  |  |  |  |

Тұз қышқылының нормалдылығын эквиваленттер заңын қолданып есептейді:

N тұз V тұз =N қышқ .V қышқ;

осыдан

N қышқ =N тұз .V тұз /V қышқ

*8.2. Алкалиметриялық титрлеу*

*а) натрий гидроксиді ерітіндісін стандарттау*

Ерітіндідегі қышқылдың сандық құрамын анықтау үшін титрленген сілті ерітіндісін дайындайды. Мысалы, NaOH. Бірақ натрий гидроксиді оңай балқитындықтан және өзіне ауадағы CO2 газын сіңіріп алу қабілеті бар болғандықтан, оның құрамында үнемі натрий карбонаты және су қоспалар болады.

Сілтінің жұмысшы ерітіндісін өлшендіден дайындайды. Дайын болған ерітіндіні біраз уақыт қойып қояды. Титрленген сілті ерітіндісін дайындау қиын жұмыс, сондықтан оның титрі мен нормалдылығын стандартты заттармен анықтайды. Осындай стандартты заттар ретінде қымыздық (H2C2O4∙2H2O) қышқылы қолданылады. Стандарттауды фенолфталеин қатысында түссіз индикаторлардың түсі қызғылт түске өткенге дейін жүргізеді (әдістемесі HCl ерітіндісін стандарттағандай).

**Сұрақтар**

1. Нейтралдау әдістерінің үш түрін атап, көрсетіңіздер.
2. Әрбір әдіс үшін қолданылатын индикаторды атап көрсетіңіздер және оның қолдануын негіздеңіздер.
3. Жұмысшы ерітінді дегеніміз не?
4. Еріген заттың эквиваленттік концентрациясы дегеніміз не?
5. Натрий карбонатының 0,05н 0,2н 0,5н ерітінділерінің 1 литрін дайындау үшін алынатын осы заттың массаларын есептеңіздер.

**№ 9 зертханалық жұмыс**

**Тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген титрлеу әдістері (оксидиметрия). Перманганатометрия. Йодометрия.**

***Теориялық бөлім.*** Титриметриялық анализдің көптеген әдістері тотығу-тотықсыздану (редокс) реакцияларына негізделген. Бұл әдістер оксидиметрия деп аталады. Оксидиметрияда титрант ретінде тотықтырғыштар (KMnO4, K2Cr2O7, KBrO3) және тотықсыздандырғыштар (Na2S2O3, SnCl2, NaAsO3, т.б.) ерітінділері қолданылады. Қолданылатын стандартты ерітінділердің аталуына байланысты оксидиметрия негізгі әдістерге: перманганатометрия, йодометрия, броматометрия және нитритометрия бөлінеді. Оксидиметрия әдістері биохимия мен клиникалық анализде кеңінен қолданылады. Мысалы, перманганатометрия несептегі несеп қышқылының, қанның плазмасындағы сары сулы кальцийді, қандағы қант мөлшерін анықтауда пайдаланылады. Йодометриялық әдістер қандағы қант пен пероксидаза ферментін, санитарлық-гигиеналық анализде хлорлы ізбестегі белсенді хлорды, ауыз судағы қалдық хлор мөлшерін, т.б. анықтауда қолданылады. Йодометрия әдісімен органикалық және бейорганикалық дәрілік заттарды (йод, калий перманганаты, калий арсенаты, мыс сульфаты, формалин, антипирин, С дәрумені, т.б.) анықтайды.

*9.1. Перманганатометриялық титрлеу*

Калий перманганатының ерітіндісі қышқылдық ортада тотықтырғыш ретінде қолданылады. Қышқылдық ортада жеті валентті марганец екі валентті марганец ионына дейін тотықсызданады.

E(MnO-4/Mn2+) = +1,51 B М(Э(KMnO4)) = 158/5 = 31,62 г/моль

Калий перманганаты нейтрал ортада жеті валентті марганецтен төрт валентті марганецке Mn4+-иондарына дейін тотықсызданады, ол − аммиак, органикалық заттар, шаң тозаң және басқа да тотықсыздандырғыштардың әсерінен тез өзгереді. Калий перманганатының нейтрал ортада тотықсыздануы келесі реакция бойынша іске асырылады:

4KMnO4+2H2O=4MnO2+3O2+4KOH

Калий перманганатының титрленген ерітіндісін бірден өлшендіден дайындауға болмайды. Екі апта өткеннен кейін титрін анықтауға болады, себебі осы уақыт аралығында ерітіндідегі барлық тотығу үдерісі аяқталады. KMnO4 eрітіндісі жарықтың әсеріне тұрақсыз болғандықтан, оны қараңғы жерде сақтайды:

Калий перманганатының титрі мен эквиваленттік концентрациясын (нормалдылығын) анықтау үшін қымыздық қышқылымен стандарттайды.

1. *0,1н KMnO4  ерітіндісін дайындау*

Калий перманганатының 0,1н ерітіндісінің 200 мл-ін дайындау үшін қажетті өлшендіні мына формула бойынша есептейді:

gA=N 1.V 1.Э(КMnO4)/1000

Техникалық немесе дәріханада қолданылатын таразыда KMnO4 қосылысының өлшендісін өлшегеннен кейін, 200 мл-лік өлшеуіш колбада аз мөлшерде су құйып ерітеді, белгіге дейін дистилденген сумен толтырады. Калий перманганатының кристалдары өте баяу еритіндіктен, колбаны шайқай отырып қыздыру қажет. KMnO4 ерітіндісі құйылған ыдысты резина тығынмен бекітуге болмайды. Дайындалған KMnO4 eрітіндісі жарықтың әсерінен тұрақсыз болғандықтан, оны қараңғы жерде сақтайды.

Калий перманганатының титрі мен (эквиваленттік концентрациясын) нормалдылығын анықтау үшін натрий оксалаты немесе қымыздық қышқылы сияқты стандартты заттарды пайдаланады. Бұл заттар химиялық таза болуы тиіс және өздерінің формуласына сәйкес келуі керек.

*б) 0,1 н қымыздық қышқылы ерітіндісін дайындау*

H2C2O4 өлшендісін техникалық таразыда өлшегеннен кейін, 250 мл-лік өлшеуіш колбада аз мөлшерде су құйып ерітеді, белгіге дейін дистилденген сумен толтырады.

Калий перманганатының титрі мен эквиваленттік концентрациясын (нормалдылығын) анықтау үшін қымыздық қышқылынан басқа калий гексацианоферраты, калий иодиді, темір (ІІ) сульфаты, металдық темірді пайдалануға болады.

*в) KMnO4  ерітіндісін стандарттау схемасы*

Титрлеуге арналған колбаға 15-20 мл күкірт қышқылының ерітіндісін құяды, оны 70-800С-қа дейін қыздырады. Осы ерітіндінің үстіне пипеткамен бастапқы заттың Na2C2O4 немесе H2C2O4. 2H2O қосылысының ерітіндісінің 10см 3 –ге тең көлемін өлшеп алып құяды.

Бюретканы калий перманганатының ерітіндісімен нөлге дейін толтырады.

Бастапқы ыстық ерітіндіге тамшылатып бюреткадағы KMnO4 ерітіндісінен тамызады. Алғашқы тамшының түсі жоғалғаннан кейін ғана келесі тамшыны тамызады. Өйткені KМnO4 ерітіндісінің алғашқы тамшылары өте баяу түссізденеді. Ерітіндіде Mn2+ -иондарының мөлшері көбейген кезде түссіздену жылдам жүре бастайды, себебі пайда болған Mn2+ - иондары катализатор қызметін атқарады.

Титрлеуді тамызылған калий перманганатының бір тамшысынан ерітінді ашық қызыл түске боялғанда және бояудың түсі 30 секундтай жоғалмай сақталса ғана аяқтайды.

Титрлеу нәтижелерін кестеге толтырады.

Титрлеуге жұмсалған KMnO4 ерітіндісінің көлемі бойынша бастапқы заттың эквиваленттік концентрациясы (нормалдылығы) мен титрін ескеріп, калий перманганатының титрі мен эквиваленттік концентрациясын (нормалдығын) табады: М(Э(KMnO4)) =31,61 г/моль; М(Э(Na2C2O4))=67,0 г/моль).

N(KMnO4)∙V(KMnO4)=N(Na2C2O4) ∙V(Na2C2O4);

T=N.Э/1000

*9.2. Йодометриялық титрлеу*

Йодометриялық титрлеу әдісі тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштарды анықтауда қолданылады.

I2+2е→2I- − тотықсыздандырғыштар үшін;

2I — 2е→I2 − тотықтырғыштар үшін.

Е =+0,54 В

Йодометриялық титрлеу әдісінде титрант ретінде йодтың ерітіндісі және натрий тиосульфаты, ал индикатор ретінде − крахмал ерітіндісі қолданылады.

*а) 0,1 н йод ерітіндісін дайындау*

Лабораториялық жағдайда сублимация жолымен химиялық таза йодты алуға болады, сондықтан йодтың дәл өлшендісінен ерітінді дайындайды. Йод суда аз ериді, сондықтан йодты концентрленген калий йодидінің ерітіндісінде ерітеді. Осы кезде комплексті тұз K[I3] түзіледі, бұл қосылыс суда жақсы ериді. КІ үш есе артық мөлшерде алынады. Алдымен КІ-тың өлшендісін бюкспен техникалық таразыда өлшеп алып, содан кейін йодты өлшеп , араластырады. Осыдан кейін аналитикалық таразыда тағы да өлшейді. Йодтың салмағын екі өлшендінің айырымы бойынша табады. Бюкстегі өлшендіні воронка арқылы 250 мл-лік өлшеуіш колбаға салып, бюксті сумен шаяды. Аз мөлшерде су құйып ерітеді және белгіге дейін дистилденген сумен толтырады.

*б) Натрий тиосульфатының жұмысшы ерітіндісін дайындау*

Натрий тиосульфаты − Na2S2O3∙5H2O ұзақ уақыт бойынша сақталса, құрамындағы кристаллизациялық суының біраз бөлігін жоғалтады.

Натрий тиосульфатының йодпен реакциясы мына теңдеу арқылы өрнектеледі:

2S2O32- + I2 = S4O6 2- + 2I-;

М(Э(Na2S2O3∙5H2O)) = М /1=248,17 г/моль.

Натрий тиосульфатының жаңа дайындалған ерітіндісінің титрі оттектің, жарықтың, тиобактерияның әсерінен S, HSO3-, SO42- ке дейін өзгереді. Натрий тиосульфатының ерітіндісінің титрі мен (эквиваленттік концентрациясын (нормальдылығын) 8-10 күн өткеннен кейін анықтайды.

Өлшендіні өлшеп алғаннан кейін 250 мл-лік өлшеуіш колбада аз мөлшерде су құйып ерітеді, белгіге дейін дистилденген сумен толтырады. Ерітіндінің тұрақтылығын сақтау үшін Na2CO3 ерітіндісін аз мөлшерде қосады. Дайындалған натрий тиосульфатының ерітіндісін шыны ыдыста сақтайды. Ыдыстың аузын натронды ізбесі бар тығынмен бекітеді. Ерітіндідегі натрий тиосульфаты ауадағы оттекпен тотыға алады:

2Na2S2O3+O2=2Na2SO4+2S(k)

*в) Натрий тиосульфатының ерітіндісін калий бихроматы бойынша стандарттау*

K2Cr2O7 cтандартты ерітіндісін және КІ ерітіндісін пайдалану арқылы стандарттауды жүргізеді. Қышқылдық ортада K2Cr2O7 ерітіндісі КІ ерітіндісімен әрекеттескенде түзілген йодты натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрлейді. Бюретканы натрий тиосульфаты ерітіндісімен толтырады. Титрлеуге арналған колбаға калий бихроматынан 15 мл алып, үстіне 15 мл 2 н күкірт қышқылынан және 5 мл 5%-дық КІ ерітіндісінен құйып, аузын тығынмен бекітіп, қараңғы жерге 5 минутқа қояды. Содан кейін колбаға 50 мл дистилденген су қосып, натрий тиосульфатының ерітіндісімен индикатор қатысынсыз ашық сары түске дейін өткенше титрлейді. Содан кейін үстіне 3 мл 0,1%-дық крахмал ерітіндісінен тамызып, титрлеуді ерітіндінің түсі көк түстен ашық жасыл түске өткенге дейін жалғастырады. Титрлеуге кеткен натрий тиосульфаты мен бастапқы заттың көлемдерін, бастапқы заттың эквиваленттік концентрациясы (нормалдылығы) мен титрін ескеріп, натрий тиосульфатының эквиваленттік концентрациясы (нормалдылығы) мен титрін есептеңіздер:

N1.V1=N2.V2.

1. Келесі жартылай реакциялардың екі бөлігінде заряд тең болу үшін қажеттілігіне қарай электрон (e-) қосыңыздар және әрбір аяқталған жартылай реакцияның тотығу немесе тотықсыздану реакциясы екенін көрсетіңіздер.

а) К → К+;

ә) Н2 → 2Н+;

б) О → О-2;

в) Сг → Сг3+;

г) Ni3+ → Ni;

д) Cd → Cd2+

е) Se → Se2-.

**2**. Келесі мысалдардағы элементтердің тотығу дәрежелерін жазыңыздар:

Ag+, Br2, AgCI, BaS, CaCI2, AI2O3, SO42-, NO3-, PCI3, PCI5, PO43-, KMnO4, H2SeO4, HCIO3, HCIO3, BaCI2, KBrO3, H2S, H2SO3, CO2.

**3.** Төменде келтірілген галогендердің қатысуымен жүретін реакциялардың барлығы тотығу-тотықсыздану реакциялары. Әрбір реакциядағы тотықтырғышты және тотықсыздандырғышты анықтаңыздар, сонымен қатар элементтердің реакцияға дейінгі және реакциядан кейінгі тотығу дәрежелерін анықтаңыздар:

а) CI2 +2Br- →2CI- +Br2;

ә) 2Fe + CI2 → FeCI2;

б) H2 + CI2 → 2HCI;

в) 2FeCI2 + CI2→2FeCI3;

г) CI2 + KI → KCI + I2;

д) 2H2O + 2F2 → 4HF + O2.

**4.** Кейбір тотығу-тотықсыздану реакцияларында бір элемент әрі тотығады, әрі тотықсызданады.

Мысалы, CI2 + 2NaOH → NaCIO + NaCI + H2O

Бұл реакцияда хлордың тотығу дәрежесі екі түрлі болып өзгерді: +1 және −1, демек хлордың бір атомы тотықты, бір атомы тотықсызданды. Оттектің тотығу дәрежесі өзгерген жоқ. Сутектің тотығу дәрежесі өзгерген жоқ. Осы мысалға сүйеніп, келесі реакциялардағы элементтердің реакцияға дейінгі және реакциядан кейінгі тотығу дәрежелерін анықтаңыздар және әрбір элементтің тотыққанын немесе тотықсызданғанын анықтаңыздар. Қандай элементтер әрі тотықты, әрі тотықсызданды? Қандай элементтер өзгеріссіз қалды?

а) Cu2O + 2H+ → Cu2+ + Cu + H2O

ә) 3Br2 + 6OH- → BrO3- + 5Br- +3 H2O

б) 4IO3- → 3IO4- + I-

**5.** Тотығу дәрежелерінің мәндерін пайдаланып, келесі иондар мен қосылыстарды атаңыздар:

SnO; Cu2O; SO42- ; SnO2; Mn(OH)2; MnO4-; FeCI2; NO3-; CrO4-; FeCI3; VO3-; SO32-; Fe(ОН)2; СаCI2; PbCI4.

**6.** Әрбір жағдайда теріс зарядты ионның заряды «минус» 1(-1) екенін ескеріп, келесі қосылыстардың формулаларын жазыңыздар.

Калий хлораты (ІІІ);

Натрий хлораты (V);

Темір (ІІІ) гидроксиді;

Мыс (ІІ) нитраты (V).

**№10 зертханалық жұмыс**

**Комплексті қосылыстар. Құрамында комплексті катионы және анионы бар қосылыстардың түзілуі. Комплексті қосылыстардың диссоциациялануы және тұрақтылығы.**

**Теориялық бөлімі.** 1893ж. Швейцария ғалымы Альфред Вернер комплексті қосылыстардың құрылысы мен қасиеттерін түсіндіретін *координациялық теориясын* ұсынды.

*Комплексті қосылыстар* деп күрделі иондардан немесе молекулалардан тұратын, қатты күйінде де еріген күйінде де тұрақты болып келетін жоғары ретті қосылыстарды атайды.

Координациялық теория бойынша комплексті қосылыста орталық орынды алып тұрған ион, *орталық атом* немесе *комплекс түзуші* деп аталады. Комплекс түзушінің айналасында тығыз байланысқан иондарды немесе молекулаларды *лигандтар (аддендтер)* деп атайды. Комплекс түзуші мен лигандтар комплексті қосылыстардың *ішкі координациялық сферасын* құрайды. Комплекс түзушімен байланыспаған иондар комплексті қосылыстың *сыртқы координациялық сферасын* құрайды.

Ішкі және сыртқы сфераларын көрсету үшін ішкі сфераны квадраттық жақшаларға алады. Ішкі сфера оң немесе теріс зарядты комплексті ион немесе бейтарап болуы мүмкін. Комплексті қосылыстағы ішкі координациялық сфераның зарядын лигандтар анықтайды. Мысалы: K4[Fe(CN) 6] қосылысында [Fe(CN) 6] 4- комплексті анион болып табылады, ал [Cr(H2O) 4]PO4  қосылысында [Cr(H2O) 4] 3+  комплексті катион болып табылады.

Комплекс түзуші ретінде ең қабілетті болып VIII топтың үш қосымша топшаларының элементтері (d-элементтер), сонымен бірге лантаноидтар және актиноидтар атомдары табылады. Комплекс түзуші болып металл еместер де қызмет атқарады, мысалы, оң тотығу дәрежесіндегі B3+, Si4+, P5+, S6+. Лигандтар ретінде полярлы молекулалар (H2O, NH3, CO, NO), қышқыл аниондары (Cl-, Br-, I-, CNS-, SO42-, CO32-, NO2-), гидроксил тобы − OH-  бoлуы мүмкін.

Комплексті ионның заряды комплекс түзуші мен лигандтар зарядының алгебралық қосындысына тең.

Орталық атомды қоршаған лигандтар саны, яғни орталық атоммен тығыз байланысқан (координацияланған) иондар немесе молекулалар саны *координациялық сан* деп аталады. Көптеген жағдайда координациялық сан орталық атомның зарядын екі еселегенге тең.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Орталық атомның заряды | +1 | +2 | +3 | +4 |
| Координациялық сан | 2 | 4,6 | 6,4 | 8 |

Мысалы, [Ag(NH3)2]Cl, [Cu(NH3)4]Cl2, K4[Fe(CN) 6] қосылыстарында күмістің координациялық саны 2-ге, мыстың координациялық саны 4-ке, темірдің координациялық саны 6-ға тең болып тұр.

*Комплексті қосылыстардың диссоциациясы.* Комплексті қосылыстардың диссоциациясы екі сатыда өтеді. Бірінші сатыда (біріншілік диссоциациялану) комплексті қосылыстар сулы ерітіндіде сыртқы және ішкі сфераларға диссоциацияланады. Бұл сатыда диссоциация қайтымсыз жүреді (күшті электролиттер диссоциациясына ұқсас), екінші сатыда түзілген комплексті ион аз мөлшерде (әлсіз электролит сияқты) диссоциацияланады.

Мысалы:

[Ag(NH3) 2]Cl→[Ag(NH3) 2] + + Cl- - біріншілік диссоциация;

[Ag(NH3) 2] + ↔ Ag+ + 2NH3 - eкіншілік диссоциация.

Тепе-теңдік жағдайы үшін әрекеттесуші массалар заңы қолданылып, диссоциациалану константасы есептелінеді.

K = [Ag][NH3] +/[Ag(NH3)2] +=6,8.10-8

және диссоциациялану константасы *тұрақсыздық константасы* деп аталады. Тұрақсыздық константасының мәні неғұрлым кіші болса, соғұрлым ерітіндідегі иондар концентрациясы азырақ, яғни комплексті ион тұрақты болып келеді. Мысалы, біртипті қосылыстар үшін:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Қосылыстар | [Ag(NO2) 2]- | [Ag(NH3) 2]+ | [Ag(S2O3) 2]3- | [Ag(CN) 2]- |
| Тұрақсыздық константасы | 1,3. ∙10-3 | 6,8. 10-8 | 1. ∙10-13 | 1. ∙10-21 |

Комплексті ионның тұрақтылығы [Ag(NO2)2] комплексті ионынын [Ag(CN)2] комплексті ионына дейін артады. Тұрақсыздық константасы шамасына кері шаманы тұрақтылық константасы деп атайды:

Kт-лық=1/Kт-сыз

Ктұрақтылық неғұрлым үлкен болса, комплекс соғұрлым тұрақты.

*10.1. Құрамында комплексті катионы бар қосылыстың түзілуі мен ыдырауы*

a) Пробиркағa AgNO3 қосылысының ерітіндісінің15-20 мл-ін құйып, аздаған NaCl ерітіндісін қосады. Түзілген тұнба ерігенше аммиактың ерітіндісін қосады. Ag-тің координациялық саны 2-ге тең екендігін ескере отырып, тұнбаның түзілуінің және оның ерітіндіге айналуының реакция теңдеулерін құрайды. Болған өзгерістерді түсіндіріңіздер.

б) Пробиркаға 1-2 мл CuCl2 ерітіндісін құяды және Cu(OH)2 тұнбасы пайда болғанша аммиактың ерітіндісін тамшылатып қосады. Содан кейін тұнба ерігенше аммиактың ерітіндісін артығымен құяды. Cu2+ - ионының түсін алынған ерітіндінің түсімен салыстырады. Ерітіндінің түсі қандай иондардың түзілгенін көрсетеді? Комплексті негіз алудың реакция теңдеуін және Cu2+-нің координациялық саны 4-ке тең екендігін ескеріп, оның координациялық формуласын жазыңыздар. Қай негіз: мыс (ІІ) гидроксиді немесе комплексті негіз күштірек? Неліктен?

Алынған ерітінділерді қалған тәжірибелер үшін сақтайды.

*10.2. Құрамында комплексті анионы бар қосылыстың түзілуі және ыдырауы*

а) 1-2 мл сынап (ІІ) нитратының ерітіндісіне (өте улы зат) сұйытылған КІ ерітіндісін HgI2 тұнбасы түзілгенше тамшылатып қосады. Содан кейін КІ ерітіндісін тұнба ерігенше қосады. Реакция теңдеуін және Hg2+-ионының координациялық саны 4-ке тең екендігін ескеріп, комплексті қосылыстың координациялық формуласын жазыңыздар.

б) Пробиркадағы 2-3 мл Bi(NO3)3 ерітіндісіне 0,5 н КІ ерітіндісін BiI3 тұнбасы түзілгенше тамшылатып құяды. Сонан кейін түзілген тұнба ерігенше КІ ерітіндісінің тағы да бірнеше тамшысын қосады. Алынған ерітіндінің түсі қандай? Ерітіндінің түсі K+, I-, Bi3+ иондарына байланысты ма? Комплексті қосылыстың түзілу және диссоциациялану реакцияларының теңдеулерін және оның координациялық формуласын жазыңыздар. Bi3+-ионының координациялық саны 4- ке тең.

*10.3. Темір (ІІІ)-тің жай және комплексті иондарының арсындағы айырмашылық*

а) 1-2мл FeCl3 ерітіндісіне аздап KSCN ерітіндісін қосады. Реакция теңдеуін жазыңыздар. Бұл реакция Fe3+- ионына тән, сондықтан осы ионды анықтау үшін сапалық рекция ретінде қолданылады.

б) FeCl3-тің орнына K3[Fe(CN)6] ерітіндісін алып, алдыңғы тәжірибені қайталап, Fe3+-ионының бар немесе жоқ екендігіне көз жеткізеді.

в) Бір пробиркаға аздап FeCl3, екіншісі пробиркаға K3[Fe(CN)6] ерітінділерін құяды және әрқайсысына бірдей мөлшерде FeSO4 ерітіндісін қосады. Бірінші пробиркада ешқандай өзгеріс жоқтығын, ал екінші пробиркада «турнбулл көгі» деп аталатын KFe[Fe(CN)6] тұнбасының түзілуін түсіндіріңіздер. Реакция теңдеулерін молекулалық және иондық түрде жазыңыздар.

Турунбулл көгінің түзілуі [Fe(CN)6] 3-комплексті ионына тән реакция.

*10.4. Комплексті иондардың беріктігі және күйреуі*

10.1(а) тәжірибеде алынған [Ag(NH3)2]Cl ерітіндісін алады. Пробиркаға бөліп құйып, төмендегі тәжірибелерде пайдаланады.

а) Алынған [Ag(NH3)2]Cl ерітіндісінің 1-2мл-ін құйып, оған мырыштың түйірін қосады. Қандай өзгеріс байқалады? Zn2+-ионының координациялық саны 4-ке тең екенін ескеріп, мырыш-аммиакты комплексінің түзілу реакциясының теңдеуін жазады. Комплексті иондардың тұрақсыздық константасы таблицасын пайдаланып, мырыштың күмісті оның аммиакатты комплекс ионынан ығыстыру себебін түсіндіріңіздер.

ә) Екі пробиркаға бірдей мөлшерде AgNO3 ерітіндісін құяды, біреуіне NaOH, екіншісіне KІ ерітінділерін қосады. Байқалған өзгерістерді жазады. Бұл реакциялар Ag+-ионына тән және оны анықтау үшін пайдаланылады. Реакция теңдеуін құрастырыңыздар.

б) Алынған [Ag(NH3) 2]Cl ерітіндісін 1мл-ден екі пробиркаға құяды. Біреуіне NaOH, екіншісіне KI ерітінділерін қосады. Қандай өзгеріс байқалады? [Ag(NH3)2] + комплексті ионының диссоциациялану теңдеуін және оның тұрақсыздық константасының өрнегін жазыңыздар. Комплексті ионның диссоциациялану теңдеуін және ерігіштік көбейтіндісі ережесін еске ала отырып, байқалған құбылыстарға түсінік беріңіздер.

в) Пробиркада AgCl тұнбасын алады. Енді ол толық ерігенше 1 н Na2S2O3 ерітіндісін қосады. Na3[Ag(S2O3) 2] түзілу реакциясының теңдеуін жазыңыздар. Түзілген комплексті қосылыс ерітіндісіне KІ ерітіндісін қосыңыздар. Нәтижесін д-тәжірибесінің нәтижесімен салыстырыңыздар. Аммиакты және тиосульфатты күміс комплекстері тұрақсыздық константасының формуласын жазып, в және д-тәжірибелерінің нәтижесіне қарап, қай константаның мәні жоғары екенін тұжырымдаңыздар. Қорытындысын анықтама кестемен тексеріңіздер.

г) Алынған [Ag(NH3)2]Cl ерітіндісінен пробиркаға 1-2 мл құйып, тұнбаға түскенше сұйытылған HNO3 қосу керек. [Ag(NH3)2]+ мен [NH4]+-иондарының тұрақсыздық константасын, сәйкесінше 6,8.10-8 және 6,0.10-10 тең деп алып, байқаған құбылыстарды түсіндіріңіздер.

д) Екі пробиркаға бірдей көлемді CuCl2 ерітіндісін құяды. Біреуіне NaOH, екіншісіне (NH4)2S ерітіндісін қосады. Түзілген тұнбалардың түстерін белгілеп алады. Бұл реакцияларды Cu2+-ионын анықтау үшін пайдалануға болады. Реакция теңдеулерін жазыңыздар. 10.1(б) тәжірибедегі алынған [Cu(NH3)4](OH)2 ерітіндісін бірдей етіп екі пробиркаға бөледі. Біреуіне NaOH, ал екіншісіне (NH4)2S ерітіндісін қосады. Қандай өзгеріс байқалады? Реакция теңдеулерін жазыңыздар. Cu(OH)2 мен CuS ерігіштік көбейтіндісіне және [Cu(NH3)4]2+-ионының тұрақсыздық константасына сүйене отырып, байқаған құбылыстарды түсіндіріңіздер.

*10.5. Қос тұздың диссоциациялануы*

Сілті ерітіндісін пайдаланып, реакциялар жасап, темір аммоний ашудасының NH4Fe(SO4) 2 ерітіндісіне NH4+, Fe3+ және SO42- иондары бар екенін көрсетіңіздер. Жасалған реакциялардың иондық теңдеулерін жазыңыздар. Темір аммоний ашудасының электролиттік диссоциациялану теңдеуін құрыңыздар. Қос тұздар мен комплексті қосылыстар арасындағы өзгешеліктер мен ұқсастықтар қандай?

*10.6. Комплекстің түзілуіне ерітінділер концентрациясының әсері*

Пробиркадағы CoCl2 ерітіндісінің бірнеше тамшысына концентрленген KSCN ерітіндісін құяды. Ерітіндіде K2[Co(SCN)4] комплексті тұз түзілу салдарынан ерітіндінің өзгеруін байқайды. Реакция теңдеулерін жазыңыздар. Ерітінділердің концентрациялары комплекс түзілуге қалай әсер етеді?

*10.7. Аквакомплекстердің гидраттық изoмериясы*

Хром кристаллогидраты CrCl3. 6H2O әр түрлі түске бояған изомерлер түзеді:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| [Cr(H2O) 6]Cl3 | [Cr(H2O) 5Cl]Cl2. H2O | [Cr(H2O) 3Cl3] . 3H2O |
| Күлгін түсті | қою жасыл түсті | ашық жасыл түсті |

Ерітіндіде үш изомер тепe-теңдік күйде болады. Тепе-теңдік күйі әр түрлі факторларға, атап айтқанда, температураға өте күшті тәуелді.

Екі пробиркаға CrCl3.6H2O біраз кристалдарын салып, суда ерітеді. Бірінші пробирканы штативке қойып, екіншісін қайнап тұрған су моншасында қыздырады. Ерітіндінің түсінің өзгеруін байқайды. Байқалған өзгерістерге түсінік беріңіздер.

**Жаттығулар**

1. Келесі кешенді қосылыстардың формулаларын жазыңыздар: калий дицианоаргентаты, калий гексанитрокобальтаты (ІІІ), гексаамминникель (ІІ) хлориді, натрий гексацианохроматы (ІІІ), гексаамминкобальт (ІІІ) бромиді, тетраамминкарбонатхром (ІІІ) сульфаты, диакватетраамминникель (ІІ) нитраты, магний трифторгидроксобериллаты.
2. Келесі келесі кешенді қосылыстарды атаңыздар:

[PdCI(H2O)(NH3)2]CI; [Cо(NH3)6]CI3; [PtCI(NH3)5]CI3; [Pt(NH3)4]CI2.

**3.** Берілген элементтер,молекулалар, аниондар және катиондар арқылы кешенді қосылыстардың формулаларын құрыңыздар:

а) Ag+ – кешен түзуші; NH3 -лиганда; Cl - - сыртқы сфера.

б) Со3+ - кешен түзуші; NH3, – лигандалар; CI- - сыртқы сфера.

в) Ва2+ - сыртқы сфера, Сr3+ - кешен түзуші, NH3, SCN- – лигандалар.

г) К+ - сыртқы сфера, Ғе2+ - кешен түзуші, СN- - лиганда.

**4.** Берілген элементтер,молекулалар, аниондар және катиондар арқылы кешенді қосылыстардың формулаларын құрыңыздар:

а) Pt2+ – кешен түзуші; CI-, NH3 -лигандалар; Cl - - сыртқы сфера.

б) Со2+ - кешен түзуші; Br-, NH3, – лигандалар; - сыртқы сфера.

в) NH+4 - сыртқы сфера, Rh+3 - кешен түзуші, Cl- - лигандалар.

г) К+ - сыртқы сфера, Au3+ - кешен түзуші, СN- - лиганда.

**5.** Келесі қосылыстардағы кешен түзуші элементтердің тотығу дәрежелерін анықтаңыздар: (NH4)2[PtCI4(ОН)2]; [Cо(NH3)5CI]CI2, К[Ag(СN)2], К3[Co(NO3)6], [Cu(NH3)4]SO4, [Cr(NH3)5СI]Cl3, Na2[Zn(OH)4], К[Au(СN)4].

**6.** Тұрақсыздық константаларының мәндерін пайдаланып, келесі қосылыстардың ерітінділерінің арсында жүретін реакциялардың мүмкіндігін анықтаңыздар. Жүруі мүмкін реакциялардың теңдеулерінің молекулалық және иондық түрлерін жазыңыздар:

а) [Ag(NH3)2]NO3 + NaNO2;е) Na3[Ag(S2O3)2] + KCN

б) К2[HgBr4] + KI; ж) [Cu(NH3)4](NO3)2 + KCN

в) К2[HgBr4] + KCI; з) К[Ag(NO3)2] + NH4OH

г) К[Ag(СN)2] + NH3; и) [Cd(NH3)4]CI2 + KCN

д) К2[HgBr4] + KCN; к) К[Ag(NH3)2] + H2S.

7. Келесі кешенді бөлшектердің зарядтарын анықтаңыздар және олардың арасындағы катион, анион, бейтарап бөлшектерді көрсетіңіздер:

[Co(NH3)5CI], [Cr(NH3)4РО4], [Ag(NH3)2], [Cr(ОH)6], [Cо(NH3)3(NO2)3], [Cu(H2O)4], [AuСI4], [Cо(NH3)5CI] [Co(NO3)6], [PtCI4(ОН)2]; [PdCI(H2O)(NH3)2].

8. Келесі кешенді иондардағы кешен түзуші элементтердің тотығу дәрежелерін анықтаңыздар:

[Ғе(СN)6]4-, [Cu(NH3)4]-, [Cо(NH3)5CI]2+, [Cr(H2O)4Br2]+, [AuСI4]-, [Hg(CN)4]2-, [Cd(CN)4]2-, [Ag(S2O3)2]3-, [Cо(NH3)5Br]2+, [Fe(CN)6]4-, [Cu(NH3)2 (SCN)2].

**9.** Келесі электрбейтарап кешенді қосылыстарды атаңыздар:

[Cr(NH3)4РО4], [Pt(NH3)2CI4], [Rh(NH3)3(NO2)3], [Pd(NH2ОН)2CI2], [Cu(NH3)2(SCN)2], [CrF3(H2O)3], [Co(NO2)3 (NH3)3].

**10.** Берілген 0,1М К2[[Cd(CN)4] - кешенді қосылысының ерітіндісінде артық мөлшерде 0,1 моль/л KCN бар. [Cd(CN)4]2- - ионының тұрақсыздық константасы 7,8∙10-18 екенін ескеріп, осы ерітіндідегі кадмий иондарының концентрациясын есептеңіздер.

**№11, 12-зертханалық жұмыс**

**s, p, d - элементтердің химиялық қасиеттері. Кейбір s, p, d – катиондарының (Ag+, Cu 2+, Zn2+, Fe3+, Fe2+, Bi3+) және аниондарының (Cl-, SO42-, NO2-, NO3-, CO32-, PO43-) сапалық реакциялары**

*Теориялық бөлімі.* Элементтердің негізгі сипаты (электрондық қабаттарының құрылымы, тотығу дәрежесі, комплекс түзуге қабілеттілігі, т.б.) Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесінде осы элементтердің орналасуымен анықталады.

Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесіндегі элементтердің кванттық механикалық түсініктемесі арқылы элементтерді жіктеу электрондық құрылымына байланысты жүзеге асады. Ол әр түрлі электрондық орбиталдардың (s-, p-, d-, f-) толуына негізделген. Осыған сәйкес, барлық элементтер s-, p-, d- және f- элементтер деп бөлінеді.

1. *s-элементтерге:* сутек, гелий, сонымен қатар I және II топтың негізгі топшаларының элементтері жатады. Бұл элементтерге айқын металдық қасиет тән.

2. *p-элементтерге*: III-VIII топтардың негізгі топшаларының элементтері жатады. Элементтердің басым көпшілігі металл еместік қасиет танытады және тотығуға да, тотықсыздануға да қабілетті. Тек элементтердің металдық қасиеттері басымырақ және қосылыстарында оң тотығу дәрежесін көрсетеді.

3. *d-элементтерге*: I-VIII топтардың қосымша топшаларының элементтері жатады. Барлық элементтер нағыз металдар, олар тотығу тотықсыздану реакцияларында тотықсыздандырғыш қызметін атқарады.

4. Периодтық жүйеде *f-элементтер* кестеден бөлек орналасқан лантаноидтар және актиноидтар топтарын құрайды. Бәрі типті металдарға жатады.

**Биогенді элементтер.** Биосфера терминін австриялық геолог Э.Зюсс 1873 ж негізді. Биосфера туралы еңбектерді алғашқы рет академик В.И.Вернадский 19 ғасырдың соңында жария ете бастады және 1926 ж В.И.Вернадский өзінің биосфера туралы ілімін ұсынған. В.И.Вернадский бойынша, **биосфера** өмір сүруге арналған, ұйымдастырылған орта, яғни бұл тіршілікке беймделген біздің планетамыздың бір бөлігі,. Осы ғалымның анықтамасы бойынша, организмдерде жинақталып, әртүрлі биологиялық қызмет атқаратын химиялық элементтерді *биогенді* деп аталады.

Қазіргі кезде белгілі элементтерден 70-тен астамы адам организмінің құрамына кіреді. Барлық биогенді элементтерді олардың денедегі мөлшеріне орай үш топқа бөлуге болады:

*1. Макроэлементтер* (мөлшері <10-3 % асатын мас.үлесі бойынша). Оларға 13 химиялық элементтер жатады: оттек (63%), көміртек (20,0), сутек (10,0), азот (3,0), кальций (1,5), фосфор (1,0), калий (0,42), күкірт (0,1), натрий (0,28), хлор (0,15), магний (0,05), темір (0,005), және фтор (0,007). Бұл элементтердің қосындысы адам денесінің массасының құрайды.

*2. Олигоэлементтер немесе микроэлементтер* (мас.үлесі 10 -3 -10 -6 аралығында) –B, Al, Si, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Mo, Cd, Sn, I, Pb, As.

Микроэлементтер негізінен клетка құрылысында, қанның осмостық қысымын реттеуде, ортаның рН-ын және қышқылдық-негіздік тепе-теңдікті қалыпты деңгейде ұстап тұрады, коллоидтар үшін маңызы зор, сондай ақ олар ферменттермен, гормондармен, витаминдермен және басқа да биологиялық активті заттармен алмасу және көбею үдерітерәне қатысады.

*3. Ультрамикроэлементтер* (мөлшері <10-6 %) – Li, Be, Ga, Ge, Rb, Ag, Ba, Hg, Bi және т.б.

Сілтілік металдардың гидроксидтері ауыспалы валентті элементтердің тұздарының ерітінділерімен әрекеттесіп, тұнба береді. Mn(OH)2 aуада өте тез қоңыр түске айналып MnO(OH)2 түзе тотығады, сондай-ақ темір гидроксиді де Fe(OH)2 қоңырланып Fe(OH)3- ке ауысады.

Co2+, Ni2+, Cu2+ иондарын негіздік тұздар түрінде тұндырады. Hg(II), Hg(I) және күміс гидроксидтері тұрақсыз, олар сәйкес оксидтерінің тұнбаларына өтеді. Алынған барлық тұнбалар күшті қышқылдарда ериді, тек Mn(OH)2 сірке қышқылында ериді. Сілтінің артық мөлшерінде амфотерлі гидроксидтер Cr(OH)2 және Zn(OH)2 ериді және осы кезде хром қышқылы мен цинк қышқылының (HCrO2, H2ZnO2) тұздары түзіледі.

Аммиактың артық мөлшерінде гидроксидтерді еріту және осы кезде комплекстің түзілуі аналитикалық маңызды қасиеттердің бірі. Сұр-жасыл түсті Cr(OH)3 аммиак ерітіндісінің әсерінен сары түсті ерімтал комплексті қосылыс хромның (III) гексаамин гидроксидіне [Cr(NH3)6](OH)3 өтеді.

Негіздік Co(ОH)Cl тұзының көк тұнбасы аммиак қатысында еріп, сары түсті кобальттің (II) гексамин хлоридін [Co(NH3)6]Cl2 түзеді. Бұл соңғы қосылыс ауадағы оттектің әсерінен біртіндеп қоңыр қызыл түсті кобальттің (III) хлорпентаамин хлоридіне [Co(NH3)6]Cl3 ауысады. Сутектің асқын тотығы бұл реакцияны жылдамдатады.

2[Co(NH3)6]Cl2 +4HCl+H2O2=2[Co(NH3)6]Cl2 + 2NH4Cl+2H2O.

Негіздік никель (II) тұзының NiOHCl жасыл тұнбасы аммиакпен әрекеттесіп, қызғылт көк ерімтал тұз никельдің (II) гексаамин хлоридіне [Ni(NH3)6]Cl2 айналады. Мыстың көк жасыл негіздік тұздары аммиактың артық мөлшерінде жақсы ериді, бұл кезде интенсивті көк мыстың (II) тетраамин сульфаты [Cu(NH3)4]SO4 түзіледі. Аталған комплексті тұз қышқылдардың әсерінен ыдырайды, нәтижесінде ерітіндінің қанық көк түсті ашық көк түске өтеді. Бұл реакцияны мысты алу үшін пайдаланады:

Cu2++4NHOH→[Cu(NH3)4]2++4HO

*11.1. Темір (II) катионының реакциялары*

*а) K3[Fe(CN)6] әсері*. Темір (II) иондары калиийдің гексацианоферратымен (III) әрекеттескенде «турнбулл көгі» атты көк түсті тұнба түзіледі:

3FeSO4+2K3[Fe(CN)6]=Fe3[Fe(CN)6]2↓+3K 2SO4

3Fe2++2[Fe(CN)6]=Fe3[Fe(CN)6]2↓

Түзілген тұнба тұз қышқылында ерімейді, бірақ сілтілер әсерінен еріп, өзгеріске ұшырайды:

Fe3[Fe(CN)6]2↓+6KOH=2K3[Fe(CN)6]+3Fe(OH)2↓

Темір (II) ерітіндісінің 1-2 тамшысына 1-2 тамшы калий гексацианоферраты (III) ерітіндісімен әсер ету қажет. Реакция рН=2-3 шамасында жақсы жүреді. Fe 2+ -иондары реакцияның жүруіне кедергі жасамайды.

*11.2. Темір катионының реакциялары*

*а) K4[Fe(CN)6] әсері.* Темір (III) иондары калийдің гексацианоферратымен (II) әрекеттескенде, көк «берлин көкшілі» деген тұнба түзіледі:

4FeCl3+3K 4[Fe(CN) 6]=Fe 4 [Fe(CN) 6] 3↓+12KCl

4Fe3+ +3Fe(CN) 6] 4-=Fe 4 [Fe(CN) 6] 3↓

Темір (III) ерітіндісінің 1-2 тамшысына 1-2 тамшы калий гексацианоферраты (II) ерітіндісімен әсер ету қажет. Түзілген тұнба сұйытылған тұз қышқылында ерімейді, бірақ сілтілер әсерінен еріп, өзгеріске ұшырайды:

Fe4[Fe(CN)6]3↓+12KOH=3K4[Fe(CN)6]3+4Fe(OH)3↓

Реакцияның сезілгіштігі жоғары, ерітіндіде темір иондарының концентрациясы өте төмен болған кезде ғана тұнба түзілмейді, бірақ көк түсті коллоидты ерітінді түзіледі.

Концентрлі қышқылдардың әсерінен темір гексацианоферраты ыдырайды:

Fe4[Fe(CN) 6] 3+18HCl=3FeCl2+18HCN+4FeCl3

*б ) SnCl2 әсері*

Қалайы (II) хлоридінің әсерінен темірдің (III) валентті ионы темірдің (II) валенттілігіне дейін тотықсызданады:

2FeCl3+SnCl2=2FeCl2+SnCl4

*11.3. Cu 2+ катионының реакциялары*

*a) NaOH, KOH әсері*

Cu2+ - тұздары сілтілермен әрекеттесіп, көк-жасыл түстi Cu(OH)2 түзеді. Мыс гидроксиді минералды, шарап және лимон қышқылдарында ериді:

Cu 2+  +2OH- = Cu(OH)2 ↓

Cu(OH)2 +4NH4OH=[Cu(NH3)4]2++2OH-+4H2O

Cu(OH)2 тұнбасына NH4OH ерітіндісін артық мөлшерде қосатын болса комплексті қосылыс түзіледі.

Екі пробиркаға 2-3 тамшыдан CuSO4 ерітіндісін құйып, 2-3 тамшы 2н NaOH қосады. Тұнба түзілгеннен кейін, бірінші пробиркаға H2SO4, екінші пробиркаға 25% -дық аммиак ерітіндісін қосады. Бірінші пробиркадағы тұнба ериді, ал екінші пробиркада қанық көк түсті комплексті қосылыс түзіледі.

*б) NH4OH әсері*

Аммиак ерітіндісімен мыс (II) иондары көк-жасыл түсті мыстың негіздік тұзын түзеді. Ол аммиактың артық мөлшерінде еріп, ерітінді қанық көк түсті болады.

2Cu2++2NH4OH+SO42-=(CuOH) 2SO4↓+2NH4+

(CuOH) 2SO4↓+8NH4OH=2[Cu(NH3) 4] 2++2OH-+SO42-+8H2O

2CuOH++8NH4OH=2[Cu(NH3) 4] 2++2OH-+8H2O

Пробиркаға 2-3 тамшы CuSO4 ерітіндісін құйып, 2н аммиак ерітіндісін тамшылатып қосады. Тұнба түзілгеннен кейін 25%-дық NH4OH ерітіндісін қосып ,тұнбаның ерігенін көреді.

*в) Металдардың (Al, Zn, Fe) әсері*

Бұл металдар мыс (II) катиондарын оның ерітінділерінен дербес күйінде бөліп шығарады:

Cu2++Zn=Cu↓+Zn2+

Мыс (II) ерітіндісінің 1-2 тамшысына 1-2 тамшы 2н H2SO4 ерітіндісін қосып дербес Al, Zn, Fe салады. Қызғылт түсті тұнба түзілгенін байқайды.

*11.3 Күміс катионының реакциялары*

*а) NH4OH әсері*

Аммиак ерітіндісіне күміс ионын қосқан кезде қара түсті оксид түзіледі:

2AgNO3+2NH4OH=Ag2O+2NH4NO3+H2O.

Түзілген тұнба аммиактың артық мөлшерінде ериді.

Күміс нитратының 1-2 тамшысына 1 тамшы сұйытылған аммиак ерітіндісін қосып, қара тұнба түзілгенін байқайды. Аммиак ерітіндісін артық мөлшерде қосып, тұнбаны ерітіп көреді.

*б) HCl, NaCl әсері*

Тұз қышқылы және натрий хлориді күміс иондарымен ақ түсті тұнба түзеді:

AgNO3+NaCl=AgCl↓+NaNO2;

Ag++Cl- = AgCl↓.

AgCl тұнбасы сұйытылған қышқылдарда ерімейді, бірақ аммиак ерітіндісінде бұл тұнба комплекс иондар түзу арқылы ериді:

AgCl +2NH4OH=[Ag(NH3) 2]+ + Cl- + 2H2O.

Қышқылдар әсерінен комплексті қосылыстар күйрейді:

[Ag(NH3) 2]Cl + HNO = AgCl↓ + 2NH4NO3.

Күміс нитраты ерітіндісінің 2-3 тамшысына 2-3 тамшы тұз қышқылы ерітіндісін қосып, ақ тұнба түзілгенін байқайды. Түзілген тұнбаға 5-6 тамшы аммиак ерітіндісін қосып, шыны таяқшамен араластыру керек. Тұнба ериді. Ерітіндіге бірнеше тамшы HNO3 (қышқылдық орта) қосу қажет. Күміс хлориді тұнбасының түзілгенін байқайды.

*11.4 Zn 2+ катионының реакциялары*

*а) NaOH, KOH әсері*

Zn2+ иондары сілтілермен әрекеттесiп, ақ түсті тұнба − Zn(OH)2 түзеді. Мырыш гидроксиді амфотерлі, ол pH = 6,8-8,3 аралығында тұнбаға түседі, гидроксид иондарының артық мөлшері қосылған кезде гидрокомплекс түзе ериді:

Zn2+ + 2OH- = Zn(OH)2↓;

Zn(OH)2↓ + 2OH- = [Zn(OH4)] 2-.

Зерттелетін ерітіндінің 2-3 тамшысына тамшылатып сілті ерітіндісін тұнба түзілгенше қосады. Түзілген тұнбаны екіге бөліп, HCl және NaOH ерітінділерінде еритінін көрсетеді, демек мырыш гидроксиді амфотерлік қасиет танытады.

ә*) NH4OH әсері*

Аммиак ерітіндісі мырыш (II) иондарымен әрекеттескенде, ақ түсті тұнба түзіледі. Бұл қосылыс аммиактың артық мөлшерінде ериді:

Zn2+ + 2NH4OH = Zn(OH)2↓ + 2NH4+;

Zn(OH)2↓ + 2NH4OH = 2[Zn(NH3) 4] 2+ + 2OH- + 4H2O.

Пробиркаға 2-3 тамшы ZnSO4 ерітіндісін құйып, 2н аммиак ерітіндісін тамшылатып қосады. Тұнба түзілгеннен кейін NH4OH ерітіндісін артық мөлшерде қосып, тұнбаның ерігенін көреді.

*б) K4 [Fe(CN) 6] әсері*

Мырыш (II) иондары калий гексацианоферратымен (II) ашық сары түсті тұнба түзеді:

3ZnSO4+2K4 [Fe(CN) 6]=K2Zn3 [Fe(CN) 6]↓+3K2SO4;

3Zn2++2K++2[Fe(CN) 6] 4- =K2Zn3 [Fe(CN) 62]↓.

Түзілген тұнба сұйытылған минералды қышқылдарда және сірке қышқылында ерімейді, бірақ сілтілерде ериді.

*в) (NH4)S2, H2S әсері*

Мырыш иондары сульфид иондарымен ақ түсті тұнба түзеді:

ZnSO4 + (NH4) 2S = ZnS↓ + (NH4) 2SO4;

Zn2+ + H2S = ZnS↓ + 2H+;

Zn2+ + S2- = ZnS↓.

Мырыш тұзының ерітіндісінің 2-3 тамшысына 2-3 тамшы (NH4) 2S ерітіндісін қосу немесе газ күйіндегі H2S жіберу қосу қажет. Түзілген мырыш сульфидіне HCl ерітіндісін қосып, тұнбаның ерігенін байқайды:

ZnS↓ + 2HCl = ZnCl2 + H2S.

Мырыш сульфиді күшті қышқылдарда ериді, бірақ сірке қышқылында және сілтілерде ерімейді.

*11.5. Висмут (III) катионының реакциялары*

*а) NaOH, KOH әсері*

Сілтілер висмут (III) иондарымен әрекеттескенде, ақ түсті висмут (III) гидроксидін түзеді:

BiCl3 + 3KOH = Bi(OH) 3↓ + 3KCl;

Bi3+ + 3OH- = Bi(OH) 3↓.

Висмут (III) гидроксиді қышқылдарда жақсы ериді.

Висмут (III) тұзының ерітіндісінің 2-3 тамшысына 2-3 тамшы сілті ерітіндісін қосып, тұнба түзілгенін байқау.

*ә) Сілтілік ортада қалайы (II) хлоридінің әсері*

Қалайы (II) хлориді сілтілік ортада висмут (III) ионын дербес күйге дейін тотықсыздандырады. Алдымен SnCl2 ерітіндісінен натрий станнитін алады:

SnCl2 + 4NaOH = Na2SnO2 + 2NaCl + 2H2O.

Осы ерітіндіге висмут (ІІІ) тұзының ерітіндісін қосады, алдымен бұл тұз натрий гидроксидімен әрекеттеседі:

BiCl3 + 3NaOH = Bi(OH) 3↓ + 3NaCl,

содан кейін түзілген висмут (ІІІ) гидроксиді натрий станнитімен әрекеттеседі, нәтижесінде элементті күйдегі висмут түзіледі, ал қалайы тотығады. SnCl2 ерітіндісінің 2-3 тамшысына натрий гидроксидін тамшылатып қосады, түзілген тұнба толық ерігенше тағы артық 1-2 тамшы натрий гидроксидін қосады. Осы ерітіндіге Bi3+ ерітіндісін қосып, қара түсті тұнба түзілгенін байқайды:

2Bi(OH) 3↓ + 3Na2SnO2 = 2Bi↓ + 3Na2SnO3 + 3H2O.

*б) H2S әсері*

Күкіртсутек әсерінен қара қоңыр висмут сульфиді түзіледі. Зерттелетін ерітіндінің 2-3 тамшысына күкіртсутек жіберіледі (реакция тартпа шкафта орындалады):

2BiCl3 + 3H2S↓ = Bi2S3 + 6HCl;

2Bi3+ + 3H2S = Bi2S3↓ + 6H+.

Түзілген сульфид сұйытылған тұз қышқылында және күкірт қышқылында ериді. Висмут сульфиді тиотұздар түзбейді.

*12.1. SO2-4  aнионының реакциялары*

1. *BaCl2 қосылысының әсері*

Барий хлориді натрий сульфатымен әрекеттескенде, ақ кристалдық тұнба түзіледі:

Na2SO4 + BaCl2 = BaSO4↓ + 2NaCl;

Ba2+ + SO2-4 = BaSO4↓.

ә*) Pb(NO2 )2 әсері*

Қорғасын нитраты сульфат иондарымен ақ түсті тұнба түзеді. Бұл тұнба минералды қышқылдарда аздап ериді. Ал сілтілер мен аммоний ацетаттарында жақсы ериді:

Na2SO4 + Pb(NO 2 )2 = PbSO4↓ + 2NaNO3;

PbSO4↓ + 2CH3COONH4 = Pb(CH3COO) 2 + (NH4) 2SO4.

*12.2. Cl-aнионының реакциялары*

*a) AgNO3 әсері*

Хлорид ерітіндісімен күміс нитраты әрекеттесіп, ақ түсті тұнба түзеді:

AgNO3 + NaCl = AgCl↓ + NaNO3.

Ag++Cl- = AgCl↓.

AgCl тұнбасы сұйытылған қышқылдарда ерімейді, бірақ аммиак ерітіндісінде комплексті иондар түзу арқылы ериді. Комплексті қосылыстар қышқылдардың әсерінен күйрейді.

Күміс нитраты ерітіндісінің 2-3 тамшысына тұз қышқылының ерітіндісінің 2-3 тамшысын қосып, ақ тұнба түзілгенін байқайды. Түзілген тұнбаға 2-3 тамшы аммиак ерітіндісін қосып, шыны таяқшамен араластыру керек. Тұнба ериді. Ерітіндіге бірнеше тамшы қышқыл ерітіндісін қосу қажет. Күміс хлориді тұнбасының түзілгенін байқайды.

AgCl + 2NH 4 OH = [Ag(NH3)2]+ + Cl- + 2H2O.

[Ag(NH3)2]Cl + 2HNO3 = AgCl↓ + 2NH 4NO3.

**№13-зертханалық жұмыс**

**Титрлеудің потенциометриялық әдісі. Потенцометриялық титрлеу әдісі бойынша күшті қышқыл ерітіндісінің концентрациясын анықтау.**

*Теориялық бөлімі.* Бұл әдістің негізі электрод потенциалының пайда болуы туралы ілімге сүйенеді. Электрод потенциалы ерітіндідегі потенциал анықтаушы иондарының концентрациясына тәуелді.

Потенциометриялық әдіс ерітінділердің рН мәндерін, диссоциациялану константасын, еріткіштердің иондық көбейтіндісін, тұздардың гидролиздену константасын, заттардың ерігіштігін, иондардың активтілік коэффициентін, комплексті қосылыстардың тұрақтылық константаларын анықтау үшін қолданылады.

Индикаторлы электрод потенциалының күрт өзгеруіне байланысты титрлеудің соңғы нүктесін (т.с.н.) анықтау потенциометриялық титрлеу әдісі деп аталады. Жүргізілген теориялық есептеу мен тәжірибелерден алынған мәліметтер индикаторлы электрод потенциалының айтарлықтай өзгерісі эквиваленттік нүкте төңірегінде байқалатынын көрсетіп отыр. Потенциалдың күрт өзгерісі титрлеудің аяқталғанын көрсететіндіктен, электрод индикатор қызметін атқарады.

Бұл әдіс практикада, әсіресе дәрі дәрмектік препараттарды зерттеуде және олардың анализінде кеңінен қолданылады.

Тура потенциометриялық әдіспен потенциометриялық титрлеудің негізгі міндеті гальваникалық элементтер құрастыру және олардың электр қозғаушы күшін (ЭҚК) өлшеу болып табылады.

13.1. Жұмысқа шыны электродын дайындау және рН-метр приборын буферлі ерітінді бойынша қалыпқа келтіру.

а) Жұмысты бастаудың алдында шыны электродын дистилденген суда немесе тұз қышқылы ерітіндісінде ұстайды.

Буферлі ерітінділер бойынша приборды қалыпқа келтіру мынадай тәртіппен жүргізіледі: рН=4,01 болатын буферлі ерітіндіні стаканға құяды, осы ерітіндіге сәйкес электродтарды батырып, электродтарды приборға жалғайды. Температуралық көрсеткішті қажетті температураға келтіріп, приборды берілген ерітіндінің рН мәніне сәйкестендіреді (бұл рН приборында “Калибровка” резисторы арқылы жүзеге асырылады). Прибордың қалыпты жұмыс істеуі келесі басқа буферлік ерітінділермен тексеріледі. Егер прибор көрсеткіші ерітінді рН-нан 0,5 мәнге ауытқушылық көрсетсе, онда “Крутизна” резисторы арқылы қалыпқа келтіріледі. Электродтарды әрбір буферлі ерітінділерге батырар алдында оларды жақсылап дистилденген сумен жуып, соңынан сүзгі қағазымен сүртеді (судың артық мөлшерінен арылу үшін). Прибор шкаласы бойынша есептеулер 0,5-1 минуттай жүргізіліп отырады.

ә) Жұмысшы NaOH (KOH) ерітіндісінің нақты концентрациясын анықтау.

Титрлеуге арналған стаканға пипетканың көмегімен стандартты HCl ерітіндісінен 10 мл алып, үстіне сондай мөлшерде дистилденген су құяды, өйткені электродтың жұмыс істейтін беті ерітіндіге толық батуы қажет. Магниттік араластырғышты іске қосады. Бюретканы титрантпен толтырады. Титрлеуді бастапқы кезде рН=1-4 диапазоны аралығында жүргізеді, осыдан кейін титрлеу барысында диапазон шкаласын “4-9”-ға дейін, одан әрі “9-14”-ке дейін жоғарылатады. Титранттың әрбір порциясын қосқаннан кейін ерітіндінің рН-ын өлшеп отырады. Титрлеудің алғашқы сатысында титрантты 0,5 мл секірісі аймағында 0,1- 0,2 мл шамасында қосады. Титрлеу 3 рет жүргізіледі. Өлшеу нәтижелері кестеге енгізіледі.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| VNaOH , мл | pH | ∆pH | ∆pH/∆V | CHCl, мл |
|  |  |  |  |  |

Алынған мәліметтер бойынша титрлеу қисығы − рН=f(V) тұрғызылады және оның негізінде титрлеудің соңғы нүктесі (т.с.н.) анықталады. NaOH көлемінің (VNaOH) oрташа мәні алынып, NaOH ерітіндісінің концентрациясын формула бойынша есептейді:

CNaOH = CHCl.VHCl/ VNaOH,

мұндағы:

VHCl − титрлеуге арналған стандартты HCl ерітіндісінің көлемі;

CHCl – cтандартты HCl ерітіндісінің концентрациясы, моль/л;

CNaOH − титрлеуге жұмсалған NaOH ерітіндісінің орташа көлемі, мл.

Төменде көрсетілген әдістер бойынша титрлеу қисығындағы иілімнен титрлеудің соңғы нүктесін табады.

Бірінші әдіс бойынша титрлеу қисығына (рН=fV) екі жанама түзулер (10а сурет, I және II) жүргізеді. Осыдан кейін титрлеу қисығындағы вертикал бөлік арқылы ІІІ-шi жанаманы жүргізеді. Пайда болған АВ кесіндісін теңдей етіп екіге бөледі. Осылайша табылған С нүктесі титрлеудің соңғы нүктесіне сәйкес келеді.

Екінші әдіс бойынша титрлеудің дифференциалды қисығын (∆pH/∆V) тәуелділігі туғызады (10б сурет).

Бұл үшін алынған ∆V мәндері арқылы ∆pH мәндерін анықтайды, яғни титрлеу мәліметтерін қайта есептеп, ∆pH/∆V қатынастарын табады. Дифференциалды қисықтағы максимум титрлеудің соңғы нүктесіне сәйкес келеді.

Сыйымдылығы 100 мл өлшеуіш колбада анализденетін HCl ерітіндісін белгіге дейін дистилденген сумен сұйылтып, араластырады. Осы ерітіндіден 10мл алып титрлеуге арналған стаканға су құяды. Электрод ұштары толық батқанша үстіне дистилденген су құйып, титрлеуді үш рет жүргізеді. Әрбір титрлеу нәтижелері бойынша потенциометриялық титрлеу қисықтарын тұрғызады. Титрлеудің соңғы нүктесін жоғарыда суреттелген әдістердің бірімен анықтайды. Титрант көлемінің орташа мәнін есептеп шығарады. Зерттелетін ерітіндінің құрамындағы HCl-дың мөлшерін мына формула бойынша есептейді:

mHCl = CNaOH ∙VNaOH ∙ Vколба М(ЭHCl) / VHCl,

мұндағы:

CNaOH – NaOH ерітіндісінің концентрациясы, моль/л;

VNaOH  – титрлеуге жұмсалған NaOH eрітіндісінің орташа көлемі, мл;

VHCl – титрлеуге алынған HCl ерітіндісінің көлемі, мл;

Vколба – зерттелетін қышқылдың ерітіндісін дайындауға арналған өлшеуіш колбаның көлемі, мл;

М(ЭHCl) – HCl ерітіндісінің эквиваленттік массасы, г/ моль.

**№14-зертханалық жұмыс**

**Коллоидты ерітінділер. Коллоидты ерітінділерді алу жолдары және олардың химиялық қасиеттері. Коллоидты жүйелердің тұрақтылығы және күйреуі.**

*Теориялық бөлімі.* *Дисперсті жүйе* – бұл заттардың өте майда бөлшектерінен немесе жіңішке кеуектер мен оларды қоршаған ортадан тұратын жүйе. Майдаланған заттар немесе кеуектер дисперсті фазаны, ал жүйенің бүкіл бөлімі – дисперсиялық ортаны түзеді.

Дисперсті фазаның жекеленген бөлшектерінің өлшемдері 10-7 – 10-9 м (жоғары дисперсті жүйелер, оларға коллоидты ерітінділер жатады) немесе 10 -5 – 10-6 м (ірі дисперсті жүйелер: суспензиялар, эмульсиялар, көбіктер) болып келеді.

Дәрі-дәрмектік заттардың технологиясының теориялық негізін дамытуда дисперсті жүйелерді зерттеудің маңызы зор, өйткені көптеген дәрілік заттар жүйенің осы класына жатады: ұнтақтар, сусымалы ұсақ дисперсті жүйелер; зольдер, коллагол, суспензиялар: линименттер (эмульсиялар) және тағы басқалар.

Дәрілік формаларды алуда дисперсті жүйелерге тән жалпы заңдылықтар пайдаланылады.

*Зольдерді алу және олардың қасиеттері*

Дисперсті ортаның қызметін атқаратын бейорганикалық заттар сұйықтықтарда мүлдем ерімейтін болса, лиофобты зольдерді алуға болады.

Дисперсті фазаның бөлшектері (мицеллалар) күрделі құрылымға ие және ол зольдің алыну жағдайына тәуелді. Дисперсті жүйелер екі жолмен алынады:

1) Физикалық және химиялық конденсация арқылы молекулалардың агрегаттарға бірігуі;

2) Заттардың өлшемі 10 -7–10 -9 м-ге тең коллоидты бөлшектерге дейін дисперсиялау (майдалау).

Физикалық конденсация бұларды салқындату арқылы немесе еріткішті ауыстырғанда заттардың ерігіштігін төмендету арқылы жүзеге асырылады.

Химиялық конденсация дисперсиялық ортада нашар еритін қосылыстар түзілумен қатар жүретін химиялық реакциялар нәтижесінде жүзеге асады.

Коллоидты бөлшектердің зарядының белгісін электролиз әдісімен анықтауға болады. Ал боялған зольдердің зарядын – капиллярлы анализ әдісімен анықтайды. Мұндай анықтаулардың негізінде адсорбцияланатын зольдердің адсорбент бетінің мысалы, сүзгі қағазының зарядына тәуелділігі жатады. Сүзгі қағазын сумен ылғалдағанда беттік тартылу күшінің әсерінен су қағаз капиллиярымен жоғары көтеріледі. Бұл кезде капиллияр қабырғасы теріс зарядталады, ал онымен шекаралас су оң зарядталады. Егер судың орнына гидрозоль алынса, оның зарядталған бөлшектері тек теріс зарядталғанда ғана (капиллияр қабырғасымен біртектес) ылғал қағаздың жолақтары бойынша жоғары қарай қозғала алады. Оң зарядталған бөлшектер теріс зарядталған капиллярлардың қабырғасына тартылып, қондырылады.

**Жұмыстың мақсаты:** әр түрлі әдістермен бірнеше золь дайындау, коллоидты бөлшектердің зарядының белгісін анықтау, алынған ерітінділердің коллоидты табиғатын дәлелдеу, мицеллалардың формулаларын жазу.

*14.1. Тотықсыздандыру әдісімен күміс золін дайындау*

Пробиркаға 0,01 н күміс нитраты ерітіндісінен 2-3 мл алып, үстіне 1-2 тамшы 0,5%-дық калий гидроксидінен және 1-2 тамшы 0,5% - дық таннин ерітіндісінен қосады. Осы кезде әлсіз жалтыраған мөлдір қызыл қоңыр күміс золі түзіледі. Ерітінді түсінің интенсивтілігі қыздырғанда күшейеді.

Күміс золінің түзілу үдерісін мынадай реакция түрінде өрнектеуге болады:

7AgNO3 + 8KOH+ C76H52O46 → 6Ag + KАgO + C76H52O49 + 4H2 O+7KNO3.

Түзілген Ag мицелланы тұрақтандырушы болып табылады, оның үстіне AgO иондары қондырылып, потенциал анықтаушы ионының қызметін атқарады, ал калий иондары қарсы иондар болып табылады. Күміс золінің мицелласының құрылымын схема бойынша келесі түрде өрнектейді:

{m[Ag]nAgO-(n-x)K+}xxK+

*14.2. Марганец диоксидінің золі.*

Марганец тұзын аммиакпен тотықсыздандырады. 50 мл суға 5%-дық KMnO4 ерітіндісінің 1 мл-н қосып, қайнағанша қыздырады. Содан кейін қоспаға концентрленген аммиак ерітіндісінің 2,5 мл-ін 0,5 мл-ден (порциялап) тартпа шкаф астында қосады. Аммиактың әрбір порциясын қосқаннан кейін қоспаны араластырады және қайнағанша қыздырады. Қызыл қоңыр түсті золь түзіледі:

2KMnO4 + 2NH3 + H2O → 2MnO2↓ + 2KOH + N2 + 3H2O.

Түзілген зольдің мицелласының құрылымын жазыңыздар.

*14.3. Маргенец диоксидінің золі.*

Марганец тұзын натрий тиосульфатымен тотықсыздандырады. Сыйымдылығы 50 мл-лік колбаға 5% -дық KMnO4 ерітіндісінің 1 мл-ін және 19 мл дистилденген су құяды. Осылайша сұйытылған ерітіндіге 56 тамшы 2%-дық Na2S2O3 ерітіндісін араластыра отырып қосады. Қоңыр қызыл түсті золь түзіледі.

2KMnO4 + 6Na2S2O3 + 4H2O → 2MnO2↓ + 3Na2S2O6 + 2KOH + 6NaOH.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.4 Алмасу реакциясы. Калий-темір (III) гексацианоферрат (II) золі (берлин лазурінің золі):*

FeCl3 + K4 [Fe(CN)6 ] → KFe[Fe(CN) 6]↓ + 3KCl.

20 мл дистилденген суға 2-3 тамшы қаныққан FeCl3 ерітіндісінен қосады, соңынан араластыра отырып 4%- дық K4[Fe(CN)6] ерітіндісінен 1тамшы тамызады. Көк жасыл түсті золь түзіледі.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.5. Күміс иодидінің золі.*

50 мл дистилденген суға 5мл 1%-дықAgNO3 ерітіндісінен қосады. Содан кейін үстіне араластыра отырып, 1%-дық KI ерітіндісінің 0,5 мл-ін тамшылата отырып қосады. Ақшылт-сары түсті золь пайда болады:

AgNO3 + KI → AgI↓+KNO3.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.6. Гидролиз реакциясы. Темір гидроксидінің золі.*

Қайнап тұрған судың 20 мл-іне FeCl3 қосылысының қаныққан ерітіндісінің 1-2 тамшысын қосады. Осы кезде шие түстес қызыл темір гидроксидінің золі түзіледі:

FeCl3 + 3H2O → Fe(OH)3↓ + 3HCl.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.7. Темір фосфатының золі.*

10 мл суға қаныққан FeCl3 ерiтiндiсiнің 20 мл-ін және 2%-дық CH3COONa ерітіндісінің 10 тамшысын қосады. Осы ерітіндіге тамшылата отырып 10%-дық Na2HPO4 ерітіндісін ұлпа тәрізді ерімейтін темір фосфаты түзілгенше қосады. Тұнба реакцияласпай қалған FeCl3 әсерінен пептизацияланады.

FeCl3 + Na2HPO4 + CH3COONa → FePO4↓ + 3NaCl + CH3COOH.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.8. Алюминий фосфатының золі.*

10 мл суға 20%-дық AlCl3 ерітіндісінің 20 тамшысын және 2%-дық CH3COOH ерітіндісінің 10 тамшысын қосады. Алынған ерітіндіге тамшылатып 10%-дық Na2HPO4 ерітіндісінен араластыра отырып қосады. Ерітіндіні AlPO4 ұлпасы түзілгенше қосады. Пептизатор қызметін AlCl3 ерітіндісінің артық мөлшері атқарады.

AlCl3 + Na2HPO4 + CH3COONa → AlPO4↓ + 3NaCl + CH3COOH.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.9. Темір молибдатының золі.*

20 мл суға 2%-дық (NH4)2MoO4 ерітіндісінен 10 тамшы қосады.Үстіне қаныққан FeCl3 ерітіндісінен 10 тамшы тамызады. Түзілген темір молибдатын шайқағанда ерітіндідегі (NH4)2MoO4 -ның артық мөлшерімен пептизацияланады.

2FeCl3 + 3(NH4)2MoO4 → Fe2(MoO4)3↓ + 6NH4Cl.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.10. Қорғасын молибдатының золі.*

20 мл суға 12%-дық Pb(NO3)2 ерітіндісінің 20 тамшысын қосады. Содан кейін үстіне тамшылата отырып 2%-дық (NH4)2MoO4 ерітіндісінен түзілген тұнба ерімейтін жағдайға келгенше қосады. Қорғасын молибдаты тұнбасын шайқағанда ерітіндідегі қорғасын нитратының артық мөлшерімен пептизацияланады, нәтижесінде жалтыраған золь түзіледі:

Pb(NO3)2 + (NH4)2MoO4 → PbMoO4↓ + 2NH4NO3.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.11. Берлин лазурінің золі*.

20 мл суға 20%- дық K4 [Fe(CN)6] ерітіндісінің 5 тамшысын және 4-5 тамшы қаныққан FeCl3 ерітіндісін қосады. Түзілген берлин лазурінің тұнбасын сүзгі қағазынан өткізіп, сумен шаяды, соңынан концентрациясы 0,15 моль/л болатын қымыздық қышқылының ерітіндісін құяды. Тұнба C2O42- иондарының адсорбциялануы есебінен қымыздық қышқылымен пептизацияланады және сүзгі қағазынан берлин лазурінің көк золі өтеді.

K4 [Fe(CN)6] + FeCl3 → KFe[Fe(CN)6]↓ + KNO3.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

*14.12. Мыс (II) гексацианоферратының (II) золі.*

Фарфор табақшада Cu2[Fe(CN)6] тұнбасын алады. Ол үшін 20%-дық K4[Fe(CN)6] ерітіндісінің 10 тамшысымен 10%-дық Cu(NO3)2 ерітіндісінің 10 тамшысын араластырады. Тұнбаны сүзгі қағазынан өткізіп, сумен шаяды. Фильтраттың алғашқы порциялары түссіз болады, ал кейін сұр жасыл золь пайда болады. Қос иондық қабат реакцияға түспей қалған Cu(NO3)2 ерітіндісінің артық мөлшерінен түзіледі.

2Cu(NO3)2 + K4[Fe(CN)6] → Cu2[Fe(CN)6] + 4KNO3.

Түзілген зольдің формуласын жазыңыздар.

**№ 15-зертханалық жұмыс**

**Қозғалмайтын бөліну бетіндегі адсорбция. Сірке қышқылының көміртек бетіндегі адсорбциясының изотермасын анықтау**

*Теориялық бөлімі.* Гетерогенді жүйелерде фазааралық бөліну беттерінде орналасқан қатты денелер мен сұйықтықтардың молекулаларының беткі қабаттары фазалардың көлеміндегі молекулалармен салыстырғанда артық Гиббс энергиясына ие. Бұл фазалық шекараларда жүретін физикалық және химиялық үдерістердің себебі болып табылады. Осындай үдерістер **беттік құбылыстар** деп аталады.Олардың ішінде негізгілері –адсорбциялық үдерістер. Олар беттік Гиббс энергиясын төмендетеді, сондықтан өз еркімен жүреді және фазалардың бөліну беттерінде газдардың немесе еріген заттардың жинақталуына әкеледі. Фазалардың бөліну беті неғұрлым ұлғайса, соғұрлым жүйенің қасиеттері оның беттік қасиеттеріне тәуелді (заттың жоғары дәрежелі майдалануы немесе кеуектілігі).

Беттік Гиббс энергиясының өлшемі *беттік керілу − σ* болып табылады (өлшем бірлігі Дж/м2 немесе Н/м). Фазалардың бөліну бетінде қарқынды адсорбцияланатын және беттік керілуді төмендететін заттар *беттік-активті* деп аталады **(БАЗ),** бұл кезде жүйеде Гиббстің беттік энергиясының қоры азаяды, егер заттар беттік керілуді жоғарылатса, онда мұндай заттар *беттік инактивті заттар* **(БИЗ)** деп аталады. Беттік активті заттардың еру кезіндегі еріткіштің беттік керілу шамасын өзгерту қабілетін *беттік активтілік* деп атайды. Беттік активтіліктің өлшемі ретінде **G** шамасы, яғни беттік керілудің концентрациясы бойынша дифференциалының қатынасы алынады

**G = **

Беттік керілудің өлшем бірлігі Дж·м/моль немесе Н·м2/моль. Тұрақты температурада (Т=const) ерітіндінің беттік керілуінің еріген зат концентрациясына тәуелділігін көрсететін графикалық қисықты *беттік керілу изотермасы* (σ = f(C)) деп атайды (12-сурет).

σ

0 С

12-сурет. Беттік керілу изотермасы.

*Сорбция үдерістері*

Сұйық заттар мен қатты денелердің газ немесе еріген заттарды сіңіру үдерістері әртүрлі механизммен жүруі мүмкін, ол үдерістерді жалпы түрде *сорбция* деп атайды.

Сіңіруші заттар – *сорбенттер*, сіңірілетін газ немесе еріген зат – *сорбат* немесе *сорбтив* деп аталады.

Сорбциялық үдерістердің негізгі төрт түрі бар: *абсорбция, адсорбция, түтікшелі конденсация, хемосорбция.*

*Абсорбция* деп газдың немесе будың, қатты заттың немесе сұйықтықтың бүкіл көлемінде сіңірілуін айтады. Бұл үдерістердің нәтижесі – сұйық немесе қатты ерітіндінің түзілуі. Газ молекулаларының қатты немесе сұйық фазада таралуы негізінен диффузия арқылы жүзеге асады. Температураның артуы абсорбция процесін жылдамдатады.

*Адсорбция* деп бір заттың басқа қатты немесе сұйық заттың бетінде өздігінен жиналуын айтады.

Адсорбцияланатын (сіңетін) зат – адсорбат немесе адсорбтив деп аталады, ал өз бетіне басқа затты сіңіретін затты – адсорбент деп атайды. Адсорбция таза беттік үдерістер, мұнда адсорбтивтің (газ немесе еріген зат) иондары немесе молекулалары адсорбент бетімен Ван-дер-Ваальс күштері, сутектік байланыс, электростатикалық күштер арқылы әрекеттеседі. Мұндай үдерістердің жылдамдығы жоғары, адсорбция тез арада өтеді. Адсорбция үдерістері қайтымды, кері үдерісті десорбция деп атайды.

Адсорбция температураға, қысым мен адсорбтивтің табиғатына, адсорбенттің табиғаты мен меншікті бетіне байланысты болады.

***Қатты денелердің бетіндегі адсорбция***

Еріген заттарды қатты адсорбенттермен сіңіру кезінде меншікті адсорбцияны Гиббс теңдеуі бойынша есептеу мүмкін емес, себебі қатты дене − сұйық бөліну шекарасында беттік керілуді өлшеу әдістері анықталмаған. Сіңірілген заттың (адсорбаттың) мөлшерін оның ерітіндідегі концентрациясының өзгеруі бойынша анықтайды. Меншікті адсорбцияның шамасы А қатты адсорбенттер үшін (1 кг адсорбентке адсорбцияланған зат мөлшері, моль) және ерітіндідегі тепе-теңдік концентрациясы тұрақты арқылы байланысады:

А = Г = = C1/n

Бұл жерде: х – адсорбцияланған зат мөлшері, моль; m – адсорбенттің массасы, кг; К, 1/n – константалар.

К тұрақтысы адсорбент пен адсорбаттың табиғатына тәуелді және кең шектерде өзгереді. Оның физикалық мағынасы: тепе-теңдік концентрациясы бірге тең кезіндегі адсорбцияның шамасын көрсетеді. Адсорбциялық көрсеткіштің 1/n мәні аралығында өзгереді және температураға, адсорбаттың табиғатына тәуелді. Екі константаның шамаларын графикалық түрде анықтайды. Ол үшін жоғарыда көрсетілген теңдеуді логарифмдейді:



Тәжірибелік жолмен x/m мәндерін анықтап, lg(x/m) – lg C координаталарда графигін тұрғызады (13-сурет). Ордината осінен қиылысатын түзу кесіндіні **lg K** шамасын, ал сызықтың тангенс бұрышы - **1/n** шамасын көрсетеді.

Фрейндлих теңдеуінің бір кемшілігі – теңдеу бойынша концентрацияның артуына сәйкес адсорбция да шексіз өседі, ал іс жүзінде адсорбцияның белгілі бір шегі бар.

Lg(x/m)

α Lg K lg C

0

13-сурет. Фрейндлих теңдеуіндегі константаларды анықтау графигі.

***15.1 Көмірдің бетіне сірке қышқылының адсорбциялануын анықтау***

2н сірке қышқылын сұйылту арқылы концентрациясы мен көлемі кестеде көрсетілгендей етіп, алты колбада ерітінділер дайындайды.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Колба нөмері | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ерітінді көлемі, мл |  |  |  |  |  |  |
| Нормалдылығы |  |  |  |  |  |  |

Сірке қышқылының дәл концентрациясын 0,1 н NaOH (индикатор – фенолфталеин) ерітіндісімен титрлеу арқылы анықтайды. Бұл үшін 1-ші, 2-ші , 3-ші колбалардан пипеткамен 10 мл, ал 4-ші, 5-ші колбалардан 5 мл, 6-шы колбадан 2 мл ерітінді алып титрлейді. Осылайша барлық колбаларда 20 мл-ден ерітінді қалады. Әрбір колбаға 0,6 г көмір салып, барлық колбаларды жақсылап 10 минут шайқайды. Сүзгі қағазының көмегімен әрбір колбадағы қоспаны жеке-жеке сүзеді.

Алғашқы титрлеу кезінде алынған ерітінділер көлеміне сәйкес сынама сүзгілерінен де дәл солай көлем алып, сірке қышқылының сандық мөлшерін титрлеу арқылы анықтайды.

Алғашқы және соңғы титрлеу арасындағы айырмашылық (20 мл-ге шағып есептегенде) 20 мл сірке қышқылын 0,6 г көмірді сіңіргендегі сандық мөлшерін береді.

Көмір қосылмаған кездегі сірке қышқылының титрлеу үдерісі оның бастапқы концентрациясын, ал фильтратты титрлеу – сірке қышқылының адсорбцияланудан кейінгі концентрациясын көрсетеді.

x = (C – C1) · V.

Нәтижелерді график түрінде бейнелеңіздер. Ол үшін абсцисса осіне С1 мәндерін, ал ордината осіне x/m мәндерін белгілейді. Мұндағы m – сіңіргіштің массасы. Алынған қисық адсорбция изотермасы болып табылады, K және 1/n мәндерін графиктік тәсілмен анықтау үшін жоғарыда көрсетілгендей етіп, абсцисса осіне lgC1 мәндерін, ал ордината осіне lg x/m мәндерін белгілейді. Табылған нүктелер түзу сызықтық бойында жатуы тиіс. Түзудің абсцисса осіне иілген бұрыштың тангенсін өлшейді, бұл 1/n өлшемін береді. Түзудің ордината осімен қиылысу нүктелерінің арақашықтығы lgK өлшеміне сәйкес келеді. Фрейндлихтің эмперикалық теңдеуі келесі түрде жазылады:

x/m = KC1/n,

мұндағы К және 1/n – эмпирикалық константалар.

Адсорбция үдерісінің изотермасын тұрғызу және Фрейндлих теңдеуіндегі константаларды анықтау адсорбциясының әртүрлі үдерістеріне түрлі адсорбенттер мен адсорбтивтерге сандық салыстырмалы сипаттамалар беруге мүмкіндік береді. Зерттеулер нәтижелерін кестеге толтырады.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Жуықтап алынған  концентрациясы | С,  моль/л | С1,  моль/л | X=(C-С1)V,  моль/л | x/m  моль/л | lgC1 | lg x/m |
| 1  2  3  4  5  6 |  |  |  |  |  |  |  |

*15.2 Құрамында кальций және қорғасын иондары бар ерітінділердегі адсорбция*

Пробиркаға 3-4 мл 0,1%-дық қорғасын ацетаты ерітіндісін алып, үстіне активтелген көмір салып, пробирканы 2 минут жақсылап шайқайды. Содан кейін сүзеді. Осыдан кейін фарфор пластинкаға бір тамшыдан фильтрат және калий бихроматы ерітіндісінен тамызады. Сары түсті тұнбаның түзілмегеніне назар аударыңыздар. Бұл қорғасын иондарының көмірге толық адсорбцияланғанын көрсетеді.

Келесі екі пробиркаға 0,02 н кальций нитратының ерітіндісінен біраз мөлшерде құйыңыздар. Бірінші пробиркадағы кальций иондарын аммоний оксалатымен анықтайды. Екінші пробиркадағы ерітіндіні активтелген көмірмен өңдеңіздер, соңынан ерітіндіде кальций иондарының жоқ екенін дәлелдеңіздер.

*15.3 Адсорбция үдерісіне еріткіштің әсері (таңдамалы адсорбция)*

а) Бірінші пробиркаға 5 мл әлсіз боялған сулы фуксин ерітіндісінен, келесіге – 5 мл әлсіз боялған фуксиннің спиртте дайындалған ерітіндісін алып, үстіне 0,1 г көмір ұнтағын салып, шайқайды. Соңынан сүзеді. Спиртте дайындалған ерітіндіде фуксин адсорбцияланбайды.

ә) Екі пробиркаға да бір микрошпательден активтелген көмір салыңыздар. 1-ші пробиркаға 3-4 мл метилен көгінің сулы ерітіндісін, 2- ші пробиркаға 3-4 мл метилен көктің спиртте дайындалған ерітіндісін (екі ерітіндінің бояулары бірдей болу керек) кұяды. Пробиркадағы ерітінділерді 1-2 минут шайқап, соңынан сүзеді. Спирттегі ерітінді ғана боялған күйінде қалады.

*15.4 Жүннің боялуы.*

Үш пробиркаға 5 мл-ден 0,05 %-дық метил көктің ерітіндісін құяды. Екінші пробиркаға 5 тамшы 2 н НСІ ерітіндісінен, үшінші пробиркаға 5 тамшы 2 н NaOH ерітнідісін тамызады. Үш пробиркаға ақ жүннен иірілген жіп салып, 20-30 минутқа қалдырады. Осыдан кейін пробиркалардағы ертініділерді құйып алып, жіпті салқын сумен жақсылап жуады. Жіп сілті ерітіндісінде өте күшті боялады, нейтрал ортада – әлсіз түрде боялады, ал қышқыл ортада боялмайды. Қышқыл және сілті ерітінділерінде жүн қандай электрлік зарядқа ие? Қышқылды бояғыш заттардың, мысалы, эозиннің сілтілік немесе қышқылдық ерітінділерінде жүн боялды ма? Тексеріңіздер.

*15.5 Бояғыш заттар мен зольдердің активтелген көмірмен адсорбциялануы.*

Бес пробиркаға 1-2 микрошпатель активтелген көмір салады және 3-4 мл сұйытылған мынадай ерітінділерден құяды: 1-ші пробиркаға метилен көк, 2-ші пробиркаға эозин, 3-ші пробиркаға темір гидроксидінің золін, 4-шіге марганец диоксидінің золін, 5-ші пробиркаға берлин лазурының золін құяды. Пробиркадағы ерітінділерді 3-5 минут жақсылап шайқап, содан кейін алдын-ала суланған фильтр қағаздарымен таза пробиркаларға сүзеді. Фильтраттан түссіз немесе әлсіз боялған сұйықтар өтеді.

**№16-зертханалық жұмыс**

**Желатиннің ісінуі. Желатиннің ісінуіне электролиттердің әсері**

*Теориялық бөлімі.* **Жоғары молекулалық қосылыстарға** молекулалық массасы 104 – 106 және одан да жоғары қосылыстар жатады. ЖМҚ шығу тегі бойынша табиғи (белоктар, жоғары полисахаридтер, пектиндер, табиғи каучук) және полимеризация мен поликонденсация үдерістері нәтижесінде алынған синтетикалық (пластмассалар, синтетикалық талшықтар) болып жіктеледі. ЖМҚ молекулаларын **макромолекулалар**  деп атайды.

Іс жүзінде жоғары молекулалық қосылыстардың негізгі қасиеттері олардың құрылымымен тығыз байланысқан.

Макромолекулалардың құрылымына байланысты оларды негізгі үш типке бөледі:

1. Түзу сызықты полимерлер − өзара байланысқан мономерлердің ұзын тізбегінен тұрады. Оларға табиғи каучук, целлюлоза, казеин және көптеген синтетикалық полимерлер жатады.
2. Тармақталған полимерлерде негізгі тізбекке жанама тізбектер жалғасады. Бұл крахмалдың молекулаларына тән.
3. Тігілген (тор тәріздес) полимерлер. Мұндай құрылым, мысалы резинаға тән.

*Жоғары молекулалық қосылыстардың қасиеттері*

ЖМҚ нағыз және коллоидтық ерітінділер түзе алады. ЖМҚ ерітінділері өздігінен түзіледі және термодинамикалық тұрғыдан тұрақты болады. Ерітінді сипаты жоғары молекулалық қосылыстың еріткішке ынтықтылығына байланысты. ЖМҚ полярлығы еріткіш полярлығымен сәйкес болса, нағыз, яғни молекулалық ерітінді түзіледі (мысалы, агар-агар немесе желатин суда немесе каучук полярсыз еріткіште). Егер ЖМҚ мен еріткіш полярлықтары сәйкес болмаса, онда зольдер немесе дисперсиялар пайда болады. ЖМҚ-лардың молекулаларының еруі, төменгі молекулалалық қосылыстардың еруі сияқты жылудың бөлінуі немесе сіңірілуі арқылы жүреді.

*Ісіну* − еріткіштің полимерге енуі нәтижесінде соңғысының көлемі мен массасының арту (ұлғаю) құбылысы.

Полимерлердің еріткішпен әрекеттесу кезінде еріткіш молекулалардың полимерге, ал полимер молекулалардың еріткішке өзара диффузиясы басталады. Еріткіштің молекулаларының диффузиясының жылдамдығы макромолекулалардың диффузиясының жылдамдығымен салыстырғанда бірнеше есе жоғары, сондықтан бастапқы кезде еру тек бір бағытта жүреді, яғни еріткіштің молекулалары полимердің молекулаларына өтіп, макромолекулалардың иілгіш звеноларының арасына орналасып, олардың әрекеттесуін әлсіретіп, нәтижесінде макромолекулалар бір-бірінен алшақтап, ерітіндіге өтеді.

Ісіну өлшемі ретінде ісіну дәрежесі α алынады:

α = , % немесе α = , %.

мұнда: α – ісіну дәрежесі; m1, V1 – ісінуге дейін полимерлердің (ЖМҚ-ның) бастапқы массасы немесе көлемі (мг немесе мл); m2, V2 – існуден кейінгі ЖМҚ-ның массасы немесе көлемі (мг немесе мл).

Ісінудің жылдамдығы мен дәрежесіне еріткіштің және ЖМҚ табиғаты, температура, қысым, ортаның рН-ы, электролиттердің қатысуы, заттың майдалану дәрежесі (дисперстілігі) сияқты факторлар әсер етеді. Полимердің құрылымы мен температураға байланысты ісінуі екі түрлі болуы мүмкін: *шектеулі* және *шектеусіз*. Шектеулі ісіну кезінде α шекті мәнге жетеді, одан кейін, ісіну уақытқа тәуелді болмайды (желатин салқын суда), яғни ісіну үдерісі тоқтайды. Шектеусіз ісіну кезінде ісіну қисығы максимум арқылы өтеді, содан кейін полимердің толық еруінің нәтижесінде ісіну дәрежесі 0-ге дейін төмендейді (желатин ыстық суда).

α 1

2

τ

13-сурет. Кинетикалық ісіну қисықтары.

1-шектеулі ісіну; 2-шектеусіз ісіну.

Полимерлердің ерітінділері оларды жақсы ерітетін сұйықтықтарда агрегаттық тұрақтылыққа ие. Полимерлердің ерітінділерінің тұрақтылығын бұзу үшін ЖМҚ ерігіштігін төмендету жолымен – электролиттерді немесе еріткіш еместерді (полимер нашар еритін еріткішті) қосады. Мысалы, белоктар мен полисахаридтер үшін еріткіш емес этанол, ацетон болып табылады.

ЖМҚ ерітіндісіне электролиттерді және еріткіш еместерді қосып ЖМҚ-ны бөліп алу үдерісі *тұздау* деп аталады.

ЖМҚ-ны тұздау механизмінің негізінде дегидратация үдерісі жатыр. Енгізілген электролит иондары полимер макромолеккулаларынан еріткіштің басым бөлігін өзін «сіңіріп» алады, сонымен жүйедегі еріткіштің мөлшерін азайтады. Полимердің тезарада тұндырылуы байқалатын электролит концентрациясын ЖМҚ-ның *тұздау табалдырығы* деп атайды.

Полимерлерді тұнбаға түсіру қабілеттілігіне сәйкес ең жоғарғы тұздау эффектісін бойынша аниондар мен катиондар келесі лиотропты қатарға орналасады:

1. SO42-> CI-> NO3-> Br-> I- > CNS-
2. Li+ > Na+ > K+ > Rb+ > Cs+

ЖМҚ ісінуіне иондар әсерінің лиотроптық қатары тұздау эффектісі бойынша кері ретке ие.

Көрсетілген электролиттерді қолдана отырып, белоктарды бір-бірінен бөлуге болады.

*Полиэлектролиттер.* Құрамында ионогендік топтары бар ЖМҚ-ларды полиэлектролиттер деп атайды. Түзілген иондардың сипаты бойынша полиэлектролиттерді үш топқа бөледі:

1. Құрамында −СОО- немесе OSO3- топтары бар қышқылды типті полиэлектролиттер (крахмал, агар-агар).
2. Құрамында NH4+ тобы бар негіздік типті полиэлектролиттер. Ондай полимерлерді синтетикалық жолмен алады.
3. Құрамында әрі қышқылдық, әрі негіздік топтары бар ЖМҚ – полиамфолиттер (- СОО- және NH4+ топтарымен белоктар, синтетикалық полимерлер).

Ерітінді рН-на байланысты белоктардың макроиондары оң зарядта (қышқылдық ортада - NH4+ топтар есебінен) немесе теріс зарядта (сілтілік ортада – СОО- топтар есебінен) болады. Белоктың осы күйлері арасында тағы бір күйі болады, бұл кезде ионданған қышқылдық топтар саны ионданған негіздік топтар санына тең және ерітіндідегі белок макромолекуласының жалпы заряды нөлге тең. Осындай тең зарядты күйін *изоэлектрлік* деп, ал осы күйге сәйкес келетін рН мәнін *изоэлектрлік нүкте* деп атайды (ИЭН).

Белоктың диссоциациялануын қышқылдық, сілтілік және ИЭН-де келесі теңдеулер арқылы көрсетуге болады:

RNH2COOH + H+ → R-NH3+ - COOH

RNH2COOH + OH- → R-NH2 – COO- + H+

RNH2COOH + H2O → OH- + NH3+ - R- COO- + H+

ИЭН-де макромолекуланың әр текті зарядталған иондар (звенолар) бір-біріне тартылып макромолекула сығылады. Изоэлектрлік күйден тыс аттас зарядтардың саны артады, олардың бір-бірінен тебілуі макромолекуланың түзілуіне әкеледі. ИЭН-де белоктардың қасиеттері өзгереді – белоктар ерітініділерінің тұтқырлығы кемиді, ісіну нашар жүреді, ерігіштік азаяды, электрлік қозғалғыштығы нөльге дейін түседі.

Мысал ретінде желатиннің ісінуінің рН-қа тәуелділігін көрсететін ісіну қисығын қарастырайық. Желатиннің изоэлектрлік нүктесі рН=4,7 болады да, ісіну қисығының минималды мәні рН-тың функциясы ретінде осы нүктеден өтеді.

η(α)

pH

14-сурет. Орта рН-на желатиннің ерітінді тұткырлығы мен ісінуінің тәуелділігі.

*16.1 Желатиннің ортаның рН мәніне байланысты ісінуі.*

Диаметрі бірдей алты жіңішке пробиркаға 1 г желатин ұнтағын салып, үстіне 10 мл-ден кестеде көрсетілгендей ерітінді қосады. Пробиркаларды ақырын шайқайды, осыдан кейін оларды 1 сағатқа қалдырады. Бір сағаттан кейін қайта шайқайды, ұнтақтың пробирка түбіне отыруына мүмкіндік береді, соңынан миллиметрлік қағаз жолағының көмегімен ұнтақтың биіктігін анықтайды, көлемнің өсуі бойынша ісіну дәрежесін анықтайды. Потенциометрде ерітіндінің рН мәнін өлшейді және сол бойынша ісіну дәрежесі мен рН тәуелділігінің графигін тұрғызады (α=f(рН)).

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Про-  бирка  № | Ерітінділер | Ісінуге  дейінгі  тұнбаның  биіктігі | Ісінгеннен  кейінгі  тұнбаның  биіктігі | Көлемнің  ұлғаюы | Ісіну  дәрежесі | Ерітіндінің  рН мәні |
| 1 | 0,2 н НСІ |  |  |  |  |  |
| 2 | 0,01 н НСІ |  |  |  |  |  |
| 3 | 0,001 н НСІ |  |  |  |  |  |
| 4 | Дистил.су |  |  |  |  |  |
| 5 | 0,02 н NaOH |  |  |  |  |  |
| 6 | 0,1 н NaOH |  |  |  |  |  |

*16.2 Желатиндеуге электролиттердің әсері*

Алты пробиркаға 400С дейін қыздырған кездегі 10 %-дық желатин золінен 5 мл-ден құяды. Пробиркаларды дәл сондай температурадағы суы бар стаканға орналастырады. Бір пробиркаға 5 мл су, ал қалғандарында – 5 мл 2М натрий тұздарының ерітіндісі: натрий хлоридін, йодидін, нитратын, роданидін және сульфатын дәл сол температурада қосып, араластырады. Пробиркаларды стаканнан шығарып, мұздай су ағынында бөлме темпратурасына дейін салқындатады. Осыдан кейін оларды штативке орналастырып, уақытты сағат бойынша белгілейді. Осылайша қанша уақыт өткенде кілегей түзілгенін анықтайды. Пробиркаларды еңкейткенде ерітінділер төгілмеуі керек. Әрбір пробирка үшін желатиндену жылдамдығына әсер етуші аниондардың орналасу ретін анықтап, қорытынды жасайды. Мұны ісінуге арналған аниондар ретімен салыстырыңыздар.

*16.3 Белоктардың ісінуіне электролиттердің және бейэлектролиттердің әсері*

Диаметрі бірдей сегіз жіңішке пробиркаға массасы 1 г құрғақ желатин ұнтағын өлшеп, кестеде көрсетілгендей 10 мл ерітінді қосады. Бір сағат уақыт өткеннен кейін миллиметрлік қағаздың жолақтарының көмегімен тұнбаның биіктігін анықтайды. Ісіну дәрежесін келесі формула бойынша есептейді:

α = , %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Ерітінді | H2O | HCI | NaOH | NaCI | Na2SO4 | NaJ | сахароза | мочевина |
| Концентрация | - | 0,01М | 0,01М | 1 М | 1 М | 1 М | 10% | 10% |
| Ісінуге дейінгі  тұнбаның  биіктігі |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ісінгеннен  кейінгі  тұнбаның  биіктігі |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ісіну дәрежесі, % |  |  |  |  |  |  |  |  |