

1-ЖҰМЫС

ЕРІТІНДІЛЕРДЕ КОМПЛЕКСТІ ТҮЗІЛУШІЛІКТІҢ СПЕКТРОФОТОМЕТРЛІК ЖОЛМЕН ЗЕРТТЕЛУІ ТЕОРИЯЛЫҚ БӨЛІГІ

Ерітінділердегі комплексті қоспалардың құрамын және олардың құрамдарының константаларын анықтау үшін спектрофотометрлік тәсіл пайданылады. Жайшалықта Бер заңы деп аталады, дәлірек Ламберт-Бугер-Бер заңы, белгілі заттың сәуле жұтуының шамасын сипаттайтын негізгі заң. Математикалық түрде бұл заң былай жазылады:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon' c l} \quad (1)$$

мұнда I_0 - түсірілген монохроматты сәуленің интенсивтілігі; I - толықтығы l (см) қабатты өткен сәуленің интенсивтілігі; C - жұтушы бөлшектер концентрациясы, моль/л; ε' - өшірудің молярлық коэффициенті деп аталатын толқын ұзындығының λ белгілі мәніне сай келетін алынған затқа тән тұрақты шама.

Бер заңы көбіне мынадай түрде жазылады:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l \quad (2)$$

мұнда ε - өшірудің ондық молярлық коэффициенті. A шаманы жарықжұтушы не оптикалық тығыздылық деп атайды. Егер де ерітіндіде әр түрлі жұтушы бөлшектер болса, онда белгілі толқын ұзындығы үшін

$$A = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \dots + \varepsilon_n C_n l \quad (3)$$

мұнда $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ - концентрациялары C_1, C_2, \dots, C_n - бөлшектердің өздеріне сай өшірудің молярлық коэффициенттері.

Егер де жұтушы бөлшектердің табиғаты мен саны тұрақты және монохроматты сәуле пайдаланылатын болса, Бер заңы теория жүзінде бар уақытта орындалады. Бірақ та іс жүзінде ерітінділердің құрамының өзгеруі салдарынан немесе приборлардың қате жіберу салдарынан түзу сызықтықтан ауытқулар байқалады. Бер заңы концентрация $C < 10^{-2}$ М кезінде ғана орындалатындығы ережеге айналып кетті.

Сонымен, (3)-теңдеудің көрсетуі бойынша, кейбір жұтушы бөлшектердің өзара байланыстары мүмкіншілігінше концентрацияның сызықты функциясы болып келеді.

Ерітінділердегі комплексті түзу процесін зерттеудің потенциометрлік тәсілге қарағанда спектрофотометрлік тәсілдің бір артықшылығы сол, бұл тәсіл ерітінді ішіндегі бөлшектердің табиғаты мен саны жөнінде мәлімет бере алады.

Ерітінділерде тепе-теңдіктерді зерттеуде пайданылатын фонды электролиттер (NaClO_4 , NaNO_3 және т.б.) 200-ден 1000 нм аралығындағы спектрлік аумақта жұтпайды, сондықтан A -ның мәніне өзгеріс енгізбейді. Спектрдің осы аумағы УФ және көрінетін облыстарда жұмыс істейтін қазіргі спектрофотометрлердің жұмыс атқару диапазондарына сай келеді.

Бойында тұрақты мөлшерде металл (М) және мөлшері біртіндеп көбейтін лиганд (L) ұстайтын қарапайым жағдайда кейбір ерітінділердің УФ және көрінетін облыстардағы жұту спектрлері бір-біріне миңгестіріледі де, А-жұтылуы тұрақты болып қалатын спектрлердің қиылысуынан шығатын нүктелерді табады. Мұндай нүктелер изобестік нүктелер деп аталады. Осыларға қарай отырып, осындай бір немесе бірнеше нүктелер арқылы тепе-теңдік формалардан тұратындықтары жайлы мәлімет алуға болады деп есептелінеді.

Мұндай болжам екі түрлі себепке байланысты дұрыс болмауы мүмкін: а) саны екеуден артық жұтушы формалардың өшіру молярлық коэффициенттері тең бірдей болулары мүмкін; б) саны үш не одан артық өшіру молярлық коэффициенттері әр түрлі жұтушы формалар өзара байланыста "псевдоекікомпонентті"жүйе құруы мүмкін. Сондықтан, изобестік нүктенің орын алу фактісі ең аз дегенде екі жеке бөлшектің қатысатындығына куәгерлік жасауы мүмкін. Ал ерітіндідегі бөлшектер санын сенімді түрде анықтау үшін изобестік тәсіліден басқа да зерттеу тәсілдерін қолдану қажет.

Қатарлық номерлері 1,2,3,..j ерітінділер сериясын қарастыралық. Әрбір ерітінді өзінің меншікті жарықжұтушысымен сипатталады және оларға сай келетін өлшеген толқын ұзындықтары 1,2,3,...i. Алынған деректерді мынадай матрица түрінде жазуға болады:

$$\begin{matrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} & \dots & a_{i1} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} & \dots & a_{i2} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & \dots & a_{i3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{1j} & a_{2j} & a_{3j} & \dots & a_{ij} \end{matrix} \quad (4)$$

мұнда a_{ij} -ншы ерітіндінің j-толқын ұзындығына сай келетін жарықжұтушылығы және ол А - матрицаның (4) - түрінде жазылған элементі деп есептелінеді.

Егерде оның бағаналары мен жолдары сызықты байланыста болса, А-матрицаның анықтауышы нольге тең болатындықтан, матрицаның рангісі R А - ның сызықты тәуелді емес бағаналарының санына тең. (Матрицаның рангісі дегеніміз осы матрицадан алынған нольге тең болмайтын анықтауыштың қатарының ең үлкен мәні). Басқаша айтқанда, ранг R ерітіндідегі жұтушы бөлшектер санына тең.

Ерітіндідегі жұтқыш бөлшектер санын не графикалық, не есептеу жолымен анықтауға болады.

Графикалық тәсілдер жұтқыш бөлшектердің жалпы саны үштен аспайтын жүйелер үшін қолданылады. Матрицалық талдауға сүйенетін амал Бер заңы орындалатын жағдайлар үшін жарамды (2-ші теңдеу). Матрицалық талдаудың қорытындылары 1-ші кестеде ерітіндіде бір, екі және үш бөлшектердің қатысуы үшін тест түрінде келтірілген.

1 - кесте - Спектрофотометрлік деректер бойынша ерітіндідегі бөлшектер санын тексеру үшін функция

| Мүмкін бөлшектер саны | График тұрғызу үшін жарықжұту функциясы | | Дұрыстықтың критеріі |
|-----------------------|--|-----------------|--|
| | ординаталар осі | абсциссалар осі | |
| 1 | $a_{m_j} a_{ij}$ $i \neq m$ болмайтын барлық мәндер үшін (m - жұтудың максимумына сай келетін толқын ұзындығы) | | Координаталардың бас нүктесінен өтетін түзу сызықтардың жиынтығы |
| 2 | $a_{m_j} / a_{nj} a_{ij} / a_{nj}$ $i \neq m \neq n$ болмайтын барлық мәндер үшін (m - жарықжұтудың максимумына сай келетін толқын ұзындығы) | | Координаталардың бас нүктесінен өтетін түзу сызықтардың жиынтығы |
| 3 | $\frac{(a_{mx} a_{ij}) - (a_{my} a_{ix})}{(a_{mx} a_{iz}) - (a_{mz} a_{ix})} \frac{(a_{mx} a_{ij}) - (a_{mj} a_{ix})}{(a_{mx} a_{iz}) - (a_{mz} a_{ix})}$ $i \neq m, j \neq x, y, z$ (m - жұтудың максимумына сай келетін толқын ұзындығы; x, y, z - ерітінділердің кез келген белгілі нөмірлері) | | Ортақ қиылысу нүктесі бар түзу сызықтар тобы |

Егер де ерітіндіде не жұтушы бөлшектердің концентрацияларының қосындысын, не реакция жасайтын заттардың концентрацияларының қосындысын тұрақты түрде ұсталынып тұрса, онда екі және үш бөлшек енетінің тесеретін функциялардың графикалық суреттемелері жеңілденеді (2-ші кесте).

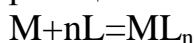
2 - кесте - Стехиометрлік тежеулер жағдайларындағы спектрофотометрлік деректер бойынша ерітіндідегі бөлшектер санын тексеру үшін функция

| Мүмкін бөлшектер саны | График тұрғызу үшін жарықжұту функциясы | | Дұрыстықтың критеріі |
|-----------------------|---|-----------------|---|
| | ординаталар осі | абсциссалар осі | |
| 2 | $a_{ij} - a_{ij'} a_{i'j'} - a_{ij'}$ $i \neq i'$ және $j \neq j'$ үшін | | Координаталардың бас нүктесінен өтетін түзу сызықтар тобы |
| 3 | $\frac{(a_{bj} - a_{bj'}) (a_{cj} - a_{cj'})}{(a_{ij} - a_{ij'}) (a_{ij} - a_{ij'})}$ $i \neq b \neq c$ және $j \neq j'$ үшін | | Түзу сызық немесе түзу сызықтар жиынтығы |

Жұтқыш бөлшектер саны үш не одан көбірек болған жағдайларда матрицаның рангысын анықтау үшін есептеу тәсілдерін қолдану қажет. Есептеудің артық тәсілі - жарықжұтқыш матрицаны (А-ны) үш бұрышты түрге келтіруге сүйену тәсілі. Бұл процедура (орындау тәртібі) мынадай: матрица А бірқатар элементарлы операциялар көмегімен өзіне эквивалентті түрленген мынадай матрицаға келтіріледі, ең үлкен элементтер оның бас диагоналына орналасады да, қалған төменгі элементтер нөлге тең болады. Осындай матрицаның рангі диагональ бойындағы нөлге тең емес элементтер санына тең.

Ерітіндідегі бөлшектер санын анықтағаннан кейін олардың құрамын анықтайды. Бұл тәсіл бойынша құрамында металл концентрациясы тұрақты, ал лиганд концентрациясы айнымалы ерітінділер сериясының жарықжұтқыштығын өлшейді. Егер де өте берік комплекс M_nL_n түзілсе, онда жарықжұтқыштықтың молярлық қатынасқа $[L]/[M]$ тәуелділігінің графигінде белгілі нүктеде шытыр сынығы бар қисық сызық пайда болады, ол сол нүкте комплекстегі компоненттер қатынасын көрсетеді, басқаша айтсақ, $n:m$ береді. Бұл тәсілді мынадай шарттар орындалса ғана пайдалануға болады: 1) тек бір ғана комплекс түзілетіндей металл және лиганд реакцияға түссе; 2) қиылысудың анық өрнектелген нүктесі болуы үшін комплекстің орнықтылық коэффициентінің мәні мүмкіншілігінше жоғары болса. Іс жүзінде реалды жүйелермалар үшін бұндай шарттар сирек сақталатындықтан, бұл тәсілдің қолданылу аймағы шекті.

Көбіне жиі изомолярлық сериялар (Жоб тәсілі) қолданылады. Мынадай реакция бойынша:



ML_n комплекстің түзілуін қарастыралық

Металл мен лиганд жалпы молярлық концентрацияларының қосындысы тұрақты түрде сақталатын ерітінділер сериясын даярлайды. Әрдайым концентрациясы бірдей металл мен лигандтың ерітінділері жалпы көлемін сақтай отырып, әр түрлі қатынаста араластырылады.

Бұл жағдайда

$$n = \frac{x_{\max}}{1 - x_{\max}} \quad (5)$$

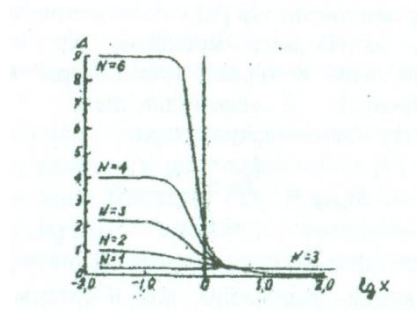
болатынын дәлелдеуге болады.

Мұнда x_{\max} - максимум нүктесіндегі лигандтың мольдік үлесі; $1 - x_{\max}$ - максимум нүктесіндегі металдың үлесі.

Егер де ерітіндінің жарықжұтуының лигандтың мольдік үлесіне X белгілі толқын ұзындығы кезіндегі тәуелділігінің графигін тұрғызатын болсақ, онда максимумы комплекстің құрамына сай келетін қисық сызық шығады (1 сурет).

Егер де осы толқын ұзындығы кезінде комплексті біріктірумен қатар металл да, лиганд та жұтатын болса, онда (3) теңдеу мынадай түрде жазылады:

$$\frac{A_{\text{бакл}}}{1} = \varepsilon_1 |M| + \varepsilon_2 |L| + \varepsilon_3 |ML_n| \quad (6)$$



1 – сурет – құрамы 1:1 комплекс үшін изомолярлы серия әдісімен алынған қисық

Ерітіндінің (6) теңдеу бойынша анықталған жарықжұтуы мен комплекстүзілуі жоқ деп шарт қойылғандағы есептелген $A_{\text{теор}}$ мәнінің айырымының өрнегі мынадай:

$$Y_{\text{есепт}} = A_{\text{бакл}} - A_{\text{теор}} = (\varepsilon_3 / ML_n - \varepsilon_1 / ML_n - n\varepsilon_2 / ML_n) \quad (7)$$

Жарықжұтудың алынған функциясы $Y_{\text{есепт}}$ комплексінің концентрациясына ML_n -ге тәуелді, басқаша айтқанда, комплекстүзілу процесін сипаттауға, $A_{\text{бакл}}$ -ға қарағанда, артықшылығы бар. Әлбетте, зерттелініп отырған облыста лиганд жұтпайды, сондықтан (7) теңдеу ықшамдалынады да, оның түрі мынадай болады:

$$Y_{\text{расч}} = (\varepsilon_3 / ML_n - \varepsilon_1 / ML_n) \quad (8)$$

Егер де $\varepsilon_3 > \varepsilon_1$, онда $/ML_n/$ ең үлкен мәні кезінде $Y_{\text{есепт}}$ максималды, және де $\varepsilon_3 < \varepsilon_1$, болса, онда $Y_{\text{есепт}}$ -тың құрамға тәуелділігінің графигінде оның мәні минималды.

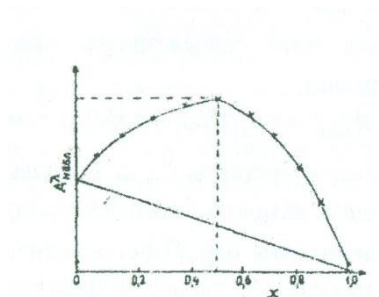
Изомолярлық сериялар тәсілін мынадай шарттар сақталынатын кезде, қолдануға болады: 1) сезімтал компоненттер зерттелінетін комплекстүзілу реакциясынан басқа процестерге қатыспауы керек; 2) массалар әрекеттесу заңы концентрациялық формада орындалуы керек, басқаша айтқанда, активті коэффициенттер тұрақты болуы керек. Осы шарт орындалу үшін концентрациясы жоғары фондық электролит қосады, онда ерітіндінің иондық күші тұрақты болып, өзгермейді; 3) зерттелінетін жүйеде тек қана бір комплекс түзіледі.

Комплекс түзілудің константаларын спектрофотометрлік деректер арқылы анықтаудың ең қолайлы тәсілі - сәйкес ерітінділер тәсілі.

Сәйкес ерітінділер деп лигандтар $/L/$ концентрациялары бірдей кезінде, белгілі құрамы бар ерітіндінің, металдың бір ионымен байланысқан лигандтардың орташа саны - \bar{n} бірдей ерітінділерді айтады (\bar{n} - Бьеррум түзілуінің функциясы). "Ерітінділердегі комплекстүзілулерді потенциометрлік зерттеу" деген тарауды қара".

$$\varepsilon_{\text{бакл}} = A_{\text{бакл}} - \varepsilon C_L / C_M \quad (9)$$

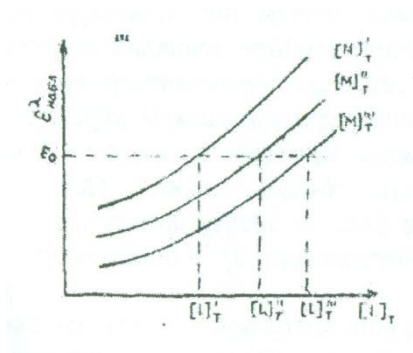
(9) бойынша сипатталатын $\varepsilon_{\text{бакл}}$, C_L және C_M - ерітіндідегі лиганд пен металдың қосылған концентрациялары, дәл \bar{n} - сияқты лиганд /L/-тың тепе-теңдік концентрациясына тәуелді. Сондықтан $\varepsilon_{\text{бакл}}$ бірдей ерітінділер сәйкес ерітінділер болып табылады.



2 – сурет – $C_M([M]_{\tau})$ әр түрлі концентрациялар үшін $\varepsilon_{\text{бакл}}=f(C_L(L)_{\tau})$ тәуелділігі

Практикада C_M концентрациясы тұрақты және C_L концентрациясы өсіп отыратын ерітінділердің сериясының жарықжұтуын $A_{\text{бакл}}$ өлшейді. Одан соң (9) теңдеуі бойынша $\varepsilon_{\text{бакл}}$ есептелінеді. C_M концентрациясы әр түрлі ерітінділер сериясына экспериментті қайталайды. Одан соң мәндері әр түрлі C_M кезіндегі $\varepsilon_{\text{бакл}}$ -дың C_L -ге тәуелділігінің тұрғызылады.

Енді $\varepsilon_{\text{бакл}}$ -дың кез келген мәніне сәйкес ерітінділердің құрамын анықтауға болады, басқаша айтқанда, мәндері тең /L/ үшін және \bar{n} үшін C_M концентрацияларын және соларға сай келетін C_L концентрацияларын.



3 – сурет – берілген ерітінділер сериялары үшін $C_L=f(C_M)$ тәуелділігі

\bar{n} -ді анықтаудан:

$$C_L = L + \bar{n} C_M \quad (10)$$

$C_L = f(C_M)$ тәуелділік графигінен \bar{n} -ді анықтап, (10) теңдеу бойынша $\varepsilon_{\text{бакл}}$ кез келген таңдап алынған мәніне сай /L/ анықталады. Осындай жолмен \bar{n} мен /L/ -дің бірнеше мәндерін білу арқылы Бьеррум тәсілі бойынша түзілудің константаларын есептеп шығарады.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛДЫ БӨЛІГІ

1-тапсырма. Ерітіндідегі бөлшектер санын және комплекстердің құрамын анықтау.

Жұмыстың мақсаты. Спектрофотометрлік деректерге сүйене отырып, ерітіндідегі бөлшектер саны мен түзілетін комплекстер құрамын анықтау.

Жұмыстың реті. 2 моль/л NaClO_4 ерітіндідегі концентрациясы 0,2-0,5 моль/л этилендиамин және никель хлоридінің ерітінділерін даярлау керек (концентрациялар бірдей мұғалім береді).

Жалпы көлемі 10 см^3 тұрақты болып қалатын, ерітінділер сериясын даярлау. Мысалы, 9 см^3 никель хлоридінің ерітіндісіне 1 см^3 этилендиамин ерітіндісін құйып араластырады; 8 см^3 никель хлоридінің ерітіндісіне 2 см^3 этилендиамин ерітіндісін қосады және т.т. Қадамы 30 нм диапазоны 500 -ден 750 -ге дейін толқын ұзындығы $6-7$ болатын ерітінділердің жарықжұтуын өлшейді.

Алынған қорытындыларды 3 – кестеге енгізіңіз

3 – кесте

| X_{Ni} | Толқын ұзындығы, нм | | | | | | | X_{en} |
|-----------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| | 500 | 530 | 560 | 590 | 620 | 650 | 680 | |
| | | | | | | | | |

Спектрдің мына облысы этилендиамин жұтпайды, сондықтан түзетілген жарықжұту $Y_{\text{есепт}}$ үшін (8)-ші теңдеуді пайдалануға болады. Комплексті түзілу жоқ кезде жарықжұту мына формула бойынша есептелінеді:

$$A_{\text{теор}} = \varepsilon_1 C (1 - X_{\text{en}})$$

мұнда $\varepsilon_1 \cdot \text{Ni}^{2+}$ ерітіндінің молярлық өшіру коэффициенті, C - никель (II) мен этилендиаминен тұратын қоспаның концентрациясы, X_{en} - этилендиаминнің мольдік үлесі (есте болу керек, егер де лигандтың немесе металдың үлесі жөнінде айтылғанда, барлық жағдайда да екі псевдокомпонентті жүйе жөнінде, басқаша айтқанда, еріткіш ескерілмейді). ε_1 - жеңіл анықтауға болады, өйткені $X_{\text{en}} = 0$

$$A_{\text{теор}} = \varepsilon_1 C$$

Енді (8)-ші теңдеу арқылы $Y_{\text{есепт}}$ барлық ерітінділер үшін есептеп шығаруға болады және деректерді 4-ші кестеге енгізу керек. Мұнда i - толқын ұзындығының номері; j - ерітіндінің номері.

4 – кесте - жарықжұтудың түзетілген мәндері

| j | X_{Ni} | Толқын ұзындығы, нм | | | | | | | X_{en} |
|-----|-----------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| | | 500 | 530 | 560 | 590 | 620 | 650 | 680 | |
| | | | | | | | | | |

Изомолярлық сериялар тәсілі арқылы бөлшектердің құрамдарын анықтау үшін Y_{ij} - ның құрамға тәуелділігінің графигін тұрғызу керек.

Ол үшін мына жүйелерді да зерттеуге болады: (Ni(II) - о-фенантролин (толқынның 520-дан 620 нм); Fe(III) - лимон қышқылы (толқынның 360-тан 500 нм) (оқытушының тапсырмасы бойынша).

2-тапсырма. Комплекстер түзілу константаларын анықтау.

Жұмыстың мақсаты. Сәйкес ерітінділер тәсілмен сатылы комплекстүзілудің константаларын анықтау.

Анықтауды монохроматты жарықта жүргізеді. Толқын ұзындығының (λ) белгілі мәні кезінде металл концентрациясы C_M тұрақты және лигандтар концентрациялары C_L өсіп отыратын ерітінділер сериясы үшін жарықжұтуды ($A_{\text{бакл}}$) өлшейді. Содан соң (9) теңдеу бойынша $\epsilon_{\text{бакл}}$ мәндерін есептейді. $\epsilon_{\text{бакл}}$ -дың C_L -ге тәуелділігінің графигін тұрғызады. Осылай, бұл тәжірибені концентрациясы C_M басқа ерітінділердің басқа сериялары үшін қайталайды. $\epsilon_{\text{бакл}}$ -дың C_L -ге тәуелдік графигі C_M -нің басқа мәндері кезінде тұрғызылады. Енді $\epsilon_{\text{бакл}}$ әр түрлі мәндері үшін сәйкес ерітінділердің құрамдарын анықтайды, басқаша C_M және C_L -дің мәндерін табады. Одан кейін C_M -нің C_L -ге тәуелділігінің графигін тұрғызады, сосын \bar{n} - нің L -ге сай келетін мәнін анықтайды. Түзілу функциясын тұрғызады және Бьеррум тәсілі бойынша түзілу константаларын анықтайды.

1. М-ретінде Cu^{2+} (мыс хлориді) L-ретінде ион Cl^- (CaCl_2 , MgCl_2 немесе HCl) алады. Өлшеуді 436 нм кезінде жүргізеді.

2. М-ретінде NiSO_4 , L-ретінде о-фенантролин алады. Өлшеу 528 нм кезінде жүргізіледі.

3. NiCl_2 жүйе - этилендиамин (1-ші тапсырманы қара).

2-ЖҰМЫС

ЕРІТІНДІДЕГІ КОМПЛЕКСТІ ТҮЗІЛҮДІ ПОТЕНЦИОМЕТРЛІК ЗЕРТТЕУ

ТЕОРИЯЛЫҚ БӨЛІГІ

Ерітінділердегі комплекс түзілуді зерттеудің әр түрлі физика-химиялық тәсілдері координациялық химияның маңызды бөлімі болып табылады.

Егер де ерітіндідегі комплекстүзілуші компоненттер өзара бір-бірімен әсерлесетін болса, онда комплекске байланысы жоқ компоненттердің концентрациясы комплекстүзілушілік дәрежесімен анықталады. Көптеген жағдайдарда комплекспен байланысы жоқ еркін компоненттердің концентрациясы мен активтілігі потенциометрлік жолмен (сәйкес гальваникалық тізбектер э.к.к.) анықталынуы мүмкін. Сондықтан потенциометрлік өлшеулер комплекстүзілушілік процестерін зерттеуге пайдаланылуы мүмкін.

Ерітіндідегі комплекстүзілушілік процесін потенциометрлік әдіспен зерттеуге болады: 1) металл - комплекстүзілушінің еркін иондарының концентрациясын анықтау арқылы; 2) еркін лигандтардың концентрациясын анықтау арқылы. Егер де, мүмкіншілігі болып жатса, екі концентрацияны да анықтаған жөн.

Бьеррум тәсілі

Егер де лигандтардың тепе-теңдік концентрациясын потенциометрлік жолмен анықтауға болатын болса, онда комплекстердің түзілу константаларын не олардың беріктілік константаларын Я. Бьеррум не Фронеус тәсілдерімен анықтайды, ал егер де металдың тепе-теңдік концентрациясы эксперимент жүзінде анықталса, онда осы константаларды анықтауға Леден тәсілі қолданылады.

Комплекстің орнықтылығы сан жағынан не түзілу константасы, не беріксіздік константасы арқылы өрнектеледі.

Егер де ерітіндіде бір комплекс MA_n қатысса, онда оның түзілуі мына теңдеумен



жазылады, ал осы комплекстің диссоциациясы мына теңдеумен



мұнда M арқылы металдың, A арқылы лигандтардың иондары белгіленген.

Массалар әсерлесу заңына сай түзілу константасы мына формуламен анықталады

$$K = \frac{a_{MA_n}}{a_M \cdot a_A^n} \quad (1)$$

мұнда a - сәйкес бөлшектердің активтілігі. Түзілу константасын комплекстің орнықтылық константасы деп те атайды.

Осыған сай диссоциация константасы не комплекстің беріксіздік константасы былай анықталады

$$K_H = \frac{a_{MA_n}}{a_M \cdot a_A^n} \quad (2)$$

басқаша айтқанда, беріксіздік константасы мен түзілу константасы өзара былай байланысқан

$$K_H = \frac{1}{K} \quad (3)$$

Егер де жүйеде бірнеше комплекстер тепе-теңдік күйде тұрса, онда қосындылар константалары k_1 және $k_{n,1}$ және әр түрлі жеке дәрежелері үшін өздік константаларды k_1 және $k_{n,1}$ ажырата білу керек. Әр түрлі бір ядролық комплекстер MA , MA_2 ,, MA_1 (1 мынандай мәндерді 1,2,... максималды N санға дейін қабылдауы мүмкін) енетін M және A арасындағы қайтымды сатылы тепе-теңдік үшін, мысалы:



Түзілудің қосынды константалары k_1 былай жазылады:

$$k_1 = \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_A}$$

$$k_2 = \frac{a_{MA_2}}{a_M \cdot a_A^2} \quad (5)$$

$$k_1 = \frac{a_{MA_1}}{a_M \cdot a_A}$$

Түзілетін жеке комплекстердің меншікті константалары былай жазылады:

$$k_1 = \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_A}$$

$$k_2 = \frac{a_{MA_2}}{a_M \cdot a_A} \quad (6)$$

$$k_1 = \frac{a_{MA_1}}{a_M \cdot a_A}$$

Осы секілді (3) теңдеуді ескере отырып, беріксіз комплекстердің қосынды және жеке константаларын бұрынғыға сәйкес жазуға болады.

Ерітіндінің жоғарғы және тұрақты иондық күштері кезінде (5) және (6) теңдеулерде активтіліктердің орнына концентрацияларды қоюға болады.

Егер де тепе-теңдік константалары температураның бірнеше мәндері үшін анықталған болса, онда химиялық реакция мынадай түрде жазылады.

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

Изобара теңдеуіне сай мынадай қорытындыға келеміз: егер де температураның қараластырылып отырған интервалында ΔH^0 мен ΔS^0 температураға тәуелді болмаса, онда $\ln K$ – ның $1/T$ -ға тәуелділігінің графигі көлбеу бұрышының тангенсі $-\Delta H^0/R$ – ға тең, ал ордината бойынша кесіндісі $\Delta S^0/R$ – ға тең болады.

Сонымен, әр түрлі температуралардағы тепе-теңдік константаларын анықтау арқылы процестің әр түрлі термодинамикалық функцияларын табуға болады: химиялық реакцияның изотермалық теңдеуі мына теңдеу арқылы

$$\Delta Y^0 = -RT \ln K \quad (8)$$

табылса, ΔH^0 мен ΔS^0 жоғарыда баяндалғандай анықталады.

Н. Бьеррум металдың бір ионымен байланысқан лигандтардың орташа саңы ұғымын еңгізді:

$$\bar{n} = \frac{C_A - |A|}{C_M} \quad (9)$$

мұнда C_A – лиганданың жалпы концентрациясы; C_M – орталық ион M – нің жалпы концентрациясы; $|A|$ – (комплекспен байланысы жоқ) A лигандардың тепе-теңдік концентрациясы.

$$C_A = |A| + \sum_{n=1}^{n=N} n |MA_n| \quad (10)$$

ал

$$C_M = |M| + \sum_{n=1}^{n=N} n |MA_n| \quad (11)$$

болғандықтан, (6)-ны ескере отырып, \bar{n} үшін

$$\bar{n} = \frac{k_1|A| + 2k_1k_2|A|^2 + \dots + Nk_1k_2\dots k_N|A|^N}{1 + k_1|A| + k_1k_2|A|^2 + \dots + k_1k_2\dots k_N|A|^N} \quad (12)$$

жазуға болады.

\bar{n} түзілудің жеке константалары мен еркін лигандтардың концентарцияларына тәуелділігін өрнектейтін функциясы (12)-ды түзілу функциясы деп атайды да, \bar{n} -нің $p|A|$ ($p|A| = -\lg|A|$) -ға тәуелділік сызықты түзілудің сызығы деп атайды.

Егер де түзілудің функциясы не соған сай түзілудің $\bar{n} = f(p|A|)$ сызығы анықталған болса, онда түзілудің жеке константаларын k_1k_2, \dots, k_N ($k_1 = \prod_1 k_1$) анықтауға болады.

Түзілу функциясын мынадай түрде жазуға болады:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)|A|k_1 + (\bar{n} - 2)|A|^2k_2 + \dots + (\bar{n} - N)|A|^Nk_N = 0$$

немесе

$$\sum_{n=0}^{n=N} (\bar{n} - n)|A|^n k_n = 0 \quad (13)$$

Түзілу сызығының әрбір нүктесі бойында N белгісіз бар k_1, k_2, \dots, k_N (13) тәріздес теңдеу береді. Сызық бойынан N нүктені таңдап алсақ, ол N белгісізден тұратын N сызықты теңдеулер береді де, олардан N константанын анықтауға болады.

Константаларды бұлай анықтау (теңдеулер системасы анықтауыштар көмегімен шешілді) аса оңай емес, сондықтан көбіне жуықтау тәсілдері қолданылады.

Бьеррум мынадай тәсіл тапты. Ол бойынша алдымен түзілудің бірқатар константалары анықталады да, одан кейін біртіндеп жуықтау арқылы дәлірек соңғы мәндері анықталады.

Тәжірибеде алынған сызықтың формасына байланысты түзілудің алдын ала анықтау коэффициенттерін табудың мынадай тәсілдерін пайдалануға болады.

1. $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ ерітінді шамамен мөлшерлері бірдей MA_{n-1} және MA_n комплекстерден тұрады. Сондықтан MA_n комплексі түзілуінің жеке константасын былай жазуға болады:

$$k_n = \left(\frac{1}{|A|} \right)_{\bar{n}} = n - \frac{1}{2} \quad (14)$$

Сонымен, түзілу сызығы арқылы $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ -ға сай келетін $|A|$ -ның мәндері мен түзілу константаларының k_n алдын ала мәндері анықталады.

2. $\bar{n} = \frac{N}{2}$ (N - орталық ионға сай келетін лигандтардың максималды саны) кезінде $|A|$ -ның мәнін анықтау арқылы жүйенің орташа константасы деп аталатын шаманың мәнін анықталынады:

$$k = \left(\frac{1}{|A|} \right)_{\bar{n} = \frac{N}{2}} \quad (15)$$

Түзілудің жеке константаларының k_n алғашқы мәндерін мына формула арқылы есептеуге болады:

$$k_n = \frac{N-n+1}{n} k X^{n+1-2n} \quad (16)$$

мұнда X – түзілу константаларының қатарлас екі мән қатынасының статикалық жағдайдан ауықуын сипаттайтын шашырау факторы. X – тің шамасы түзілу сызығының ортадағы нүктесінің көлбеулігімен (Δ) анықталады.

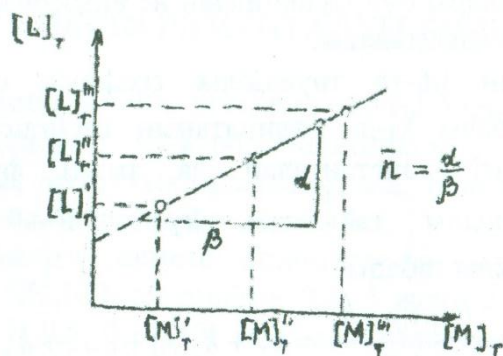
N = 2 үшін

$$X = \frac{1-\Delta}{\Delta} \quad (17)$$

N = 3 үшін

$$X = \frac{9-4\Delta}{12\Delta-3} \quad (18)$$

басқа жағдайлар үшін X – тің мәнін Δ -нің $\lg X$ -ке байланыс графигінен (4 - сурет) анықтауға болады.



4 – сурет – түзілу сызығының орта нүктесінде (Δ) көлбеудің шашырау факторына тәуелділігі

$X > 1$ кезінде, яғни түзілу сызығы толқынға ұқсас кезде, екі тәсілдің біріншісі дұрысырақ жуықтауды береді ((14) теңдеу), егер де сызық S-қа ұқсас болса, бірақ та екінші тәсіл де дұрысырақ жуықтауды береді. Егер де X – тің мәні сонша өте болса, $k_n < k_{n+1}$, онда (16) теңдеудің көмегімен қанағаттанарлық жуықтау алуға болады. Бірақ түзілу сызығы симметриялы болса, бұл жағдайда теңдеу қолдануға келмейді.

Егер де осы айтылған тәсілдердің көмегімен түзілудің алдын ала константалары анықталса, келесі формула көмегімен оларды дәлірек анықтауға болады

$$k_n = \left(\frac{1}{|A|} \right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} = \frac{1 + \sum_{t=1}^{t=n-1} \frac{1+2t}{|A|^t k_1 k_2 \dots k_t}}{1 + \sum_{t=1}^{t=N-n} (1+2t + |A|^t k_{n+1} k_{n+2} \dots k_{n+t})} \quad (19)$$

мұнда t көрсетілген шектеу аралығында кез келген бүтін сан мәнін қабылдайды. Егер де теңдеу қанағаттанарлық қорытынды бермесе, түзілудің (16) теңдеу арқылы табылған константалардың алдыңғы мәндерімен қанағаттандырылады.

Леден тәсілі

Леден тәсілі металдың комплекспен байланыспаған еркін иондардың концентрациясын потенциометрлік өлшеуге сүйенеді. Комплекстердің түзілу константаларын анықтау үшін $F(|A|)$ функция ұғымы енгізіледі

$$F(|A|) = \frac{C_M - |M|}{|M| \cdot |A|} \quad (20)$$

(20) комплекстер түзілудің қосынды константалары еркін лигандтың концентрациясы арқылы өрнектеле алады:

$$F(|A|) = \sum_{i=1}^{i=N} k_i |A|^{i-1} = k_1 + k_2 |A| + k_3 |A|^2 + \dots + k_N |A|^{N-1} \quad (21)$$

k_1 түзілу константалары бұл функциядан не анықтағыш теориясы арқылы, не графикалық жолмен анықталады.

Егер де $F(|A|)$ -ның $|A|$ -ға тәуелділік графигін сызсақ, онда $|A| \rightarrow 0$ экстраполяциялау арқылы k_1 -ді ординатаның кесіндісі ретінде анықтауға болады. Одан кейінгі константалар да тиісті функцияларды $|A| \rightarrow 0$ экстраполяциялау арқылы табылады. k_2 -ні $|A| \rightarrow 0$ мына функцияны экстраполяциялау арқылы табады

$$G(|A|) = \frac{F(|A|) - k_1}{|A|} = k_2 + k_3 |A| + \dots + k_N |A|^{N-2} \quad (22)$$

Осылай түзілудің басқа да жалпы константаларын анықтайды.

(20) теңдеуге сай $F(|A|)$ функциясын есептеу үшін металдың еркін иондарының концентрациясынан басқа еркін лигандтардың да концентрациясын да білу қажет.

Егер де металл ионы аз мөлшерде қосылатын болса және комплекстер төзімділігі жоғары болмаса, лигандтың концентрациясын шамамен лигандтың жалпы концентрациясына тең деп, басқаша айтқанда, $|A| \approx C_A$ деп есептеуге болады. Жалпы алғанда, бұл шарт сақтала бермейді, сондықтан $|A|$ -ны анықтау қажет болады.

Еркін лигандтың концентрациясы $|A|$ -ны Леден енгізген металл ионымен байланыстырылған комплекске келтірілген лигандтардың орташа ұғымын пайдалана отырып анықтауға болады:

$$n^* = \frac{\sum_{i=1}^N i|MA_i|}{\sum_{i=1}^N |MA_i|} = \frac{\sum_{i=1}^N i|MA_i|}{C_M - |M|} = \frac{\sum_{i=1}^N ik_i|A|^{i-1}}{\sum_{i=1}^N k_i|A|^{i-1}} \quad (23)$$

(9), (10) және (21) теңдеулерін ескере отырып, былай жазуға болады:

$$|A| = C_A - n^*(C_M - |M|) \quad (24)$$

Олай болса, n^* -нің мәні белгілі болса, $|A|$ -ны есептеп шығаруға болады.

n^* -ді анықтау үшін зерттелінетін жүйе үшін өлшеуге келетін мәні n^* -ге пропорционал шаманы таңдайды. Егер де осы шаманың логарифімінің $|A|$ -ның логарифіміне тәуелдік графигін тұрғызсақ, онда $|A| = C_A$ тең алғашқы мәнін қойып, n^* -нің бірінші жуықтау мәнін анықтауға болады. Оған сай келетін $|A|$ -ның мәнін (22) теңдеуден табуға болады. $|A|$ -ның осы мәнін пайдалана отырып, (19), (20) және т.т. теңдеулерден алғашқы константалар қатарын алады. Алынған константаларды (21) теңдеуге қойып, n^* -нің екінші жуықтаудағы мәнін табады. n^* -нің ол мәнін (22)-ге қойып, $|A|$ -ның дәлірек мәнін табады да, оны дәлірек константалардан екінші рет табады. Осы процедураны одан әрі қолдану арқылы k_1 -дің мәні тұрақты болғанша жалғастыра береді.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛДЫ БӨЛІГІ

1-тапсырма. Металл аминдерінің түзілуінің константаларын анықтау.

Жұмыстың мақсаты. Я.Бьеррум тәсілмен металл аминдерінің түзілуінің сатылы және жалпы константаларын анықтау.

Жұмыстың реті. Әйнек электродтарды пайдалану алдында электродтың индикаторлық шаригін 24 сағат бойы 0,1 н тұз қышқылының ерітіндісінде ұстау керек.

Екі әйнекті электроды бар концентрациялық тізбек жинайды. Оның бірінші жартыэлемент концентрациясы белгілі аммиак ерітіндісіндегі электрод (0,1 моль/л NH_4OH ерітінді) және (0,5; 2 немесе 5 моль/л) NH_4NO_3 қатысуымен. Екінші жартыэлемент аммонийдің концентрациясы дәл сондай металдың (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) аммиактық ерітіндісіндегі электрод. Металл тұзды ерітіндісінің концентрациясын оқытушы көрсетеді (10^{-2} - 10^{-3} моль/л). Екінші жарты элементтегі аммиак концентрациясын бюреткіден қосу арқылы үздіксіз өзгертеді (потенциометрлік титрлеу).

Ерітіндідегі аммоний тұзды ерітіндісінің концентрациясы жоғары және тұрақты болғандықтан

$$|\text{NH}_3 \cdot \text{H}^+| = k_{\text{NH}_4} |\text{NH}_4| = \text{const} . \text{ Бұнда } k_{\text{NH}_4} = \frac{|\text{NH}_3| \cdot |\text{H}^+|}{|\text{NH}_4|} .$$

Аммоний тұзының диссоциация константасы $pK_{NH_4} = -\lg k_{NH_4} = 9,225$.

Ерітіндінің иондық күшінің тұрақтылығы сақталатындықтан, сутегі иондарының активтілігі H^+ -дің концентрациясына пропорционал. Сондықтан:

$$E - E_{cm} = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{|H^+|}{|H^+|_{ct}} = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{|NH_3|_{ct}}{|NH_3|}$$

деп жазуға болады.

Мұнда $E - E_{cm}$ аммиактың стандартты ерітіндісіне қарағандағы металдың, аммиактың ерітіндісінің потенциалы. Стандартты ерітіндінің $p|NH_3|$ шамаларынан және өлшенген потенциалдар айырымынан $p|NH_3|$ пен еркін аммиактың концентрациясы есептелінеді:

$$p|NH_3| = -\lg|NH_3| = p|NH_3|_{ct} - 0,4343 \frac{F}{RT} (E - E_{ct})$$

Еркін аммиактың концентрацияларын есептеп алып, (7) теңдеу бойынша түзілу функциясын есептеп шығаруға болады:

$$\bar{n} = \frac{C_{NH_3} - |NH_3|}{C_M}$$

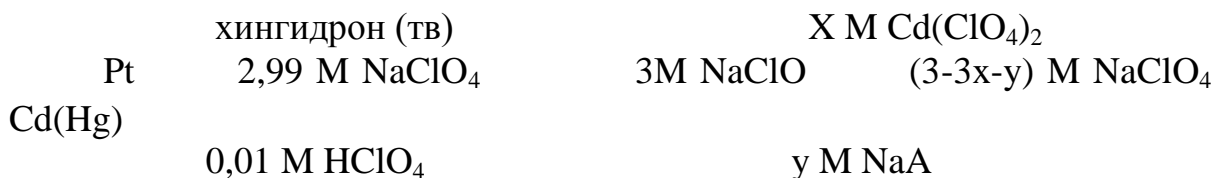
Алынған деректерге сүйене отырып, $(\bar{n} - p|NH_3|)$ координаталарында түзілудің сызығын тұрғызады.

Түзілу графигі арқылы (12) не (14) теңдеу бойынша түзілудің алғашқы константаларын анықтауға болады. Одан кейін (17) теңдеуді пайдалана отырып, түзілу коэффициенттерінің дәлірек мәндерін анықтауға болады.

2-тапсырма. Леден бойынша кадмий комплекстерін потенциометрлік зерттеу.

Жұмыстың мақсаты. Комплекстер түзілуін, жалпы константаларын Леден бойынша анықтау.

Ерітіндідегі металл иондарының концентрациясын анықтау потенциометрлік титр арқылы жүргізіледі. Ол үшін келесі электрохимиялық тізбек қолданылады:



Сол жақтағы жартыэлемент салыстыру электроды болса, ал кадмий амальгамасы – индикаторлық электрод.

Бюреткаға тізбектің оң жартыэлементіндегідей ($X=10^{-3}-10^{-5}$ моль/л) құрамында, концентрациясы дәл сондай, Cd^{2+} -сы бар 1 моль/л NaA (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^-) ерітіндісін құяды. Екі ерітіндіде кадмийдің жалпы концентрациясы бірдей болғандықтан, ол титрлеу кезінде де тұрақты болып қала береді де, ал А аниондардың концентрациясы өзгереді (есте болу керек, титрлеу кезінде еркін иондар Cd^{2+} концентрациясы өзгереді). Ерітіндінің

иондық күшінің тұрақтылығы (NaClO_4) нейтралды тұздың молшылығымен қамтамасыз етіледі.

Схемада x -арқылы кадмийдің жалпы концентрациясы, ал y -арқылы комплекстүзілуші A анионның концентрациясы белгіленген.

Тізбектің э.к.к. алғашында $y=0$ кезінде өлшейді сосын бюреткадан ерітіндінің белгілі бір мөлшерін қосу ($y>0$) арқылы әрбір рет э.к.к. өлшеп отырады. Э.К.К. мәндерінің айырымы арқылы кадмийдің еркін иондарының концентрациясын есептейді:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{X}{|Cd^{2+}|} \quad (25)$$

$|Cd^{2+}|$ -нің табылған мәндері бойынша (20)-(22) теңдеулерін пайдаланып, комплекстердің түзілу коэффициенттерін есептеп шығару үшін, $|A|$ еркін лигандтарының концентрацияларын білу қажет. $|A|$ -ның мәндері (24) теңдеу көмегімен табылады:

$$|A| = y - n \cdot (x - |Cd^{2+}|) \quad (24,a)$$

Анықтама бойынша, n дегенеміз – комплекске байланыстырылған кадмийдің ионына келетін A иондардың орташа мәні болғандықтан, n -нің бірінші жуықтау мәні ΔE -нің өзгеруінің y -ке тәуелділігінен тіке алынады. Егер де ерітіндігі сай, онда осы комплекстің формуласы мынадай CdA_n болса, n айнымалы орташа шама деп сан ретінде қарастырылады. Онда

$$\frac{|CdA_n|}{|Cd^{2+}| \cdot |A|^n} = const$$

және (25) теңдеуді былай жазуға болады.

$$\Delta E = -\frac{RT}{2F} \ln |Cd^{2+}| + const$$

Жасалған болжамға сай титрлеу кезінде CdA_n концентрациясы X -ке тең тұрақты болғандықтан

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} n \cdot \ln A + const$$

Бір титрлеу кезінде ретімен жүргізілген екі өлшем ΔE_1 және ΔE_2 үшін n -шаманы тұрақты шама ретінде қарастыруға болады, онда

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = \frac{RT}{2F} n \cdot (\ln y_1 - \ln y_2) \quad (26)$$

Осы теңдеу бойынша n -ді еспетейді, содан соң (24,a) бойынша $|A|$ -ны. N -мен $|A|$ -ның бұл мәндері жуық мәндер. $|A|$ -ның осы мәнің пайдалана отырып, (20) бойынша $F(|A|)$ тауып, оның графигін $F(|A|)$ -ның $|A|$ -ға тәуелділігін тұрғызады. Осы функцияны $|A|=0$ -ге экстраполяциялау арқылы k_1 -ді анықтайды, басқаша айтқанда, $|A|=0$ кезіндегі графиктің ординатасын табады. Одан кейін $\frac{F(|A|) - k_1}{|A|}$ -ның $|A|$ -ға тәуелділігінің графигін тұрғызып, оны

да $|A|$ -ге экстраполяциялайды. Осы функцияны $|A| = 0$ -на келетін ординитасының кесімі k_2 -ге тең. Осылай k_3 және k_4 анықталады.

Түзілудің осылай табылған константаларының k_i мәндері жуық кезде ғана, оларды пайдалана отырып, константалардың дәлірек мәндерін табады. Ол үшін алдымен (23) бойынша n -нің дәлірек мәндерін анықтайды:

$$n = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} ik_i |A|^{i-1}}{\sum_{i=1}^N k_i |A|^{i-1}}$$

Содан соң (24,а) арқылы $|A|$ -ның дәлірек мәндерін табады және айтылған тәсіл бойынша графикалық экстраполяциялау жолмен k_i -лердің дәл мәндерін анықтайды. Осылай, есептеу әрі жалғаса береді, сөйтіп түзілу константаларының мәндері біртіндеп дәлірек анықтала береді.

Эксперименталды және есептелген деректерді мынадай кесте түрінде келтірген жөн:

| X | y | ΔE | $ Cd^{2+} $ (25) бойынша | n (26) бойынша | $ A $ (24,а) бойынша | $F(A)$ (20) бойынша |
|-----|-----|------------|--------------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | | | | | |

k_i константаларды біле отырып, ерітіндіде CdA комплекс түрінде болатын барлық кадмийдің бөлігін анықтайды:

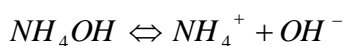
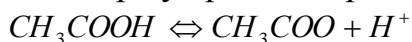
$$\% CdA_i = 100 \frac{k_i |A|^i}{1 + \sum_{i=1}^N k_i |A|^i}$$

3-ЖҰМЫС

ҚЫШҚЫЛДАР МЕН НЕГІЗДЕРДІҢ ДИССОЦИАЦИЯ КОНСТАНТАЛАРЫН ПОТЕНЦИОМЕТРЛІК ТИТРЛЕУ ТӘСІЛІМЕН АНЫҚТАУ

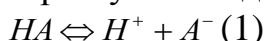
ТЕОРИЯЛЫҚ БӨЛІГІ

Тұздардың, қышқылдардың және негіздердің судағы ерітінділері бойынан электр тоғын өткізеді, басқаша айтқанда, олар - электролиттер. Аррениустің электролиттік диссоциация теориясына сай, қышқылдар мен негіздер су ерітінділерінде H^+ және OH^- иондары түзе диссоциацияланады



Әлсіз және аса күшті емес қышқылдар және негіздер толық диссоциацияланбайды, сондықтан диссоциация процесін тепе-тең қалыпта өтеді деп есептеп, оған массалар әрекеттесу заңын қолдануға болады.

Осылай, әр түрлі қышқылдардың иондану процесін мынадай түрде көрсетуге болады:



мұнда A^- - анион.

(Есте болсын, біз H^+ деп отырғанымыз – гидроксонийдің H_3O^+ қысқартылып жазылған өрнектелуі, өйткені су ерітінділерінде мынадай H^+ иондар жоқ). (1) процестің тепе-теңдік константасы – ол қышқылдық диссоциациясының немесе ионизацияның қышқылдық константасы:

$$K_k = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (2)$$

одан

$$pK_k = pH + \lg C_{HA} - \lg C_{A^-} \quad (3)$$

мұнда p – теріс логариф, басқаша, $pH = -\lg C_{H^+}$ және $pK_k = \lg K_k$

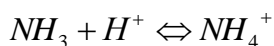
Негіздің диссоциациясының константасы үшін сәйкестіріп:



деп жазуға болады. M^+ - катион, мысалға, $NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

$$K_o = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_4OH}} \quad (4)$$

Солай бола тұра негіздің диссоциациясының константасы да қышқылдық диссоциациясының константасымен бейнеленеді. Мысалы, аммиак – негіз. Ол протонды қабылдап, аммоний ионын түзеді:



Аммоний ионын сутегі ионы мен аммиак беретін диссоциация жасай алатын әлсіз қышқыл деп қарастыруға болады:



(5) процесінің тепе-теңдік константасы:

$$K_k = \frac{C_{NH_3} \cdot C_{H^+}}{C_{NH_4^+}}$$

немесе жалпы түрде
$$K_k = \frac{C_B \cdot C_{H^-}}{C_{BH^+}} \quad (6)$$

$5,5 \cdot 10^{-10}$ тең (298 К кезінде). Бұл C_B – негідің концентрациясы. NH_4OH - тың (4)-ке сәйкес жазылған диссоциация константасы:

$$K_o = \frac{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{NH_4OH}}$$

T=298 К кезінде $1,8 \cdot 10^{-5}$ шамаға тең.

Қышқылдар мен негіздер диссоциациясының константаларын K_K арқылы ((2) және (6) теңдеулер) бір шкалада бағалаған ыңғайлы.

(2), (4) және (6) теңдеулері қышқылдар мен негіздердің диссоциациясының концентрациялық константаларын ерітіндінің идеалдықтан ауытқуы да арта түсетіндіктен, бұл теңдеулерде концентрация орнына активтілік шамаларды қойған дұрысырақ болған болар еді:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

мұнда a_i - і-лік бөлшектің активтілігі; c_i - оның концентрациясы; γ_i - активтілік коэффициенті.

Басқаша (2) теңдеуді былай жазуға болады:

$$K_K^T = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (7)$$

мұнда K_K^T - концентрацияға тәуелді емес қышқыл диссоциациясының термодинамикалық константасы.

Шексіз араластыра берсе, концентрациялық константа термодинамикалық константаға теңеледі. Бірнегізді қышқылдар үшін бұл екі константа айырмашалығы 0,01 М кезінде өте аз, ал 0,001 М кезінде іс жүзінде, типті жоқ деп есептеуге болады.

Иондану константалары – аз шамалар, сондықтан pK_K – ның теріс логарифмдерін қолдану көп ыңғайлы. Мысалы, сірке қышқыл үшін pK_K 4,76-ға тең, сондықтан ол диссоциация константасының өрнегіне – $1,75 \cdot 10^{-5}$ қарағанда ыңғайлы. Негіздер үшін диссоциация константасын (4) теңдеуге сай келтіруге болады немесе қышқыл диссоциациясының константасын. Аммиак үшін $K_o=1,8 \cdot 10^{-5}$, ал $K_K=5,5 \cdot 10^{-10}$ (298 К кезінде). Оларға сай келетін $pK_o=4,74$ және $pK_K=9,26$.

pK_o шамасын pK_K -ға айналдыруға болады, егер де оны судың иондық көбейтіндісінің (K_w) теріс логарифмінен алып тастасақ. Температура 298 К кезінде $pK_w=14,0$, сондықтан:

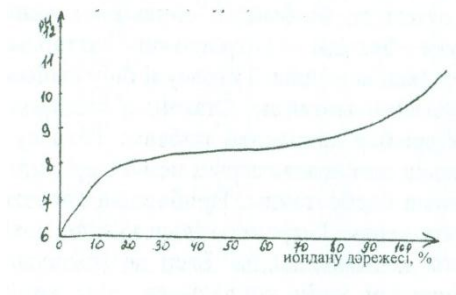
$$pK_o + pK_K = 14,0$$

Қышқылдар (немесе негіздер) күштерін салыстыру үшін pK_K шамасы ыңғайырақ екені түсінікті. Қышқыл күштірек болған сайын, оның pK_K мәні төменірек; негіз күштірек болған сайын оның pK_K -сы жоғары.

Егер де ерітіндіде қышқыл немесе негіз жартылай ионданған жағдайларда ерітіндінің рН мәні қышқылдың немесе негіздің pK_K -сының шамасына тең болады ((13) теңдеу). Егер де қышқыл 10%-ға ионданған болса (негіз 90%-ға), онда рН мәні pK_K қарағанда бір бірлікке (1-ге) төмен; қышқыл

1%-ға диссоциацияланса, рН-тың мәні pK_K -ға қарағанда 2 бірлікке төмен; егер де 0,1%-ға диссоциацияланған болса, рН-дың мәні pK_K -ға қарағанда үш (3) бірлікке төмен болады.

Осы деректерге сүйене отырып, қышқылдың (немесе негіздің) бейтараптану графигінің формасын елестетуге болады (5 сурет).



5 – сурет – қышқылдың потенциометрлік титрленуінің әдеткі сызығы

Потенциометрлік тәсіл - қышқылдар мен негіздердің диссоциациялық константаларын анықтаудағы ең жақсы тәсіл. Бұл тәсілдің артықшылығы аз ғана уақытты қажет етеді.

Қышқылды не негізді потенциометрлік титрлеуді иономер (немесе рН-метр) көмегімен жүргізеді. Индикаторлық электрод ретінде әйнек электродты, ал салыстырмалы электрод ретінде хлоркүміс электродты пайдаланады. Ерітіндінің рН-ын анықтауда әйнек электродты индикатор ретінде қолданылады, ол осы электродтың потенциалының ерітіндідегі сутегі иондарының активтілігіне тәуелді болуына негізделген:

$$\varphi_{ст} = \varphi_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (8)$$

мұнда $\varphi_{ст}$ - әйнек электродтың потенциалы; $\varphi_{ст}^0$ - оның стандартты потенциалы; a_{H^+} - ерітіндідегі сутегі иондарының активтілігі; R - универсалды газ тұрақтысы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛДЫ БӨЛІГІ

Тапсырма. Бірнегізді, екінегізді қышқылдар мен негіздердің қышқылдық диссоциациясының константаларын анықтау.

Жұмыстың мақсаты. Қышқылдар мен негіздердің константаларын анықтау.

Жұмыс тәртібі. Тек титрант сілті (суда жақсы еритін күшті негіздер) болған жағдайда ғана (қышқылды титрленген кезде) рН-метрді завод инструкцияларына сай буферлік ерітінділермен жөнге келтіру керек, ерітінді көміртегінің оксидтерінен тазартылған судмен даярлануы қажет. Ол үшін дистилденген суды жақсылап 5 минуттай қайнатып, сосын ыдысты жауап,

салқындату қажет. Осындай әдіспен дайындалған суда оттег болмайды, сондықтан жеңіл тұтанғыш заттарды титрлеуге қолдануға болады. Титрленетін заттарды магнит араластырғышпен еріткен ыңғайлы. Титрлеуді биік сыйымдылығы 50 және 100 см³ стакандарда жүргізген ыңғайлы. Стаканды электродтар, термометр және бюретка үшін тесіктері бар қақпақпен жабады. Титрлеу кезінде ерітіндіні не магнитті араластырғыш пен араластырып немесе ерітінді бойымен азоттың не аргонның әлсіз ағымен барботтайды. Прибодың көрсеткіштері тоқтап арқылы не микрошприц арқылы қосымшалайды. Егер де (қышқылды титрленген кезде) бюретка сілтінің мөлшері үшін қолданылса, оны көмірқышқыл газы кіріп кетуінен сақтаңыз.

Диссоциация константасы анықталатын қышқылдың немесе негіздің 0,01 М ерітіндісін даярлайды. Мұндай концентрация кезінде активтілік эффектісін ескермей, концентрациялық константаларды есептеуге болады. Есептеуді 50 см³ ерітіндіде (мұндай көлем жартылай нейтрализация нүктесінде) жүргізеді, бірақ та қайнатылған дистилденген, тазаланған көлемі 47,5 см³ суда ерітеді. Қышқылды титрленгенде титрант ретінде КОН-тың 0,1 М ерітіндісін даярлайды. рН-метрдің температуралық шкаласын қажетті температураға қояды. Ерітіндінің температурасын қажетті температураға жеткізеді де магниттік араластырғышпен не инертті газдың ағынымен араластырады. Ерітіндінің рН-ның мәнін анықтайды. Одан соң әрқайсысы эквиваленттің оннан бір бөлігіне (0,5 см³) тең, он порциядан титрантқа қосып, әрбір қосқаннан кейін рН-тың мәнін тепе-теңдік орнағаннан кейін өлшейді. Титрлеу біткеннен соң электродтарды сол бойда жуып-тазалап, фталатты, боратты немесе үшнатрийфосфатты буферлі ерітіндіге салады. Буферді табылған рК_к-ның мәніне жақыннан таңдайды (шамамен алынған баға рН-ның жартылай нейтралдық нүктесіндегі). Егер де осы буфердің рН мәні прибордың **найстройкасын** (күйге келтіру) өзгертпей, ±0,02 дәлділікпен қайталанбаса, онда титрлеу қорытындыларын жоққа шығару керек.

Титрлеудің қорытындыларын өңдеп және бірнегізді қышқылдың диссоциация константасын анықтау үшін келесі кестені тұрғызу керек.

1 – кесте

| Титрант 0,1 н КОН, см ³ | рН мәндері | Стехиометриялық концентрациялар | | $\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$ | lg сандардың | рК _к (сандар қосындысы) |
|---|---------------|------------------------------------|-----------|--------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | | C_{HA} | C_{A^-} | | | |
| 0 | | 0,01 | 0 | | | |
| 0,5 | | 0,009 | 0,001 | 9/1 | 0,95 | |
| 1 | | 0,08 | 0,002 | 8/2 | 0,60 | |
| 1,5 | | 0,007 | 0,003 | 7/3 | 0,37 | |
| 2,0 | | 0,006 | 0,004 | 6/4 | 0,18 | |
| 2,5 | | 0,005 | 0,005 | 5/5 | 0 | |

| | | | | | | |
|-----|--|-------|-------|-----|-------|--|
| 3,0 | | 0,004 | 0,006 | 6/4 | -0,18 | |
| 3,5 | | 0,003 | 0,007 | 7/3 | -0,37 | |
| 4,0 | | 0,002 | 0,008 | 8/2 | -0,60 | |
| 4,5 | | 0,001 | 0,009 | 9/1 | -0,95 | |
| 5 | | 0 | 0,010 | | | |

Бұл кестеде 3 және 4 – бағаналарда сехиометрлік концентрациялар деп аталатын мәндер қойылған. Олар, егер де сілтінің әрбір порциясы өзінің қышқылдық эквивалетімен реакцияланса. Жетінші бағанадағы pK_K -ның мәндері (3) теңдеуге сай 2 және 6 – бағаналардағы сандардың қосындысы.

Титрлеу кезіндегі титрант араластырылған ерітінділер өте аз қателік береді, өйткені титранттың концентрациясы титрленетін ерітіндіге қарағанда он шақты (10) есе артық, ал есептеулерде титрленудің орта нүктесіндегі концентрациясы негізге алынады.

pK_K мәнін анықтаудың ұсынылып отырған есептеу тәсілі орын алады, сол жағдайда, егер де титрлеу (облысы) аумағы рН бірлігі бойынша 4 пен 10 аралығында жатса. Бірақ та, көбіне титрлеу аумағы рН=4-10 – нан тыс жатады. Бұл жағдайларда ерітіндідегі H^+ концентрациясын ескеру керек (рН<4 болса) және OH^- концентрациясын (егер де рН>10).

Ерітінділердің электрбейтараптығын ескерсек онда:

$$C_{A^-} + C_{OH^-} = C_{K^+} + C_{H^+} \quad (9)$$

Ерітіндідегі тұздар толығымен ионданғандықтан, C_{K^+} шамасы КОН концентрациясына тең. Сондықтан

$$C_{A^-} = C_{KOH} - C_{OH^-} + C_{H^+} \quad (10)$$

Алынған қышқылдың толық концентрациясы (оны C_Y деп белгілейік)

$$C_Y = C_{A^-} + C_{HA} \quad (11)$$

(10) және (11) біріктіріп шешетін болсақ, онда

$$C_{HA} = C_Y - C_{KOH} + C_{OH^-} - C_{H^+} \quad (12)$$

Егер де C_{A^-} шаманы C_{KOH} -ға тең деп есептесек (1 – кестенің 4 – бағанасында істелінгеніндей), онда C_{H^+} және C_{OH^-} шамалары алғашқыларға қарағанда әлдеқайда аз, сондықтан «стехиометриялық концентрация» дейміз. Бұл жорамал сілтілігі не қышқылдығы молырақ жағдайларда орын алмайды. C_{A^-} қышқыл облыста $C_{KOH} + C_{H^+}$ -ке немесе сілтілілі облыста $C_{KOH} + C_{H^+}$ -ке тең ((10) теңдеуге сай). Сол секілді C_{HA} нақ концентрациясы сілтілігі облыста $C_Y - C_{KOH} + C_{OH^-}$ -ға тең ((12) теңдеуге сай).

Бұл түзетулер қорытындыларды жақсартады, 1 – кестенің түрін өзгертеді. Қышқыл облыста (рН<4) C_{H^+} мәндерін ескеретін, ал сілтілі облыста C_{OH^-} -ты және $\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$ -ны ескеретін бағанаша ендіру қажет. Сондықтан титрлеу кезінде рН мәндері қышқыл облыста жатса, қорытындыларды өндеу кезінде келесідей кесте жасау керек.

2 – кесте

| Титрант 0,1 Н КОН, см ³ | рН | Стехиометриялық концентрациялар | | C_{H^+} | $\frac{C_{HA} - C_{H^+}}{C_{A^-} + C_{H^+}}$ | lg сандардың | рК _к (сандар қосындысы) |
|---|----|------------------------------------|-----------|-----------|--|-----------------|---------------------------------------|
| | | C_{HA} | C_{A^-} | | | | |
| 0 | | 0,01 | 0 | | | | |
| 0,5 | | 0,009 | 0,001 | | | | |
| 1 | | 0,08 | 0,002 | | | | |
| 1,5 | | 0,007 | 0,003 | | | | |
| 2,0 | | 0,006 | 0,004 | | | | |
| 2,5 | | 0,005 | 0,005 | | | | |
| 3,0 | | 0,004 | 0,006 | | | | |
| 3,5 | | 0,003 | 0,007 | | | | |
| 4,0 | | 0,002 | 0,008 | | | | |
| 4,5 | | 0,001 | 0,009 | | | | |
| 5 | | 0 | 0,010 | | | | |

рН ұғымының анықтамасына сай рН-метрдің көрсетулері арқылы C_{H^+} пен C_{OH^-} концентрациясын анықтайды.

$$C_{H^+} = \text{antilg}(0 - pH)$$

Мысалы, егер рН=3,5, онда $C_{H^+} = \text{antilg}(0 - 3,5) = 0,0005623$.

Осы сияқты $pOH = pK_w - pH$ екендігін ескере отырып:

$$C_{OH^-} = \text{antilg}(pH - pK_w)$$

Мұнда pK_w - судың иондық туындысы. Мысалы, егер де рН=10,71 ал температура 293 К кезінде, онда $C_{OH^-} = \text{antilg}(10,71 - 14,17) = 0,00035$.

3 – кестеде рН әр түрлі мәндері үшін C_{H^+} және C_{OH^-} мәндері (дәлірек айтсақ, олардың активтілігі) келтірілген.

3- кесте

| рН | C_{H^+} | рН | C_{OH^-} (293 К кезінде) | C_{OH^-} (298 К кезінде) |
|-----|-----------|------|----------------------------|----------------------------|
| 4,0 | 0,0001000 | 10,0 | 0,000068 | 0,00010 |
| 3,9 | 0,0001259 | 10,1 | 0,000085 | 0,00013 |
| 3,8 | 0,0001585 | 10,2 | 0,00011 | 0,00016 |
| 3,7 | 0,0001995 | 10,3 | 0,000135 | 0,00020 |
| 3,6 | 0,0002512 | 10,4 | 0,00017 | 0,00025 |
| 3,5 | 0,0003162 | 10,5 | 0,00021 | 0,00032 |
| 3,4 | 0,0003981 | 10,6 | 0,00027 | 0,00040 |
| 3,3 | 0,0005012 | 10,7 | 0,00034 | 0,00050 |
| 3,2 | 0,0006310 | 10,8 | 0,00043 | 0,00063 |
| 3,1 | 0,0007943 | 10,9 | 0,00054 | 0,00079 |

| | | | | |
|-----|----------|------|---------|--------|
| 3,0 | 0,001000 | 11,0 | 0,00068 | 0,0010 |
| 2,3 | 0,005012 | 11,7 | 0,0034 | 0,0050 |
| 2,0 | 0,010000 | 12,0 | 0,0068 | 0,0100 |
| 1,3 | 0,05012 | 12,7 | 0,034 | 0,050 |
| 1,0 | 0,1000 | 13,0 | 0,068 | 0,100 |

(б) тендеуге сай негіздердің диссоциация константалары да дәл солай есептеулер арқылы анықталады. Егер де рН-тың мәндері 4-10 шегінде жатса, онда сутегі мен гидроксил иондарына өзгертулерді ескермей-ақ 6 – бағанада $\frac{C_B}{C_{HB}}$ шамаларын, 1 – кестедегі ескілді орналастыру керек. рН-тың 4-тең төмен

жатқан мәндері үшін жаңа аталған шамалар енді. $\frac{C_B + C_{H^+}}{C_{BH^+} - C_{H^+}}$, 2 – кестедегі

секілді алмастырылады. Енді рН-тың мәндері 10-нан жоғары жатса (рН>10), онда 6 – бағанада $\frac{C_B + C_{H^+}}{C_{BH^+} - C_{H^+}}$ өрнегі тұру керек.

Көптеген қышқылдар мен негіздер диссоциацияға қабілетті екі группадан тұрады. Егер де екі группада қышқылдар болса, онда олар ретімен біртіндегі 2 экв. Сілті титрленеді; егер де екеуі де негіздер болса, онда ол 2 экв. Қышқыл титрленеді. Мұндай анықтамалар үшін есептеулердің ерекше тәсілдері жоқ, егер де диссоциацияның екі тізбекті стадияларының рK_a – лары айырмашылығы үлкен болса. Бірақ та, титрлеу деректері көрсетуі бойынша, егер де екі группаның рK_a – ларының айырымы 2,7 бірліктен аз болса, онда қолданылу тәсілдері, әдетте дәл қорытындылар бере алмайды. Бірінші эквивалентті қосқаннан кейін титрлеудің шетін анықтау қиын, өйткені екінші группаның титрленуі біріншісінің титрленуінің аяқталуының бұрын басталады. Мұндай жағдайларда дәл қорытындылар алу үшін Нойес тәсілін пайдаланған жөн. Ол былай:

Айталық, С – титрленетін қышқылдың барлық бөлшектерінің жалпы концентрациясы; В – қосылған сілтінің концентарциясы.

$$\begin{aligned} X &= C_{H^+} (B - C + C_{H^+}) \\ Y &= 2C - (B + C_{H^+}) \\ Z &= C_{H^+}^2 (B + C_{H^+}) \end{aligned}$$

Белгілелік:

X₁, Y₁, Z₁ айталық, титранттың 1 экв. Аздау титрлеу кезіндегі алынған көрсеткіштерге сай да, ал X₂, Y₂, Z₂ - 1 экв. Көбірек титрлеу кезінде алынған көрсеткіштерге сай болсын

$$K_{K_1} = \frac{Y_1 Z_2 - Y_2 Z_1}{X_1 Y_2 - X_2 Y_1}; \quad K_{K_2} = \frac{X_1 Z_2 - X_2 Z_1}{Y_1 Y_2 - Y_2 Y_1} \quad (13)$$

Орта нүктеден кез келген бағытта қос көрсеткіш сайланып алынады; көрсеткіштердің симметриялы болғаны қаланады. Бұл тәсіл аса көп есептеулерді қажет етеді, бірақ та онсыз дәл қорытындылар алуға болмайды.

Негіздер үшін де осы есептеулер қолданылады, тек (13) теңдеуде K_{K_1} формуласы K_{K_2} -нің мәнін береді және керісінше.

«Кристалдық тор энергиясы мен сольваттану энергиясы» тақырыбында жобалық-зерттеу жұмысы

1 Кристалдық тор энергиясы (Борн әдісі)

Иондық еріткіштердегі иондық қосылыстардың (тұздардың) тәртібі еріген заттың да, полярлы еріткіштің де табиғатына тәуелді. Кристалдық тор энергиясы иондық қосылыстың маңызды сипаттамасы болып табылады.

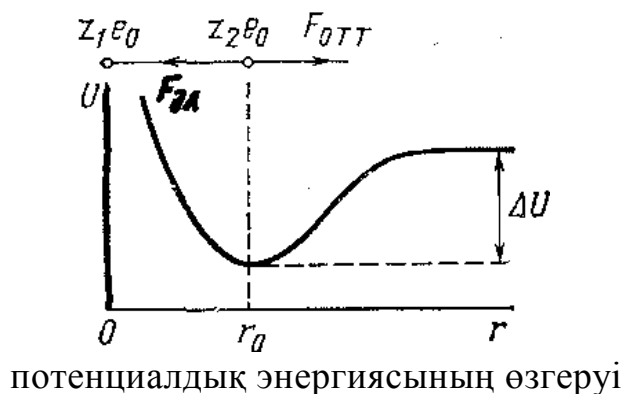
Кристалдық тор энергиясы кристалл құрамындағы иондарда бір-бірінен шексіз үлкен қашықтыққа ажыратуға жұмсалатын жұмыс. Кристалл тор энергиясын зерттелетін заттың бір моліне есептейді. Бұл энергияны бағалау үшін М. Борн ұсынған әдісті қолданайық. Бір-бірінен r қашықтықта орналасқан және z_1e_0 , z_2e_0 абсолютті зарядтары бар кристалл торының қабырғасында орналасқан екі карама-қарсы ионды қарастырайық. Осы иондардың арасындағы электростатикалық әрекеттесу (тартылыс) күшін Кулон заңымен анықтауға болады:

$$F_{эл} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

мұнда ϵ_0 – диэлектрлік тұрақтылық, ол $0,88542 \cdot 10^{-11}$ Ф/м-ге тең.

Бірінші ион $r=0$ бағытында бекітілген, ал $F_{эл}$ күші екінші ионға бірінші ион бағытында әсер етеді деп болжауға болады (1-сурет).

$F_{эл}$ күшінің бағыты r өсінің бағытына қарама-қарсы болғандықтан, $F_{эл} < 0$ болады. Электрондық қабаттардың әрекеттесуімен анықталатын және иондарда бір-біріне шексіз жақындауын болдырмайтын $F_{ТЭБ}$ тебіліс күші де иондарға әсер етеді.



1-сурет. Екі ион әрекеттесуі

потенциалдық энергиясының өзгеруі

$F_{теб}$ күші де екінші ионға берілсін. Бұл күштің бағыты r өсінің бағытымен бірдей болса, онда $F_{теб} > 0$. $F_{теб}$ -ін мына түрде көрсетуге болады:

$$F_{теб} = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2),$$

мұнда B және n - тұрақтылар, $n > 1$.

Иондар әрекеттесуінің жалпы күші (3)-тендеу түрінде жазылады:

$$F = F_{эл} + F_{теб} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (3)$$

Анықтама бойынша, $F = -dU/dr$, мұнда U – жүйенің потенциалдық энергиясы. Сондықтан, F шамасын кристалдық тордағы иондардың арасындағы тепе-теңдік арақашықтықтан (r_0) $r = \infty$ -ге дейін интегралдау арқылы қарастырылған екі ионды шексіз үлкен қашақтыққа жіберуіне тең (1-сурет.) ΔU потенциалдық энергияның өзгерісін табамыз:

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr^n} \quad (4)$$

Тепе-теңдік жағдайда $r=r_0, F=0$ болғандықтан B константасын (3)-тендеу арқылы есептеп табуға болады. Демек, $B = z_1 z_2 e_0^2 r_0^{n-1} / 4\pi\epsilon_0$ және (4)-тендеуді мына түрде беруге болады:

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (5)$$

(5)-тендеу иондардың бір жұбы үшін алынған. Заттың 1 моліне есептелген кристалдық тор энергиясын табу үшін ΔU -ін N_A Авогадро санына көбейту және барлық иондардың тордың көлемінде өзара орналасуымен анықталатын әрекеттесулерін ескеру қажет. Ал бұл тағы бір A көбейткішті кіргізумен бірдей. A – Моделунг тұрақтысы, ол кристалдың геометриясы мен типін және иондардың өзара әсерлерін ескеретін шама. Мысалы, натрий хлориді үшін $A=1,7476$.

Сөйтіп, кристалдық тордың еркін энергиясын оны түзетін иондардың әрекеттесуінің потенциалдық энергиясымен байланыстыратын Борн әдісі мына теңдеуді береді:

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (6)$$

Рентгеноструктуралық талдау кристалдардың геометриясын және A мен γ_0 параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді. n тұрақтысы кристалл сығылуы туралы мәліметтерден анықталады:

$$n = 1 + \frac{18r_0^4}{\beta A e_0^2} \quad (7)$$

мұнда β - сығылу коэффициенті. NaCl үшін $n=7,5$; басқа тұздар үшін n мәні 5-12 аралығында жатады.

(6)-теңдеу бойынша натрий хлориді үшін есептелген кристалдық тор энергиясы $\Delta G=762$ кДж/моль. Осындай шамалар басқа да тұздар үшін алынады [1].

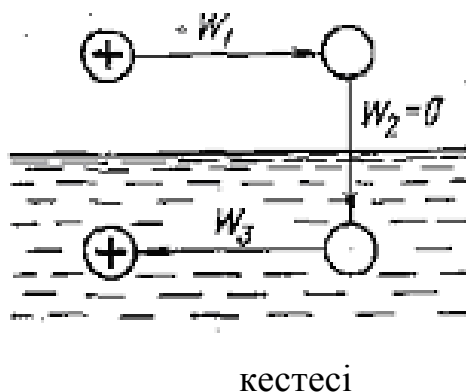
2 Сольваттану энергиясы (Борн әдісі)

Еріткіштің сольваттану қасиеті еру процесінің маңызды роль атқарады, себебі еріген кезде кристалдық торды бұзу және иондарды ерітіндіге ауыстыру керек, ал ол үшін белгілі бір энергия қажет.

Сольваттану энергиясы – 1 моль ионның вакуумнан еріткішке көшу процесінің энергиясы. Бұл энергияға еріткішке әрбір келесі ионды енгізгенде болатын электростатикалық әрекеттесу кірмейді. Осыған байланысты ерітінді электробейтарап болу қажет, яғни оған қарама-қарсы иондар қажетті мөлшерде енгізіледі, ал катиондар мен аниондар арасындағы тартылысты ерітіндіні (шексіз) сұйылту арқылы азайтып болдырмайды.

Сольваттану энергиясын анықтау үшін Борн әдісі қолданылады. Бұл әдіс бойынша ион радиусы r_i болатын зарядталған шар ретінде қарастырылады, ал еріткіш – диэлектрлік тұрақтылығы ϵ болатын біртекті орта. Зарядталған шарды вакуумнан ортаға ауыстыру процесі үш сатыдан тұрады:

- 1) вакуумда шардың зарядсыздануы;
- 2) зарядсызданған шарды вакуумнан еріткішке ауыстыру;
- 3) шардың ортада зарядталуы (2-сурет).



2-сурет. Борн әдісі бойынша сольваттану энергиясын есептеудің

Екінші сатыда жұмыс $W_2=0$, ал 1 және 3 сатыларда жұмысты (W_1 және W_3) есептеу үшін электростатиканың негізгі заңдары қолданылады. Демек, Кулон заңы бойынша диэлектрик тұрақтылығы ϵ болатын ортада бір-бірінен r қашықтықтағы q_1 және q_2 зарядтардың әрекеттесу күші (таңба ескеріледі):

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (8)$$

Сондықтан X бетінің кернеулігі, яғни q зарядтан r қашықтықта орналасқан $+1$ зарядқа әсер ететін күш мынаған тең:

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (9)$$

Беттің кернеулігі ϕ электрлік потенциалмен $X=-d\phi/dr$ жалпы формула арқылы байланысатындықтан, радиусы r_i болатын сфераның бетіндегі потенциал үшін мына теңдеуді аламыз:

$$\phi = -\int_{\infty}^{r_i} X dr = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}, \quad (10)$$

мұнда интегралдаудың төменгі шегі нөлдік потенциалды қарастырылып отырған сферадан шексіз үлкен қашықтықта алумен сәйкес келеді:

$$W = \int_0^q \phi dq = \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \quad (11)$$

(11)-ге сәйкес W_1 және W_3 жұмыстары үшін:

$$W_1 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}, \quad W_3 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i},$$

мұнда $z_i e_0$ – ионның заряды.

Сольваттанудың еркін энергиясы $\Delta G = N_A \sum_i W_i$ болғандықтан Борн әдісінің негізгі теңдеуін шығарамыз:

$$-\Delta G = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (12)$$

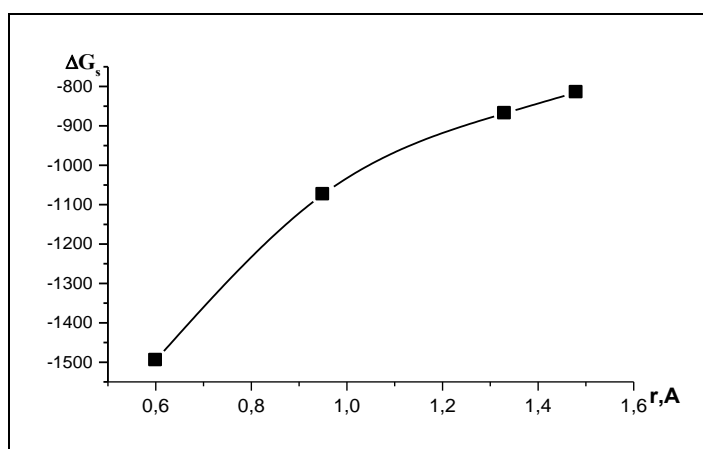
Борн әдісі бойынша есептелген гидраттану энергиясы электролит ерітінділері түзілгенде болатын кристалдық тордың бұзылуы үшін біршама үлкен және жеткілікті. Бұл – Борн теориясының маңызды сапалы

қорытындысы, ал ол иондардың сольваттануы электролит ерітінділерінің түзілуі мен тұрақтылығының негізгі себебі екенін көрсетеді [1].

2.2 Сольваттану энергиясын есептеу (мысал)

Жоғарыда көрсетілген сызба бойынша және Excel программасын қолдана отырып кез келген қосылыс үшін сольваттану энергиясын оңай есептеуге болады. Төменде кейбір есептелген тәуелділіктер көрсетілген:

| Соединение | $r, \text{Å}$ | $-\Delta G_s$ кДж/моль |
|------------|---------------|------------------------|
| LiBr | 0.60 | 1495 |
| NaBr | 0.95 | 1074 |
| KBr | 1.33 | 868 |
| RbBr | 1.48 | 815 |

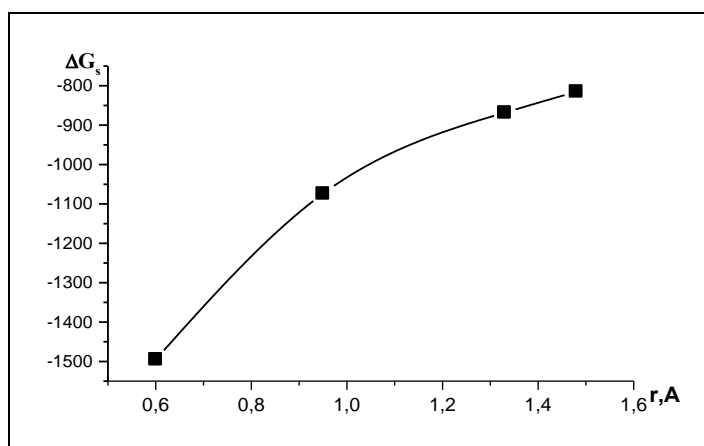


3-сурет. Сілтілік металл бромидтері үшін сольваттану энергиясының катионның радиусына тәуелділігі

3-суреттен көріп тұрғандай, зарядтың тығыздығы азаятындықтан катионның радиусы өсуімен сольваттану энергиясы төмендейді, яғни рубидий бромидіне қарағанда литий бромидін еріткенде энергия ұтысы жоғары. Катионның зарядының жоғарылауы сольваттану энергиясының өзгеруіне әкеледі.

| Катион | $-\Delta G_s$ кДж/моль |
|------------------|------------------------|
| Na^+ | 1073 |
| Ca^{2+} | 3121 |

| | |
|-----------|-------|
| Al^{3+} | 12688 |
|-----------|-------|



4-сурет. Сілтілік металл бромидтері үшін сольваттану энергиясының катионның зарядына тәуелділігі

4-суреттен көріп тұрғандай, зарядтың өсуімен сольваттану энергиясы өседі, ал бұл катионның поляризациялану қабілетінің өсуімен және оның еріткішпен күшті электростатикалық әрекеттесуімен байланысты.

Жобалық зерттеу жұмысы (топтық жоба) 1-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий хлоридтері үшін Борн моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Моделунг константасы 1,7418. n константасын мына мәндерге сәйкес 6,70; 8,20; 8,90 және 8,100-ге тең. Кристалдың радиустық шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

1а-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий хлоридтері үшін Капустинский моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

1б-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий хлоридтері үшін сольваттану энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде сольваттану энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

1в-тапсырма

1. 25⁰С-та $Cd\epsilon_{H_2O/dt} = -0.356^{-1}K$ болған кездегі, NaCl типті кристалдық торы бар рубидий және калий, натрий, литий хлоридтері үшін Борн-Бьеррум теңдеуі бойынша гидратация жылуын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация жылуының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса

1г-тапсырма

NaCl типті кристалдық торға ие KCl, CaCl₂ и AlCl₃ үшін кристалдық тор энергиясын барлық белгілі әдістермен есептеңіз. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықтан алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының катионның заряд шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

1д-тапсырма

NaCl типті кристалдық торға ие KCl, CaCl₂ и AlCl₃ үшін сольваттану энергиясын барлық белгілі әдістермен есептеңіз. Кристалдық радиус шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықтан алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде сольватация энергиясының катионның заряд шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

Қорытынды: алынған есептік мәндерді біріктіріп, барлық параметрлердің зерттелінген шамаларға әсерін физикалық химия, зат құрылысы және физиканың заңдары тұрғысынан жалпылама жасаңыз. Қорытындыны презентация түрінде ұсыныңыз және қолданылған әдебиеттер тізімін көрсетіңіз.

2-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий фторидтері үшін Борн моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте.

Моделунг константасы 1,7480. n константасын мына мәндерге сәйкес 6,70; 8,20; 8,90 және 8,100-ге тең. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

2а-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий фторидтері үшін Капустинский моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

2б-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий фторидтері үшін сольваттану энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде сольваттану энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

2в-тапсырма

1. 25⁰C-та $\epsilon_{\text{H}_2\text{O/D}_2\text{O}} = -0.356^{-1}\text{K}$ болған кездегі, NaCl типті кристалдық торы бар рубидий және калий, натрий, литий фторидтері үшін Борн-Бьеррум теңдеуі бойынша гидратация жылуын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация жылуының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

Қорытынды: алынған есептік мәндерді біріктіріп, барлық параметрлердің зерттелінген шамаларға әсерін физикалық химия, зат құрылысы және физиканың заңдары тұрғысынан жалпылама жасаңыз. Қорытындыны презентация түрінде ұсыныңыз және қолданылған әдебиеттер тізімін көрсетіңіз

3-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий иодидтері үшін Борн моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте.

Моделунг константасы 1,7480. n константасын мына мәндерге сәйкес 6,20; 8,00; 9,30 және 9,50-ге тең. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

3а-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий иодидтері үшін Капустинский моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

3б-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий иодидтері үшін сольваттану энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде сольваттану энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

3в-тапсырма

1. 25⁰C-та $Cd\epsilon_{H_2O/dt} = -0.356^{-1}K$ болған кездегі, NaCl типті кристалдық торы бар рубидий және калий, натрий, литий иодидтері үшін Борн-Бьеррум теңдеуі бойынша гидратация жылуын есепте. Кристалдың радиус шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алындар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация жылуының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

Қорытынды: алынған есептік мәндерді біріктіріп, барлық параметрлердің зерттелінген шамаларға әсерін физикалық химия, зат құрылысы және физиканың заңдары тұрғысынан жалпылама жасаңыз. Қорытындыны презентация түрінде ұсыныңыз және қолданылған әдебиеттер тізімін көрсетіңіз.

4-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий бромидтері үшін Борн моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Моделунг константасы 1,7480. n константасын мына мәндерге сәйкес 7,0; 8,00; 9,10 ж., не 8,70-ге тең. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

4а-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий бромидтері үшін Капустинский моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

4б-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, рубидий және калий, натрий, литий бромидтері үшін сольваттану энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

4в-тапсырма

1. 25⁰С-та $Cd\epsilon_{H_2O/dt} = -0,356^{-1}K$ болған кездегі, NaCl типті кристалдық торы бар рубидий және калий, натрий, литий бромидтері үшін Борн-Бьеррум теңдеуі бойынша гидратация жылуын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация жылуының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

Қорытынды: алынған есептік мәндерді біріктіріп, барлық параметрлердің зерттелінген шамаларға әсерін физикалық химия, зат құрылысы және физиканың заңдары тұрғысынан жалпылама жасаңыз. Қорытындыны презентация түрінде ұсыныңыз және қолданылған әдебиеттер тізімін көрсетіңіз.

5-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, CsCl, CsBr және CsI үшін Борн моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Моделунг константасы 1,7480. n константасын мына мәндерге сәйкес 13,0; 13,10; 13,20 және 12,70-ге тең. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

5а-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, CsCl, CsBr және CsI үшін Капустинский моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде кристалдық тор энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

5б-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, CsCl, CsBr және CsI гидратация энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

5в-тапсырма

1. 25⁰C-та $Cd\epsilon_{H_2O/dt} = -0.356^{-1}K$ болған кездегі, NaCl типті кристалдық торы бар CsCl, CsBr және CsI үшін Борн-Бьеррум теңдеуі бойынша гидратация жылуын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация энергиясының иондық радиус шамасынан тәуелділігі туралы қорытынды жаса.

Қорытынды: алынған есептік мәндерді біріктіріп, барлық параметрлердің зерттелінген шамаларға әсерін физикалық химия, зат құрылысы және физиканың заңдары тұрғысынан жалпылама жасаңыз. Қорытындыны презентация түрінде ұсыныңыз және қолданылған әдебиеттер тізімін көрсетіңіз.

6-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, алюминий және магний, калий хлоридтері үшін Борн моделі бойынша кристалдық тор энергиясын есепте.

Моделунг константасы 1,7480. n константасын мына мәндерге сәйкес 9,3; 10,2 және 12,4-ке тең. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде тұздың кристалдық тор энергия шамасына катионның заряды мен табиғатының әсері туралы қорытынды жаса.

ба-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, алюминий және магний, калий хлоридтері үшін Капустинский моделі бойынша кристалды тор энергиясын есепте. Кристалды радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде тұздың кристалдық тор энергия шамасына катионның заряды мен табиғатының әсері туралы қорытынды жаса.

бб-тапсырма

1. NaCl типті кристалдық торы бар, алюминий және магний, калий хлоридтері үшін сольваттану энергиясын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде тұздың сольваттану энергия шамасына катионның заряды мен табиғатының әсері туралы қорытынды жаса.

бв-тапсырма

1. 25⁰С-та $Cd\epsilon_{H_2O/dt} = -0.356^{-1}K$ болған кездегі, NaCl типті кристалдық торы бар алюминий және магний, калий хлоридтері үшін Борн-Бьеррум теңдеуі бойынша гидратация жылуын есепте. Кристалдық радиустың шамасын “Краткий справочник физико-химических величин” атты анықтамалықты қолданып алыңдар.

Алынған мәндердің негізінде гидратация энергиясының шамасына катионның заряды мен табиғатының әсері туралы қорытынды жаса.

Қорытынды: алынған есептік мәндерді біріктіріп, барлық параметрлердің зерттелінген шамаларға әсерін физикалық химия, зат құрылысы және физиканың заңдары тұрғысынан жалпылама жасаңыз. Қорытындыны презентация түрінде ұсыныңыз және қолданылған әдебиеттер тізімін көрсетіңіз.

Әдебиеттер тізімі

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

2. Байрамов В.М. Основы электрохимии. – М.: АСАДЕМА, 2005. – 240 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. - 519 с.
4. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.
5. А.Н. Васильев. Научные вычисления в MicrosoftExcel. – М.: «Вильямс», 2004. – 512с.
6. С.Б. Избасарова, А.П. Белогуров, Е.Б. Злобина. Основы работы с редактором электронных таблиц MicrosoftExcel и пакетом подготовки презентаций MicrosoftPowerPoint: Методическое пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2000. – 38с.
7. Равдель. Краткий справочник физико-химических величин.

4. "Сольватация " ұғымының анықтамасы

Сольватация (гидратация) дейтін ұғымды химия ғылымына алғаш рет 1891 жылы А.И.Каблуков енгізген. Бұл ұғым электролит иондарының су молекуласымен комплексті (кешенді) қосылыстар түзу қабілетін түсіндіру үшін қолданылған. Заттың судағы ерітіндісі үшін "сольватация " термині орнына "гидратация" термині қолданылады.

Сольватацияға жалпылама түрде мынадай анықтама беріледі: **сольватация деп ерітіндіде еріген зат молекуласының немесе молекула бөлшегінің (мысалы ионының) еріткіш молекуласымен әрекеттесуін айтамыз.**

К.П.Мищенко және Г.М. Полтарацкий электролиттердің судағы және басқа органикалық еріткіштердегі ертінділердің құрылысын және термодинамикасын зерттей отырып сольватацияға мынадай анықтама берген: "Сольватация деп шексіз сұйытылған ерітіндіде электролит иондарының әсері нәтижесінде болатын өзгерістерді айтамыз".

Г.А.Крестов типтік электролиттердің еру процесін термодинамикалық тұрғыдан қарастыру нәтижесінде сольватацияға мынадай анықтама береді:" Сольватация деп газ күйдегі ион сұйық еріткішпен иондық ерітінді түзу кезінде байқалатын өзгерістердің барлық жиынтығын айтамыз".

О.Я.Самоилов әр түрлі электролиттердің сулы ерітінділерінің құрылысын және электролит емес заттардың сумен гидраттануын зерттеу нәтижесінде сольватацияны еріген заттың еріткіш (мысалы,су) құрылысына тигізетін әсері деп түсіндірді.Сомойловтың пікірінше "сольватация деп иондардың еріткіш молекуласын өзіне қосып алуы емес, оларға (иондарға) таяу орналасқан еріткіш молекулаларының трансляциялық қозғалыстарына әсер етуін айтады".

Жоғарыда келтірілген анықтамалар тек бір жақтылы құбылысты білдіретін анықтамалар, сондықтан оларды біріктіріп қарастырсақ сольватацияның қазіргі кездегі толық анықтамасын беруге болады: **сольватация деп еріген зат пен еріткіш арасында әр түрлі әрекеттесу**

нәтижесінде байқалатын энергетикалық және құрылымдық өзгерістерді айтамыз.

Сольватацияның қазіргі кездегі толық және дұрыс анықтамасы бойынша, сольватацияға әр түрлі заттар (электролиттер, электролит емес заттар) әр түрлі еріткіштерде (полюсті және полюссіз еріткіштер) ұшырайтынын көреміз.

Сольватация механизмі

Сольватация механизміне әлі күнге дейін бірінші көзқарас жоқ. Оның себебі еріген зат пен еріткіштің әрекеттесуі әртүрлі факторларға тәуелді (Ең басты фактор еріткіш пен еріген заттардың химиялық табиғаттары).

Егер сольватацияға әртүрлі электролиттер емес заттар ұшырайтын болса, сольватация "физикалық сольватация" және "химиялық сольватация" болып бөлінеді. Химиялық сольватация ерітіндіде "Менделеев гидраттары" типтес комплекстер түзілетін жағдайда орын алады, бұл кезде ерітін зат пен еріткіштің әрекеттесу күштерінде химиялық күштер басым болып, олар әрекеттесу энергиясына көбірек үлес қосады.

Химиялық күштердің ең осалы сутектік байланыстар. Көптеген электролит емес заттардың сумен гидраттануы сутектік байланыс арқылы іске асады. Химиялық күштер басым болмаған жағдайда сольватация физикалық (электростатикалық) күштердің (мысалы, диполь-дипольдік, дисперсиондық әрекеттесулер) нәтижесінде жүреді.

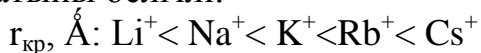
Егер сольватацияға электролит заттар ұшырайтын болса, онда сольваттану процесі өте күшті жүреді (әсіресе иондар мен полюсті молекулалар арасында). Алайда, К.П. Мищенконың пікірі бойынша зарядтардың электростатикалық әрекеттесулерімен қатар әрекеттесудің басқа да түрлері болуы мүмкін. Сондықтан электролиттердің сольватациясын да "физикалық" және "химиялық" деп қарастырады. Егер ерітін заттың молекуласы күшті комплекс түзетін центрі бар молекула болса, онда оның сольваттануы химиялық болады. Мысалы көптеген металдардың (Cu, Mg, Ca, Fe т.б.) тұздары суда ерігенде қатты гидраттар түзеді, бұлар, әрине, комплексті қосылыс түзілу процесіне жатады.

Иондардың сольватациясы олардың зарядтарына байланысты "жақын" және "алыс" сольватация болып бөлінеді, олар жақыннан әрекеттесу мен алыстан әрекеттесудің энергияларымен анықталады. Осыған байланысты Дж. Бокрис (1949ж) "бірінші" және "екінші" гидратация дейтін терминдерді енгізді. Бірінші сольватацияда ион өзіне жақын жатқан еріткіш молекулаларымен әрекеттесіп "бірінші сольваттық қабат" түзеді. Бірінші сольваттық қабаттағы еріткіш молекулалары өздерінің ілгерлемелі қозғалыстарынан айырылғандықтан ионмен біртұтас бөлшек ретінде броун қозғалысында болады. "Екінші сольватацияда" ион өзінің бірінші сольваттық қабаты арқылы еріткіштің ионнан алыстау орналасқан молекулаларымен әрекеттесіп екінші сольваттық қабатын құрады. Әрекеттесудің күші мен энергиясы арақашықтыққа байланысты өзгеріп отыратындықтан жақыннан әрекеттесулер күшті, ал алыстан әрекеттесулер әлсіз әрекеттесуге жатады.

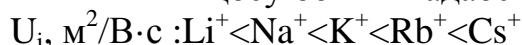
Сөйтіп еріген зат (ион немесе молекула) айналасына екі сольваттық қабат (бірінші және екінші сольваттық қабат) түзіледі. Заттың бірінші сольваттық қабатындағы еріткіш молекуласының санын "координация саны" немесе "сольватация саны" (n_s) деп атайды, бұл сан еріген зат пен еріткіштің табиғатына және температураға тәуелді. Екінші сольваттық қабаттағы еріткіш молекулалары, бірінші қабатпен әсерлесу нәтижесінде ерітіндіде байқалатын процестерге, демек, ерітіндінің әртүрлі қасиеттеріне ықпалын тигізеді.

Диэлектрлік тұрақтысы аз ерітінділердегі сольватация процесі диэлектрлік тұрақтысы жоғары ерітінділерге қарағанда күрделірек болады. Себебі бұл ерітіндіде еріген электролит әртүрлі бөлшектер түрінде (ион, молекула, жұп иондар, үштік иондар т.с.с.) болады.

Иондардың сольваттануын қарастырғанда олардың қозғалғыштығы мен радиустарын салыстыра қарастырған жөн. Стокс теңдеуінен ($U_i = ze/6\pi\eta r$) ионның максималды радиусына (r) минималды электр қозғалғыштығы (U_i) сәйкес болатынын көреміз. Ал иондар, мысалы сілтілік металдардың иондары, кристаллграфиялық радиустарының өсуі бойынша мынадай қатарда жататыны белгілі:



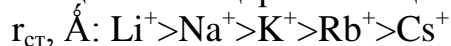
Бұл иондар қозғалғыштығының өсуі бойынша да осындай қатар береді:



Демек, кіші ионның электрлік қозғалғыштығы да кіші сияқты, бірақ бұл жағдай жоғарыдағы Стокс теңдеуіне мүлдем қайшы екенін көреміз. Бұл қайшылықты түсіну үшін ион ерітіндіде "жалаңаш" түрде емес, сольваттанған түрде болатынын ескерейік.

Сольватацияның электрстатикалық теориясы бойынша, кіші иондардың зарядтығыздықтары ($\rho = z/r_{кр}$) жоғары болатындықтан олардың сольваттану энергиясы да жоғары болып күштіс ольваттанады. Сольваттанған ионның көлемі ұлғайып радиусы өседі, бұл кездегі ион радиусын "Стокс радиусы" ($r_{ст}$) деп атайды. Сілтілік металл иондарының ішінде кристаллграфиялық радиусы жағынан ең кішісі - литий катионы, демек оның зарядтығыздығы жоғарыда, сольватациясы ең күшті. Сондықтан литий ионының көлемі ($r_{ст}$) сілтілік металдардың басқа иондарымен салыстырғанда ең үлкен, иондар электр өрісінде өзінің сольваттық қабатымен бірге қозғалады, олай болса литий катионының қозғалғыштығы ең төмен болады.

Бұл иондар Стокс радиустарының азаюына қарай мына қатарға орналасады:



Демек, бұл қатардың Стокс теңдеуіне сәйкес келетінін көреміз.

О.Я. Самойлов та сольватацияны "жақын" және "алыс" сольватация деп қарастырады. Ионның өзіне жақын орналасқан еріткіш молекулаларымен әрекеттесуін жақын сольватация, ал қашықтау орналасқан еріткіш молекулаларымен әрекеттесуін алыс сольватация дейді. Бірақ Самойлов сольватацияны, мысалы гидратацияны, ион мен еріткіштің байланысуы емес, ионның әсерінен еріткіштің құрылымы өзгеруі (еріткіш құрылымының

бұзылуы немесе нығаюы) деп қарастырады. Мысалы, судың құрылымына ионның әсері ион төңірегіндегі су молекулаларының трансляциялық қозғалыс жылдамдығын өзгертуімен анықталады. Егер ион су құрылымын бұзбай, керісінше, тығыз етіп нығайтатын болса ондай ион жақсы гидратацияланады деп есептелінеді, бұл кезде ионға жақын орналасқан су молекулаларының трансляциялық қозғалысы төмендейді. Ал егер ион су құрылымын бұзып босандататын болса, онда мұндай иондар су молекулаларының трансляциялық қозғалысын күшейтетіндіктен нашар сольваттанады немесе мүлдем сольваттанбайды. Бұл кездегі сольватацияны Самойлов "теріс сольватация" деп атайды.

Сөйтіп, заттардың сольватациясына екі түрлі көзқарастың барын көреміз. Бірінші (классикалық) көзқарсы бойынша, сольватация процесін еріткіш пен еріген зат арасында физикалық немесе химиялық күштердің әсерінен белгілі бір байланыс түзіледі дейді. Г.А. Кристовтың пікірінше сольватация құбылысы "ион -еріткіш жүйесіндегі термодинамиккалық тұрақтылық туралы түсінікке" негізделеді және ион мен еріткіштің әрекеттесу күштерінің энергиясымен анықталады делінеді. Сонықтан ерітіндінің термодинамиккалық қасиеттеріне байланысты болатындықтан сольватацияны "термодинамиккалық сольватация" деп атайды.

Екінші көзқараста (Самойлов) сольватация еріген заттың әсерінен еріткіш молекулаларының өзара (молекулааралық) әрекеттесулерінің бұзылуы тұрғысынан қарастырылады, сөйтіп сольватация еріген заттың (мысалы, ионның) еріткіш молекулаларының трансляциялық қозғалысына тигізетін әсерімен анықталады. Ионның бірінші сольваттық қабатының (жақын сольватация) тұрақтылығы бұл қабаттағы еріткіш молекулаларының келесі қабаттағы молекулаларымен алмасу жылдамдығымен анықталады. Мұндай тұрақтылық әрекеттесудің толық энергиясымен емес, энергияның ионнан алыстаған сайынғы өзгерісімен өлшенеді. Бұл жағдайдағы сольватация "кинетикалық сольватация" деп аталады да, ерітіндінің кинетикалық қасиеттерімен (тұтқырлық, электр өткізгіштік, диффузия т.б.) тығыз байланыста қарастырылады.

Әлбетте, бұл екі көзқарастың екеуі де дұрыс бірін-бірі толықтыратын көзқарастар. Сольватация құбылысын толық және дұрыс түсіну үшін еріген зат-еріткіш жүйесіндегі әрекеттесуді осы екі көзқарастардың екеуінің де тұрғысынан, яғни ерітіндіде ион мен еріткіш белгілі бір құрамы бар сұйық (кейде қатты) сольваттар түзуінің және ион айналасындағы еріткіш молекулаларының бір-бірімен алмасуының тұрғысынан қарастыру қажет. Жалпы айтқанда, сольватация құбылысы ион мен еріткіш арасындағы әрекеттесулердің энергиясымен және еріткіш молекулаларының өзара әрекеттесу (құрылымдық фактор) энергиясымен анықталады.

Әдебиеттер тізімі

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

2. Байрамов В.М. Основы электрохимии. – М.: АСАДЕМА, 2005. – 240 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. - 519 с.
4. Усанович М.И. Опыт химической теории растворов // Сборник трудов II Всес. конф. - Алма-Ата, 1971. - С. 5-18.
5. Бакеев М.И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата: Наука, 1978, 242 с.
6. Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Современное состояние теории сольватации и растворения. Алматы, КазНУ, 2005.
7. Равдель. Краткий справочник физико-химических величин.

Лабораториялық жұмыстар

Электролиттің гидратациялану энтальпиясын анықтау Теориялық кіріспе

Ерітінділер еріткіш пен еріген зат әрекеттескенде түзіледі. Еріткіш пен еріген заттың әрекеттесу процесін сольватация д.а. (еріткіш су болған жағдайда - гидратация).

Еру процесі формасы және беріктігі жағынан түрлі өнімдердің - гидраттардың түзілуіменен өтеді. Бұл кезде физикалық және химиялық күштер қатысады. Сондай типті компоненттердің әрекеттесуі барысында еру процесінде түрлі жылулық құбылыстар байқалады.

Ерудің энергетикалық сипаттамасы – процесс сатыларындағы барлық эндо- және экзотермиялық жылулық эффектілерінің алгебралық қосындысы. Олардың ішінде ең маңыздылары:

- жылу сіңіре жүретін процестер - кристалдық тордың бұзылуы, молекулаларда химиялық байланыстардың үзілуі;

- жылу бөле жүретін процестер – еріткішпен еріген зат арасындағы әрекеттесу нәтижесінде өнімдердің (гидраттар) түзілуі және т.б.

Егер кристалдық торды бұзу энергиясы еріген заттың гидратациялану энергиясынан аз болса, еру процесі жылу бөле жүреді (қыздыру құбылысы байқалады). Мысалы, NaOH - экзотермиялық процесс: кристалдық торды бұзу үшін 884 кДж/моль энергия жұмсалады, ал Na^+ және OH^- гидратталған иондардың түзілу кезінде сәйкесінше 422 және 51 кДж/моль энергия бөлінеді.

Егер кристалдық тор энергиясы гидратациялану энергиясынан көп болса, онда еру процесі жылу сіңіре жүреді (NH_4NO_3 сулы ерітіндісін дайындау барысында температураның төмендеуі байқалады).

Жұмысқа арналған тапсырмалар

Термодинамикалық цикл негізінде есептеуге болады, бұл кезде тұздың сусыз және гидратталған формалардың еру процесінің нәтижесі ретінде ерітіндіде гидратталған иондар - катион мен анионның түзілуі деп ескерсек.

1. Калориметриялық процестер барысында температураның температураға байланысты тәуелділігін зерттеу. Температура өзгерісін графикалық түрде анықтау, тәуелділік графиктерін тұрғызу.

2. Калориметрдің тұрақтысын анықтау (калориметриялық жүйенің жылу сыйымдылығы).

3. Мыс сульфаты кристаллогидратының және сусыз тұзының еру жылулығын анықтау.

4. Сусыз мыс сульфатының гидратациялану энтальпиясын анықтау.

5. Анықталатын шамалардың кестелік мәндерін қолданып, анықтаудың салыстырмалы қателігін есептеңіз.

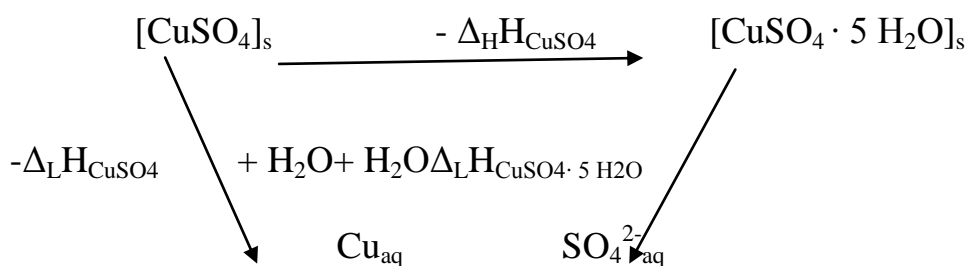
Мақсаты

1. Сусыз мыс сульфаты және мыс гидросульфатының суда еруі кезіндегі температураның уақытқа қатысты графиктерін тұрғызу.

2. Сусыз мыс (II) сульфатының гидратациялану энтальпиясын есептеу.

Тұздың сусыз және гидратталған формалардың еру процесінің нәтижесі ретінде ерітіндіде гидратталған иондар - катион мен анионның түзілуі деп ескерсек, тұздың еру процесінің жылу эффектісін термодинамикалық цикл негізінде есептеуге болады.

Термодинамикалық цикл:



$$\Delta_L \text{H} = \Delta_L h / n \quad (1)$$

$$\Delta_H \text{H}_{\text{CuSO}_4} = \Delta_L \text{H}_{\text{CuSO}_4} - \Delta_L \text{H}_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}}$$

- $\Delta_H \text{H}$ – гидратациялану энтальпиясы

- $\Delta_L \text{H}$ – ерітіндінің молярлы энтальпиясы

- $\Delta_L h$ – ерітіндінің интегралды энтальпиясы

Ерітіндінің интегралды энтальпиясын мына теңдеуді қолданып есептеуге болады:

$$\Delta_L \text{H} = Q_{\text{exp}} / n \quad (2)$$

$$Q_{\text{exp}} = Q_{\text{cal}} \cdot \Delta T_{\text{exp}} / \Delta T_{\text{cal}} \quad (3)$$

мұндағы

Q_{exp} - тұз ерітіндісінің жылуы;

Q_{cal} - калибрлеуге кеткен электр жұмысы;

ΔT_{exp} - тұзды еріту кезіндегі температуралар айырымы;

ΔT_{cal} - калибрлеу кезіндегі температуралар айырымы

n - тұз мөлшері (CuSO_4).

Қондырғы және жұмыс барысы

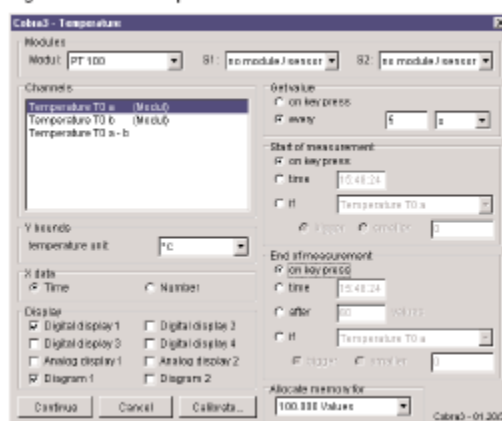
Қыздырғыш катушканы жұмыс және қуатты өлшейтін құралғыға жалғамай 1 суретте көрсетілген эксперименталды қондырғыны жинаңыздар. Бөлек мыс сульфатының екі өлшендісін, үккіште екі бетін үгітіп, ұсақ ұнтақтарын дайындаңыз. Сусыз мыс сульфатының құрамында мүлдем су жоқ екендігін анықтау үшін оны толығымен ағарғанша бутан шамының үстінде, фарфор табақшасында қыздырып, эксикаторда суытыңыз. Бөлек мензуркаларда мыс (II) сульфатының 24,97 г (0,1 моль) және сусыз мыс (II) сульфатының 15,96 г өлшеп алыңыз (өлшеу дәлдігі 0,01 г дейін). Калориметрге 900 г дистилденген су құйыңыз (0,1 г дейінгі дәлдікпен).



Сурет 1. Қондырғы

Өлшеуіш модулінің T_1 ажыратқышына температуралық датчикті жалғап, «Measure» программасын ашып, өлшегіш құрылғы ретінде «Temperature» таңдаңыз. 2 суретте көрсетілгендей өлшеу параметрлерін орнатыңыз. «Diagram 1» графасынан Temperature T_{0a} , температураның қажетті аралығын, x байланыстарды және автодиапазонды таңдаңыз. Термометр көмегімен өлшенген температура мәнін енгізе отыра «Calibrate» көмегімен датчикті калибрлеңіз. Осыдан кейін «Continue» басыңыз, өлшенген мәндерді жазу үшін арналған терезе ашылады.

Fig. 2: Measurement parameters



Сурет 2 . Өлшеуіш параметрлері

Магнитті араластырғышқа арналған сопақ өзекті калориметрге салып, калориметрді магнитті араластырғышқа қойып, қосыңыз (қыздыру

құрылғысын абайсыздан қосып алмаңыз!). Қыздыру катушканы және температуралық датчикті калориметр қақпағына бекітіңіз.

Температуралық тепе-теңдік орнағаннан кейін (шамамен 10 мин) «Start measurement» басып, өлшеуді бастаңыз. 3-4 мин күтіп, мыс сульфатының алғашқы өлшендісін воронка арқылы салыңыз. Өлшеуді келесі температуралық тепе-теңдік орнағанша жүргізіңіз. Қыздыру үшін жұмыс пен қуатты өлшегіште кернеуі 10 В айнымалы ток мәнін енгізіңіз. «Reset» басып, қыздыру катушкасының бос ұштарын жалғаңыз. Осыдан кейін жүйенің үздіксіз қыздырылуы жүреді; жүйенің энергия мөлшерін өлшеңіздер. Жұмыс пен қуатты өлшейтін құрылғының дисплейінде 4000 Ws мәні орнағанда қыздыруды өшіріп, электр энергиясының дәл мәнін анықтаңыз. 3 минуттан кейін температураны жазуды тоқтатыңыз. 3 және 4 суреттерде өлшеуді тоқтатқан кездегі бағдарламамен тұрғызылған өлшеу графиктері келтірілген. «Survey» арқылы құралдар мәзірінде температуралар айырымының мәндерін табыңыз.

Мыс тұзының екінші өлшендісі үшін ерітіндінің энтальпиясын анықтау үшін экспериментті қайталаңыз. Қателіктерді болдырмау үшін әр тұз үшін өлшеулерді бірнеше рет қайталап, нәтижелердің орташа мәнін алыңыз.

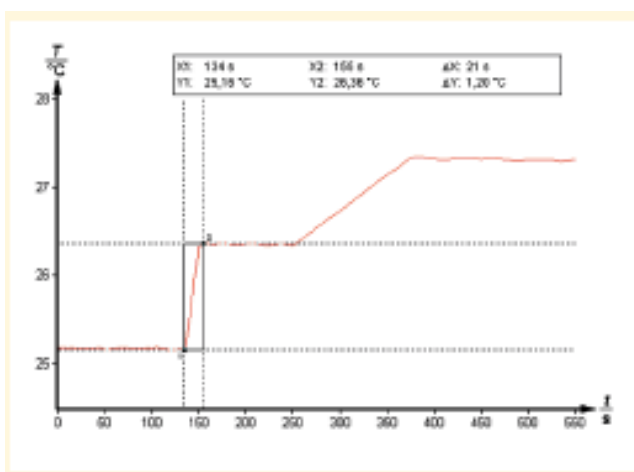


График 1 . Суық мыс сульфаты үшін температураның уақытқа байланысты тәуелділік графигі

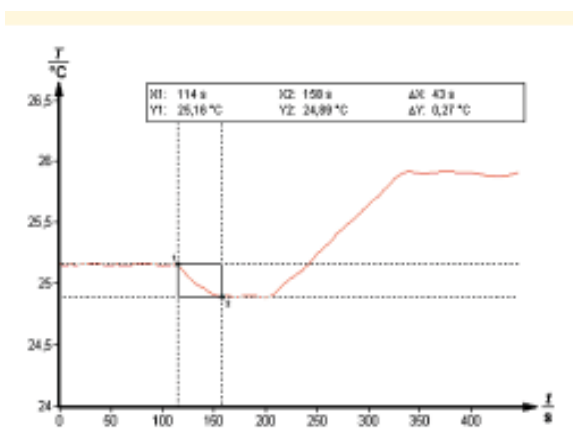


График 2. Сулы мыс сульфаты үшін температураның уақытқа байланысты тәуелділік графигі

Бақылау сұрақтары

1. «Термодинамикалық жүйе», «ашық жүйе», «жабық жүйе», «оқшауланған жүйе» терминдеріне түсінік беріңдер. Мысал келтіріңіз.
2. Жұмыс, жылу, ішкі энергия, күй функциясы ұғымдарын түсіндіріңіз.
3. Түрлі процестер үшін термодинамиканың бірінші заңы. Изохоралы, изобара, изотермиялық, идиабатты процестер үшін жұмыс пен ішкі энергияның математикалық өрнектерін келтіріңіз.
4. Гесс заңы, оның салдары.
5. Түзілу жылуы, стандартты түзілу жылуы. Заттардың түзілу жылуы бойынша жылу эффектісін есептеу. Мысал келтіріңіз.
6. Жану жылуы, стандартты жану жылуы. Жану жылуы бойынша жылу эффектісін есептеу.
7. Реакцияның жылу эффектісі. Тұрақты көлем мен тұрақты қысым жағдайында жылу эффектілері арасындағы қатынас.
8. Реакция жылуының температурадан тәуелділігі. Кирхгоф теңдеуі және оны есептеу.
9. Тұз гидратациясының жылулығын өлшеуде калориметрлік әдістің негізгі принципі.
10. Еру жылуы. Неге қатты электролиттердің еру процестері экзотермиялық та, эндотермиялық та бола алады?

ДИФФУЗИОНДЫ ПОТЕНЦИАЛДЫ АНЫҚТАУ

Жұмыс істеу принципі

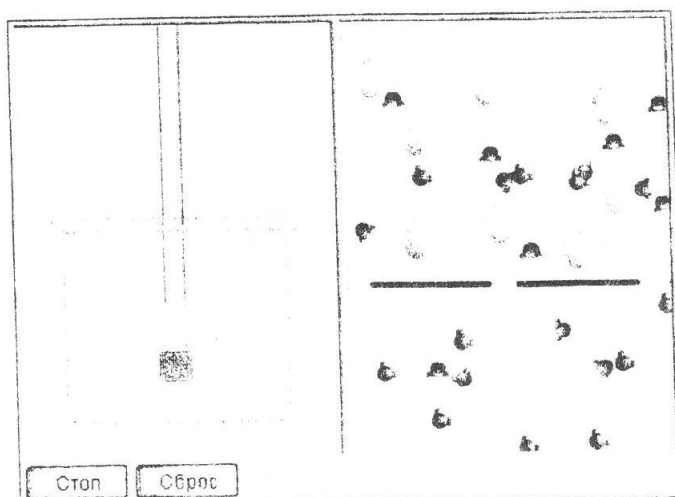
Иондар концентрациясы әртүрлі екі ерітінді шекарасында электрохимиялық потенциал орнайды. Оның шамасы ион тасымалдау санының концентрациясының қатынасымен анықталады. Потенциалдар айырымы жартылай өткізгіш және ион – селективті мембранада концентрацияның қатынасымен анықталады.

Жұмыс міндеті

Концентрация градиентінің целлофанды мембрана және катион – селективті мембрана функциясы ретінде диффузионды потенциалын өлшеу. HCl , NaCl , KCl ерітінділерінде иондардың тасымалдау санын анықтау.

Егер мембранамен бөлінген жүйедегі ерітінділерде мембранадан тек еріткіш молекулалары өтетін болса, онда жүйе қасиеті мембрананың екі жағындағы еріткіштердің мольдік қатынастарымен (концентрацияларымен) анықталады.

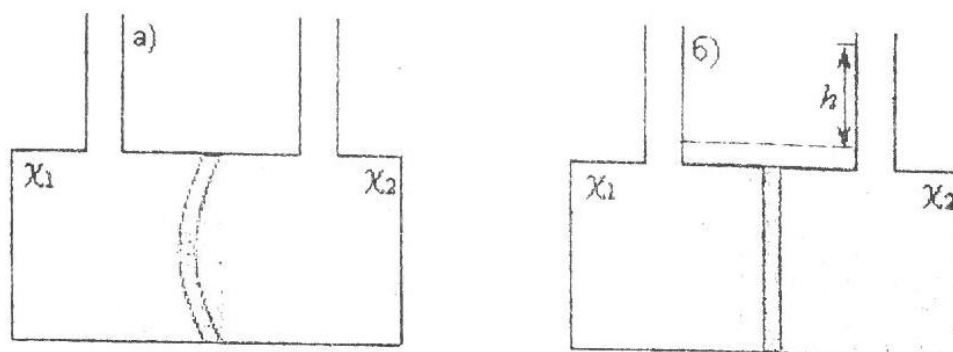
Теориялық бөлім. Тек еріткіш молекулалары мембранадан өтетін құбылысты осмос, ал оның екі жағында қысымның өзгерісін тудыратын құбылыс – осмостық қысым деп аталады. Осмос құбылысы әртүрлі және де мембрана мен ерітінді құраушыларының табиғатымен анықталады.



Сурет 1. Осмос моделі

Ерітінді құйылатын екі тетігі бар құтыдағы ерітінді М мембранамен бөлінген (сурет 1). Әр құтыға концентрациялары ғана әртүрлі ерітінді құямыз. Мембрананың екі бөлігіндегі еріткіштің мольдік үлестері әртүрлі болғандықтан, еріген заттың концентрациясы жоғары бөлікке еріткіш молекулалары өтуге ұмтылады. Еріткіш концентрациясы артуы қысымның өсуіне эквивалентті болады. Егер мембрана деформациялануға бейім болса, ол еріген зат концентрациясы төмен бөлікке майысады.

Егер мембрана қатты болса, жоғары концентрацияға ие бөлікте еріткіш мөлшері гидростатикалық қысым h (сурет 2) осмостық қысымға тең болғанша және осмос тоқтағанға дейін арта береді.



Сурет 2. $X_1 < X_2$ болған жағдайда эластикалық (а) және қатты (б) мембранада осмос қысымы айырымының схемасы

Осмостық қысым π – еріген заттың ішкі қысымы, сандық мәні осмосты тоқтатуға қажетті сыртқы қысымға тең және де температура мен концентрацияға тәуелді.

Бұл тәуелділікті Вант –Гофф идеал газ күйімен сипаттады:

$$\pi \cdot V = R \cdot T$$

Вант – Гофф бойынша ерітіндінің осмостық қысымының сандық мәні еріген зат белгілі бір көлем мен температурада газ күйіне ауысқан кезде ие болатын газ қысымына тең. Көлем концентрацияға кері пропорционал болғандықтан, Вант – Гофф заңын төмендегідей жазуға болады:

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

1 моль газтәріздес заттың көлемі қалыпты жағдайда 22,4 литрге тең болғандықтан, құрамында 1 моль зат бар ерітіндінің осмостық қысымы 22,4 атм тең.

Ерітіндінің осмостық қысымын өлшеу сұйылтылған ерітіндінің молекулалық массасын анықтауға мүмкіндік береді. Вант – Гофф теңдеуіндегі C орнына $(m(B) \cdot 1000 / \mu(B) \cdot V)$ қатынасын қоятын болсақ, еріген заттың молекулалық массасын есептеуге мүмкіндік беретін теңдеу аламыз:

$$\mu(B) = m(B) \cdot R \cdot T \cdot 1000 / \pi_{\text{осм}} \cdot V$$

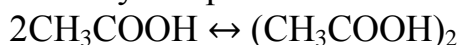
$m(B)$ – еріген заттың массасы, V – ерітінді көлемі.

Егер де ерітінділер бірдей осмостық қысыммен сипатталса, Вант – Гофф бойынша ондай ерітінділерді изотондық деп атайды. Изотондық ерітіндідегі бөлшектер санымен анықталады және де олардың табиғатына тәуелді емес.

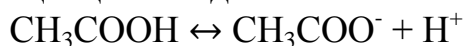
Реалды жағдайда бөлшектер саны еріген молекулалар санымен бірдей болмайтындықтан, Вант – Гофф i – изотондық коэффициент ұғымын енгізді. Анықтама бойынша изотондық коэффициент дегеніміз барлық бөлшектер санының еріген молекулалар санына қатынасы:

$i = \text{ерітіндідегі бөлшектер саны} / \text{ерітіндідегі молекулалар саны}$.

Сірке қышқылындағы бензол ерітіндісінің $i < 1$, төмендегі теңдеу бойынша аталмыш ерітіндіде ассоциация үдерісі өтетіндіктен бөлшектер саны молекулалар санынан аз:



Керісінше, ерітіндіде ассоциация үдерісі емес, диссоциациялану немесе ионизациялану механизмімен өтетін әрекеттесу үдерісі басым болса, онда $i > 1$. Мысалы, сулы ерітіндіде сірке қышқылы төмендегідей диссоциацияланады:



Сондықтанда ерітіндіде молекула санына қарағанда, бөлшектер саны жоғары болады.

Жартылай өткізбейтін мембрана

Жартылай өткізгіш қалқаны бар жүйеде осмос қысымын жасанды түрде тудыратын үлгі жасалынады. Құтыны екі бөлікке бөлетін қалқан біріншісі газ үшін өткізгіш, екіншісі үшін өткізгіш емес. Аталмыш үлгі газ қоспасына арналған Дальтон заңын көрсетуге мүмкіндік береді.

Егер құтыда газдар қоспасы болса, онда әрқайсысы жалпы қысымға өзінің үлесін қосады. Парциалды қысым дегеніміз қалғанын құтыдан шығарамыз деп алғандағы бір газ қысымы. Тәжірибелік дәлелденген Дальтон заңы: химиялық әрекеттеспейтін газдар қоспасының қысымы парциалды қысым қосындысына тең:

$$P = P_1 + P_2 + \dots$$

Сонымен қатар, бұл кезде әр газдың парциалды қысымы идеалды газ теңдеуіне бағынады:

$$P_1 V = (m_1 / \mu_1) RT; P_2 V = (m_2 / \mu_2) RT \dots,$$

мұнда V – қоспа көлемі, T – абсолюттік температура, $m_1, m_2 \dots$ – газ қоспасының массалары, μ_1, μ_2 – олардың молярлық массалары.

Газ қоспасының мысалы ретінде ауаны айтуға болады, ол азот, оттегі, көміртек оксиді және т.б.

Дальтон заңының көрсеткіші ретінде жартылай өткізгіш қалқаннан (мембрана) газ диффузиясын алуға болады. Алдымен бастапқы кезде екі түрлі газ құтының екі жағында жартылай өткізгіш мембранамен бөлініп тұрады. Екі газдың температурасы мен бастапқы қысым мәндері бірдей. Мембрана бір газды толықтай өткізбейді, ал екінші газды жартылай өткізеді. Газ диффузияға ұшыраған кезде құтының бір бөлігінде Дальтон заңына сәйкес қысым артады да, екіншісінде түседі. Бұл құбылыс осмос деп аталады.

Тәжірибе жүргізу барысы

Тәжірибе жүргізуге қажетті ерітінділерді дайындау:

- 0,05 М тұз қышқылы: 50 мл 0,1 М тұз қышқылын пипеткамен 100,0 мл колбаға құйып, қалған бөлігін дистилденген сумен толтырамыз;
- 0,02 М тұз қышқылы: 20 мл 0,1 М тұз қышқылын 100,0 мл колбаға құйып алып, қалған бөлігін дистилденген сумен толтырамыз;
- 0,01 М тұз қышқылы: 100,0 мл 0,1 М тұз қышқылын 1000,0 мл колбаға құйып алып, қалған бөлігін дистилденген сумен толтырамыз;
- 0,005 М тұз қышқылы: 50,0 мл 0,01 М тұз қышқылын 100,0 мл колбаға құйып алып, қалған бөлігін дистилденген сумен толтырамыз;
- 0,002 М тұз қышқылы: 20,0 мл 0,01 М тұз қышқылын 100,0 мл колбаға құйып алып, қалған бөлігін дистилденген сумен толтырамыз;
- 0,001 М тұз қышқылы: 100,0 мл 0,01 М тұз қышқылын 1000,0 мл колбаға құйып алып, қалған бөлігін дистилденген сумен толтырамыз;
- 1,0 М тұз қышқылы: 58,45 г натрий хлоридін 1000, 0 мл өлшеуіш колбаға саламыз, кейін белгісіне дейін дистилденген сумен толтырамыз;
- 0,001 М NaCl ерітіндісі: 1,0 мл 1,0 М натрий хлориді ерітіндісін 1000,0 мл колбаға құйып, белгісіне дейін дистилденген сумен толтырамыз;
- 1,0 М KCl ерітіндісі: 74,55 г калий хлоридін өлшеп аламыз, кейін 1000,0 мл колбаға салып, дистилденген сумен ерітеміз;
- 0,1 М KCl ерітіндісі: 10, 0 мл 1,0 М калий хлориді ерітіндісін 100,0 мл колбаға құйып, дистилденген сумен белгісіне дейін толтырамыз;
- 0,01 М KCl ерітіндісі: 10, 0 мл 1,0 М калий хлориді ерітіндісін 100,0 мл колбаға құйып, дистилденген сумен белгісіне дейін толтырамыз;
- 0,001 М KCl ерітіндісі: 10, 0 мл 1,0 М калий хлориді ерітіндісін 1000,0 мл колбаға құйып, дистилденген сумен белгісіне дейін толтырамыз;

1. Целлофанды мембранада өлшеу

2.

Өлшемі сәйкес келетін целлофанды мембрананы дайындау үшін екі тығыз орналасқан осмостық/электрохимиялық ұяшықтың арасына орналастырып, шетінен 1 см қалатындай етіп қияды. Целлофанды

дистилденген сумен шаяды да, тығыз орналасқан сақина мен фланцтің арасына орналастырып, фланц винтасымен бекітеді.

0,1 М КСІ ерітіндісіндегі екі хлор – күміс электродтары арасындағы потенциалдар айырымын өлшейді. Көлемі 100, 0 мл тең екі стақан алады да, электрохимиялық/осмостық ұяшықты 50,0 мл бір мезетте сәйкес ерітінділермен толтырады.

Төмендегі концентрациялар қатынасына өлшеу жүргізіңіздер:

0,001 М НСІ ~ 0,05 М; 0,02 М; 0,01 М; 0,005 М; 0,002 М НСІ;

0,001 М NaCl ~ 1,0 М NaCl;

0,001 М КСІ ~ 1,0 М КСІ;

Мультиметрге жалғанған электродты аз концентрленген ерітіндіге саламыз. Әр өлшеу жүргізгеннен кейін электродты жуып, кептіру қажет. Өлшеу жұмыстары келесідей жүргізіледі. Ұяшықты 15 с ашып, диффузионды потенциалды анықтаңыздар. 2 мин кейін өлшеу жұмыстарын қайталап, орташа мәнін алыңыздар. Әр өлшеу жұмыстарынан кейін потенциалдар айырымын жазып алыңыздар. Ерітінді температурасын өлшеп, жазып алыңыздар. Концентрациясы басқа ерітіндіні қолданбас бұрын, ұяшықты дистилденген сумен жақсылап жуу қажет. Ион түрін ауыстырғанда (НСІ-ды NaCl-ға ауыстырғанда, NaCl-ды КСІ-ға ауыстырғанда) мембрананы ауыстыру қажет.

3. Катион өткізгіш мембранада өлшеу жұмыстарын өткізу

Мембраналар дистилденген суда сақталуы қажет, құрғап кетуді болдырмау қажет. Осмостық/ электрохимиялық ұяшықтың бір бөлігін 0,01 М 50,0 мл КСІ толтырады. Ұяшықтың екінші бөлігіне магниттік араластырғышты салып, 45,0 мл 0,001 М КСІ ерітіндісін құяды. Жаңа өлшеу жұмыстарын өткізбес бұрын, электродтардың потенциал айырымдарын тексеріп отыру қажет. Мультиметрге жалғанған 0,01 М ерітіндіге салынған электродты қосады. Ұяшықтың бір бөлігінде орналасқан 0,001 М КСІ ерітіндісінің концентрациясын 1,0 М КСІ ерітіндісін қосып арттырады: қосуға қажетті ерітінді көлемдері кесте 1 келтірілген. Инъекция үшін шприц қолдану қажет. Ерітінді қосқан сайын, мембранды потенциал тұрақтау үшін күту қажет.

| Measurement number | Added 1 M KCl/ml | Sum 1 M KCl/ml | Concentration KCl/mol/l |
|--------------------|------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0.001 |
| 2 | 0.05 | 0.05 | 0.00322 |
| 3 | 0.05 | 0.1 | 0.00322 |
| 4 | 0.05 | 0.15 | 0.00432 |
| 5 | 0.05 | 0.2 | 0.00542 |
| 6 | 0.05 | 0.25 | 0.00652 |
| 7 | 0.1 | 0.35 | 0.00871 |
| 8 | 0.1 | 0.45 | 0.01089 |
| 9 | 0.1 | 0.55 | 0.01306 |
| 10 | 0.05 | 0.6 | 0.01414 |
| 11 | 0.05 | 0.65 | 0.01522 |
| 12 | 0.05 | 0.7 | 0.0163 |
| 13 | 0.05 | 0.75 | 0.01738 |
| 14 | 0.05 | 0.8 | 0.01845 |

Кесте 1. KCl ерітіндісінің қосылатын көлемдері

Теория және бағалау.

Нернст теңдеуіне сәйкес табиғаты бірдей иондар активтілігі әртүрлі ерітінді екі бірдей электродтан тұратын ұяшықтың кернеуін анықтаймыз:

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_2/a_1 \quad (1)$$

a_2, a_1 – жартылай ұяшықтардағы ион активтіліктері.

Егер де жартылай ұяшықтар мембранамен бөлінсе, потенциалдар айырымы салыстырмалы электродтар қолдану арқылы өлшенеді.

Жартылай өткізгіш, мысалы целлофан арқылы катион да, анион да өтеді. Концентрация градиентіне сәйкес, концентрациясы жоғары ерітіндіден иондар концентрациясы төмен ерітіндіге ауысады. Екі түрлі иондардың иондық қозғалғыштықтары мен миграциялану жылдамдықтары әртүрлі болса, онда «жылдам» иондар мембранадан диффузияланады да, электрлік қос қабаттың түзілуіне алып келеді. Ерітінді зарядталып, «жылдам» иондар жылдамдықтары тежеліп, керісінше «баяу» иондар жылдамдықтары артады. Соған орай, иондар концентрациясы қатынастары мен диффузиялық потенциал мәндері уақыт бойынша өзгереді. Потенциал концентрацияның бастапқы мәніне сәйкес реттелетіндіктен, ұяшық толған мезетте өлшеу жұмыстарын жүргізу қажет.

Катиондар тасымалдайтын заряд үлесі t_+ , ал аниондар үшін t_- , ал тасымалдау саны - t_+ , t_- . Олар катиондар мен аниондардың жылдамдықтары негізінде есептеледі:

$$t_- = v_- / v_- + v_+ \quad (2)$$

Тасымалдау саны катион мен аниондардың электролит арқылы тасымалдайтын ток мөлшерін есептеуге мүмкіндік береді. Тасымалдау саны:

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3)$$

Мембрананың $\Delta\phi_d$ диффузиондық потенциалын Нернст теңдеуіне (1) сәйкес, тасымалдау санын ескере отырып төмендегідей есептелінеді:

$$\Delta\phi_d = (t_- - t_+) \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_2/a_1 \quad (4)$$

Диффузионды потенциалдың өлшем бірлігі қандай иондардың жылдамдығы жоғары соған тәуелді болады. Егер де екі түрлі ион жылдамдықтары жуық болса, онда диффузионды потенциал мәні жуық болады.

Ондай құрамды электролиттерде потенциалдар секірісін болдырмас үшін салыстырмалы электродтарда қолданады. Сурет 2 целлофанды мембранадағы диффузионды потенциалдың активтіліктердің қатынасы логарифіміне тәуелділігі бейнеленген. Кесте 2 көрсетілген активтілік коэффициенттері мәніне сәйкес активтіліктер есептелінді.

Table 2: Activity coefficients f

| Concentration /mol/l | HCl | NaCl | KCl |
|----------------------|--------|--------|--------|
| 0.001 | 0.9656 | 0.9659 | 0.9652 |
| 0.002 | 0.9521 | 0.9531 | 0.9520 |
| 0.005 | 0.9285 | 0.9296 | 0.9274 |
| 0.01 | 0.9043 | 0.9059 | 0.9022 |
| 0.02 | 0.8755 | 0.8767 | 0.8706 |
| 0.05 | 0.8304 | 0.8285 | 0.8182 |
| 0.1 | 0.7964 | 0.7858 | 0.7707 |
| 0.2 | 0.7667 | 0.7414 | 0.7200 |
| 0.5 | 0.7571 | 0.6885 | 0.6552 |
| 1.0 | 0.8090 | 0.6644 | 0.6110 |

Кесте 2. Активтілік коэффициенттері

$y = mx + y_0$ түзу сызықты теңдеуіндегі m мәні регрессия түзуімен анықталады. Ол $(t_+ - t_-)RT/zF$ мәніне тең. y_0 мәні салыстырмалы электродтың потенциал айырымы мен ерітіндіні сұйылту кезіндегі қателікті ескеретін шама.

$$t_{\pm} = \frac{1}{2} (1 \pm m \cdot zF / RT) \quad (5)$$

Катион өткізгіш мембранада аниондармен заряд тасымалданбайды ($t_- = 0$). Онда диффузионды потенциал мәні төмендегідей есептелінеді:

$$\Delta\phi_d = RT / zF \cdot \ln a_2 / a_1 \quad (6)$$

Ион – селективті мембраналардағы диффузионды потенциал мәні ұзақ уақыт бойы тұрақты болып қалады, себебі диффузия зарядтардың бөлінуі негізінде тоқтатылады.

Сурет 3 катион өткізгіш мембрана потенциалы концентрация қатынастарына тәуелділігі негізінде көрсетілген. Активтілік коэффициентінің мәні жеткілікті болмағандықтан, есептеулер концентрация мәндері бойынша жүргізіледі. Алайда, концентрация мәні 0,02 моль/л жоғары болғанда, активтілік коэффициенттері мәні жоғары болады да, аталмыш әдісті қолдану тиімсіз болады.

1 М KCl ерітіндісінен концентрациясы төмен ерітінділер қосқанда концентрация мәні керісінше өзгеріп, диффузиондық потенциал таңбасын ауыстырады. Регрессия түзуінің қиғаш бұрышының мәні - RT / zF сәйкес келеді.

5. Ион тасымалдау санына концентрацияның әсерін анықтау

Теориялық бөлім:

Электролит ерітіндісінде электр тогы иондар арқылы тасымалданады. Ерітіндіден өткен электр мөлшері ондағы иондардың концентрациясына және электр өрісіндегі жылдамдықтарына тура пропорционал.

Ерітіндіден өткен жалпы токтың қандай бөлігін катион, қандай бөлігін анион тасымалдайтынын анықтау үшін 1854 жылы Гитторф «тасымалдау саны» деген ұғым енгізді.

Ион тасымалдау саны дегеніміз – электролизге жұмсалатын жалпы токтың әр ионға, яғни катион немесе анионға келетін үлесі. Демек, ионның тасымалдау саны оның тасымалдаған электр тогының ерітіндіден өткен жалпы ток мөлшеріне қатынасын көрсетеді. Катионның тасымалдаған тогын J_+ , жалпы токты J десек, катионның тасымалдау саны келесідей болады:

$$t_+ = \frac{J_+}{J_+ + J_-}$$

Ал аниондікі:

$$t_- = \frac{J_-}{J_+ + J_-}$$
$$J_+ + J_- = J;$$

Бұл теңдеуден катион мен анионның ион тасымалдау сандарының қосындысы 1-ге тең екендігін көреміз: $t_+ + t_- = 1$.

Бұны дәлелдеу үшін цилиндр ыдысқа құйылған электролит еркін электролизге ұшыратқан кездегі өткен ток күшін есептейік. Цилиндр түтіктің көлденең қимасын S , ондағы электродтың ара қашықтығын l электродтар арасындағы потенциалдар айырмасын E деп белгілейік. Ерітіндіде катиондар катодқа, аниондар анодқа қарай қозғалғанда $1c$ ішінде n_+ - катион, n_- - анион электродқа өтеді десек:

$$n_+ = v_+ SC_+; \quad n_- = v_- SC_-$$

v_+ , v_- – катион және анион жылдамдықтары.

C_+ , C_- – катион мен анионның концентрациялары.

S – цилиндр түтіктің көлденең қимасы.

Электролиз кезінде ерітіндіден өткен электр тогының мөлшері мен электродта әрекетке ұшыраған зат мөлшерінің арасындағы байланыс Фарадей заңдарымен сипатталады. Сонымен *Фарадейдің бірінші заңына* тоқталсақ. Заттың электродта әрекетке ұшыраған мөлшері ерітіндіден өткен электр мөлшеріне тура пропорционал:

$$m = K_3 Q = K_3 I t,$$

мұнда m - заттың электродта әрекеттескен массасы; K_3 - пропорционалдық коэффициент; Q - электрод-ерітінді шекарасы арқылы өткен электр мөлшері; I - ток күші; t - электролиз уақыты.

Егер жоғарыдағы теңдеу ток күші ампермен (А), ал электролиз уақытын сағатпен (сағ.) өлшесек, онда

$$m = K_3 It = 1A \cdot \text{сағ.}$$

Пропорционалдық коэффициент K_3 электрохимиялық эквивалент деп аталады, ол $1A \cdot \text{сағ}$ электр өткен кезде электродта түзілетін заттың граммен алынған мөлшерін көрсетеді.

Фарадейдің екінші заңы. Әртүрлі электролиттерден токтың бірдей мөлшері өткен кезде электродта әрекеттесетін (немесе түзілетін) заттардың мөлшерлері олардың химиялық эквиваленттеріне немесе эквиваленттерінің молярлық массаларына ($M_{\text{ЭКВ}}$) тура пропорционал болады:

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{\text{ЭКВ}1} : M_{\text{ЭКВ}2} : M_{\text{ЭКВ}3}$$

Берілген элементтің химиялық эквиваленті деп элементтің атомдық массасының оның валенттілігіне, яғни элементтің атомдары басқа атомдармен әрекеттесу реакциясына қатысатын электрондардың санына қатынасын айтады.

Сөйтіп, Фарадейдің екінші заңы электродтан белгілі бір ток өткенде заттың әрекеттесетін (немесе түзілетін) мөлшері сол заттың табиғатына тәуелді болатынын көрсетеді.

Көптеген тәжірибелердің нәтижесінде, егер ерітіндіден $1F$ электр мөлшері өтсе, онда заттың электродта түзілген мөлшері оның химиялық эквивалентіне тең болатыны белгілі болды, мұнда F - Фарадей саны, ол 96484 Кл (кулон) немесе $26,8 A \cdot \text{сағ}$ тең. Сонда жоғарыдағы мына $m = K_3 Q = K_3 It$ теңдеуді ескерсек, келесідей теңдеуді аламыз:

$$m = \mathcal{E} = K_3 F,$$

осыдан

$$K_3 = \mathcal{E} / F,$$

Бұл соңғы теңдеу электрохимиялық эквивалентпен химиялық эквиваленттің байланысын көрсетеді; осы теңдеу бойынша K_3 -ні есептеу үшін Фарадей санының мәнін $A \cdot \text{сағ}$ пен алу қажет.

Сонымен Фарадей заңы бойынша, 1 моль эквивалент ион 1 Фарадей электр мөлшерін тасымалдайтын болса, n_+ катион мен n_- анион тасымалдайтын токтың күштері: $J_+ = n_+ F = v_+ S C_+ F$; $J_- = n_- F = v_- S C_- F$

$$v_i = \frac{U_i E}{l}$$

$$J_+ = \frac{U_+ S C_+ F E}{l}; \quad J_- = \frac{U_- S C_- F E}{l}$$

Сонда

$$J = J_+ + J_- = \frac{(U_+ + U_-) S C F E}{l};$$

$$t_+ = \frac{J_+}{J} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \frac{U_+ F}{U_+ F + U_- F} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-};$$

$$t_- = \frac{J_-}{J} = \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{U_- F}{U_+ F + U_- F} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Яғни ионның тасымалдау саны оның абсолют жылдамдықтарын катион мен анионның абсолют жылдамдықтарының қосындысына бөлгенге тең.

Ион тасымалдау санын тәжірибе жүзінде анықтау үшін әдетте 3 түрлі әдіс қолданылады:

1. Гитторф әдісі;
2. Жылжымалы шекара әдісі;
3. Диффузиялық потенциал бойынша .

Гитторф әдісі: Гитторф Гротгус теориясын жетілдіріп, осы заманғы калпына дейін келтірді. Гитторф: “мұндай қос алмасу кезінде иондардың қозғалысы – ион тасымалы болуы керек”–деді. Екі электродқа да қатысы жоқ орталық бөліктегі ерітіндінің өзгеріссіз жағдайы сақталу үшін иондардың екі түрі де бірдей жылдамдықпен қозғалады деп қарастырудың қажеті жоқ. Сонымен Гитторф әдісі дегеніміз тасымалдау саны анықталатын электролиттің ерітіндісін электролизге ұшыратқан кезде оның концентрациясының өзгерісіне негізделген.

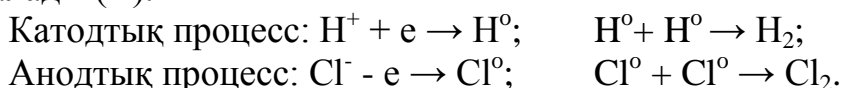
НСІ ерітіндісін құйылған электролиттік ваннаны үш бөлікке бөліп қарастырайық.

| Анод + | | Катод - | |
|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| ++++++ ----- | ++++++ ----- | ++++++ ----- | |
| + ----- | ++++++ ----- | ++++++ ----- | |
| ----- | ++++++ ----- | ++++++ | |
| I | II | III | |

I – анод бөлігі;
II – орталық бөлігі;
III – катод бөлігі.

Ортадағы бөлікте электролиз кезінде концентрация өзгермейді, ал I және III бөліктерде өзгеріп отырады. Электролиз басталмай тұрғанда үш бөлікте де электролиттің концентрациясы бірдей (А), яғни үш бөлікте де катиондар мен аниондар саны бірдей. Сутегі ионының абсолют жылдамдықтары хлор ионынан бес есе жоғары, сондықтан электролиз басталғанда бірдей уақыттың ішінде катодқа жылжитын H^+ иондарының саны анодқа жылжитын Cl^- иондары санынан бес есе көп. Соның әсерінен катод бөлігінде 5 анион және 11 катион, ал анод бөлігінде 1 катион және 7 анион болады (Б).

Катодта 6 сутегі катионы және анодта 6 хлор анионы жұпсыз қалатындықтан, олар электродтарда разрядталып сутегі мен хлор газдарына айналады (В).



Электролиз аяқталғанда анод бөлігінде 1 катион мен 1 анион, ал катод бөлігінде 5 катион мен 5 анион қалады. Демек, электролиз нәтижесінде электролиттің концентрациясы катодқа қарағанда анодта 5 есе азаяды. Анодтағы концентрацияның азаюын P_A , катодтағы азаюын P_K деп белгілейік. Олардың қатынасы катион мен анионның абсолют жылдамдықтарының немесе қозғалғыштықтарының қатынасына тең болады:

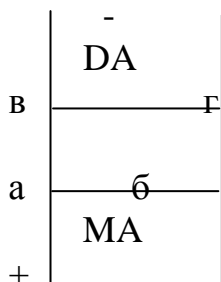
$$\frac{P_A}{P_K} = \frac{U_{H+}}{U_{Cl-}} = \frac{\lambda_{H+}}{\lambda_{Cl-}}$$

Осыдан түрлендірсек:

$$\text{немесе} \\ t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}; \quad t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

Олай болса: ; $t_+ = \frac{P_A}{P_K + P_A}$

Жылжымалы шекара әдісі: Бұл әдіспен тасымалдау санының дәл мәні анықталады. Тасымалдау саны анықталатын электролиттің (МА) белгілі бір концентрациялы (С, моль·экв) еркін электролизге құйып, оның үстіне аттас ионы бар екінші бір электролит ерітіндісін құйяды. Осы екі ерітінді арасындағы шекара көзге көрінетіндей болуы қажет.



Электролиттерге q кулон электр жіберілген кезде белгілі бір τ уақыт ішінде абсолют шекарасы v дейін жылжиды. Осы уақыт ішінде абсолют шекарасының жоғары жағындағы $ab\gamma$ көлеміне ($v \text{ см}^3$) m катиондарға өтеді. Сонда m^+ катионының тасымалдау саны:

$$t_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{V \cdot C \cdot F}{I \cdot \tau}$$

Мұндағы, q_+ – катионның, q – катион мен анионның тасымалдаған электр мөлшері; v , C – катионның V көлеміндегі моль*эквиваленті; F – Фарадей саны; I – ток күші, A ; t – уақыт, s .

Ион тасымалдау санына концентрация мен температураның аздап әсері болады. Кейбір жағдайда концентрация өзгергенде тасымалдау саны күшті өзгеріп, мәні 0-ге теңесіп, кейде тіпті 0-ден кіші болуы мүмкін. Мысалы, кадмий иодидінің CdI_2 жоғары концентрациялы ерітіндісінде $t_+ < 0$. Ол ерітіндіде комплексті анион CdI_4^{2-} түзілуімен байланысты. Ерітіндіде Cd^{2+} катионы мен CdI_4^{2-} анионының концентрациялары бірдей, бірақ анионның қозғалғыштығы катиондардікінен артық болғанда Cd^{2+} катиондарының тасымалдау саны 0-ден кем болады.

Температура өзгергенде тасымалдау сандары аздап өзгереді. Әдетте T жоғарылағанда катион мен анионның жылдамдықтары теңесіп, тасымалдау сандары 0,5-ке жоғарылайды.

Мысалы, HCl ерітіндісінде $25^\circ C$ температурада $t_{H_2O^+} > 0,5$, $t_{Cl^-} < 0,5$. Температура өскенде гидроксоний ионының тасымалдау саны азаяды, хлор ионынікі көбейеді.

Тәжірибеге сүйенетін болсақ тасымалдау саны 0,5-тен жоғары болса, онда концентрацияның өсуімен одан да төменірек болады. Концентрленген ерітіндіде тасымалдау саны теріс мәнге ие болуы мүмкін. Бұл – күрделі комплекстің түзілуімен түсіндіріледі.

Жұмыс барысы:

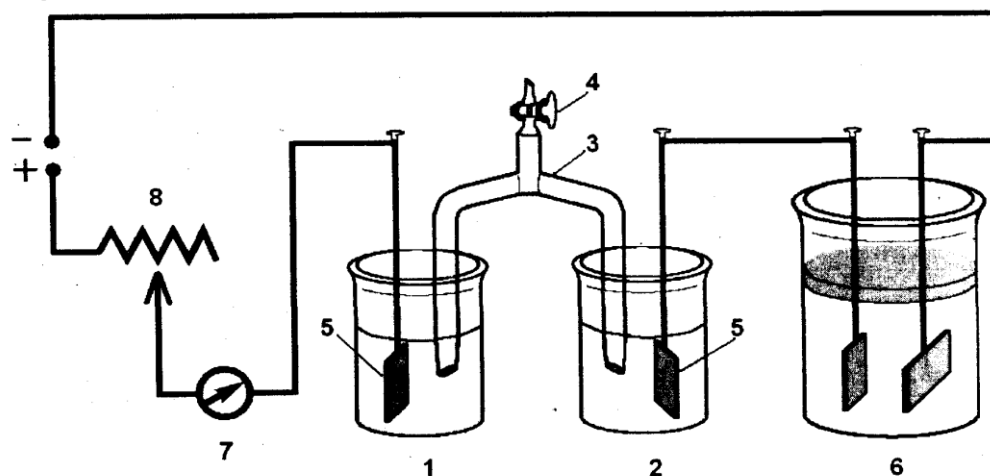
Жұмыстың мақсаты: Ион тасымалдау санына концентрацияның әсерін анықтау.

Қажетті құрал-жабдықтар: H^+ және SO_4^{2-} иондарының тасымалдау сандарын (t) анықтауға арналған термостатталған электролиттік ұяшық, тұрақты ток көзі (ИПТ), мыс кулонометрі, 25 мл бюретка (өлшеуір), көлемі 100 мл 4 конусты колба, көлемі 100 мл стақан, мыс электродтары, электролиттік көпірше.

Реактивтер: 0,1 н H_2SO_4 сулы ерітіндісі;

0,05 н H_2SO_4 сулы ерітіндісі;
0,025 н H_2SO_4 сулы ерітіндісі;
0,1 н $NaOH$ ерітіндісі; фенолфталеин индикаторы.

Ион тасымалдау санын анықтау құрылғысы, H^+ және SO_4^{2-} .



1,2-стакан; 3-түз көпіршесі; 4-бұрандалы кран; 5-мыс электроды; 6-мыс электроды салынған стакан; 7-амперметр; 8-тоқ көзі.

1. Алдымен күкірт қышқылының дәл концентрациясы анықталады. Ол үшін көлемі 10 мл 0,1н күкірт қышқылы алынып, жазық түпті колбаға құйылып, 3-4 тамшы фенолфталеин тамызады. 0,1 н $NaOH$ ерітіндісімен үш рет титірлейді. Алынған мәндердің орташасын алып, күкірт қышқылының дәл концентрациясын есептейді.

2. Катод электродын наждақ қағазымен тазалап, аналитикалық таразыда массасын өлшеп алады. Электролиттік ұяшыққа 70 мл-ден күкірт қышқылының ерітіндісін құйып, электродтарды салады. Электролиттік көпірше электролитпен толтырылуы керек. Қондырғы тізбегін жалғап болған соң оқытушыға тексертеді. Қондырғы дұрыс жинақталмаған болса, онда миллиамперметр істен шығуы мүмкін.

3. Тізбекті тоққа қосар алдында реостат толық жабық болуы керек. Содан соң реостатты тоқтың күші шамамен 50 мА болғанша біртіндеп ашады. Тоқ күшін әрі қарай тұрақты ұстап отыру керек.

4. Электролиз 1 сағат бойы жүргізіледі. Содан кейін тоқтан ажыратып, электролиттік көпіршенің кранын ашады. Катод пен көпіршені шығарып алады. Катодты кептіреді және кепкен соң салмағын қайтадан өлшейді. Қышқылдың тәжірибеден кейінгі концентрациясын анықтау үшін жоғарыда айтылғандай, 0,1 н $NaOH$ ерітіндісімен үш рет титрлейді.

5. Титрін, сілтінің электролизге дейін және электролизден кейін қышқылды титрлеуге жұмсалған көлемдерін, қышқылдың жалпы мөлшерін білу арқылы сутек ионының катодтық кеңістіктегі өзгерісін есептеуге болады. Тәжірибеден алынған мәліметтерді төмендегі кестеге толтырып жазады.

6. Күкірт қышқылының концентрациясы 0,05н, және 0,025н ерітінділерін алып, тәжірибені жоғарыда айтылған реттілікпен орындап, катод пен

анодтың көлемдері арқылы $C_k = \frac{m_k(V_0 - V_1)}{V_{al}} \cdot C \cdot 10^{-3}$, мұндағы m_k – катод пен анодты

электролиздеуге кеткен жалпы H_2SO_4 -ң көлемі; V_0 – титрлеуге кеткен NaOH бастапқы көлемі; V_1 – электролизден кейінгі титрлеуге кеткен NaOH көлемі; C - NaOH концентрациясы; V_{al} – аликвот көлемі және мыстың бастапқы және соңғы массасы арқылы табыңыз. Нәтижесінен $t_- = \frac{C_k}{Q}$, $t_+ = 1 - t_-$ тауып, мәліметтерді кестеге толтырыңыз.

| | | | |
|-----------|--------|-------|------|
| t_{\pm} | 0,025н | 0,05н | 0,1н |
| t_+ | | | |
| t_- | | | |

Тапсырма:

Тасымалдау саны мен концентрация арасындағы графикті тұрғызып, тәуелділігін түсіндіріңіз.

Сұрақтар:

1. Ион тасымалдау саны дегеніміз не?
2. Ион тасымалдау санын Кольрауш заңымен түсіндіріңіз.
3. Фарадей заңдары қандай тәуелділікті сипаттайды?
4. Гитторф әдісін түсіндіріңіз?
5. Ион тасымалдау санының радиуска тәуелділігін Стокс теңдеуімен түсіндіріңіз.
6. Ион тасымалдау саны ерітіндінің иондық күшіне және температураға тәуелділігі қандай?

6. Электролиттің электрөткізгіштігіне еріткіш табиғатының әсерін анықтау

Жұмыстың мақсаты:

Күшті және әлсіз электролит ерітінділерінің электрөткізгіштіктеріне еріткіш табиғатының әсерін зерттеу

Теориялық бөлім

Заттардың электр тогын өткізетін қасиетін **электрөткізгіштік** дейді. Электролиттердің, бірінші текті өткізгіштер (металдар) сияқты, электр тогына қарсы белгілі бір кедергілері болады. Кедергінің болу себебі ерітіндіде әрбір ион еріткіш молекулаларымен сольваттанған және өзіне қарсы зарядталған иондармен (иондық атмосферамен) қоршалған. Электролит ерітіндісіне электродтар арқылы электр кернеуін жіберген кезде электролит иондары қозғалысқа түсіп, ерітінді арқылы электр тогы өте бастайды. Иондардың қозғалысын еріткіш молекулалары және иондық атмосфералары тежей бастайды. Ион қозғалысына еріткіш молекулаларының иондық атмосфера болмаған кездегі кедергісі тұтқыр ортада қозғалатын шарға әсер ететін үйкеліс күші сияқты.

Иондық атмосфераның ион қозғалысына кедергісі релаксациялық және электрофоретикалық эффектілердің әсерінен туады. Ион қозғалысын тежейтін эффектілердің барлығы электролит ерітіндісінің концентрациясымен байланысты, себебі концентрация иондық атмосфераның құрылысына әсер етеді, бұл эффектілердің барлығы электролит ерітіндісінің кедергісін тудырады.

Электролит ерітіндісінің кедергісін (R) электродтардың ара қашықтығына (ℓ) тура пропорционал және электродтың көлденең қимасына (S) кері пропорционал болады:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (1)$$

мұнда ρ - пропорционалдық коэффициент, ол электролит ерітіндісінің табиғатына тәуелді және ерітіндінің меншікті кедергісі деп аталады.

Кедергіге кері шама электрөткізгіштік (L) деп аталады, оның өлшем бірлігі Ом^{-1} :

$$L = \frac{1}{R} \quad (2)$$

Электрөткізгіштікті сипаттайтын маңызды шама меншікті электрөткізгіштік (χ), ол тең

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

СИ жүйесі бойынша, **меншікті электрөткізгіштік** деп ара қашықтығы 1м, аудандары 1м^2 екі электродтың арасына орналасқан электролит ерітіндісінің электрөткізгіштігін айтады, оның өлшемі $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ немесе $\text{См}^1 \cdot \text{м}^{-1}$, мұнда $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$ (См - Сименс).

Практикада меншікті электрөткізгіштікті анықтау үшін ℓ мен S шамаларын білу қажет, бірақ оларды өлшеу өте қиын. Дегенмен ℓ / S қатынасын анықтау оңай, ол үшін меншікті электрөткізгіштігі белгілі ерітіндінің кедергісін өлшеп ℓ / S қатынасын табамыз; бұл қатынасты ыдыс тұрақтысы (K) деп атайды.

Сонда

$$\frac{\ell}{S} = \frac{R}{\rho} = R\chi = K,$$

$$\text{Осыдан } \chi = \frac{K}{R} \quad (4)$$

Ыдыс тұрақтысы электрөткізгіштікті өлшейтін ыдысқа құйылған ерітіндінің жалпы кедергісі оның меншікті кедергісінен қанша есе көп немесе аз екенін көрсетеді.

Сөйтіп, берілген электролит ерітіндісінің меншікті электрөткізгіштігін практикада анықтау үшін алдымен ыдыс тұрақтысын (K) анықтап, содан соң берілген ерітіндінің кедергісін (R) өлшеп, (4) – теңдеудің көмегімен меншікті электрөткізгіштігін (χ) есептейміз.

Электролит ерітіндісінің меншікті электрөткізгіштігі оның концентрациясына тәуелді. Төмен концентрацияларда ерітіндінің 1см^3 көлемінде иондар саны аз болатындықтан меншікті электрөткізгіштік аз болады. Концентрацияны өсірген кезде 1см^3 -де иондар саны көбейетіндіктен электр өткізгіштік те өседі. Концентрация белгілі бір мәнге дейін өскенде меншікті электрөткізгіштік максимал мәнге жетіп, концентрация ары қарай өскенде электрөткізгіштік керісінше төмендейді.

Меншікті электрөткізгіштіктің жоғары концентрацияларда төмендеуі күшті электролиттер үшін релаксациялық және электрофоретикалық эффектілердің әсерімен, ал әлсіз электролиттер үшін диссоциациялану дәрежесінің азаюымен түсіндіріледі.

Электрөткізгіштік H_2SO_4 ерітіндіде иондардың қозғалысымен анықталатындықтан, меншікті электр өткізгіштіктің шамасы берілген электролит үшін концентрациямен қоса температураға да тәуелді болады, ол тәуелділік мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\chi_t = \chi_{25} [1 + \alpha(t - 25)] \quad (4)$$

мұнда χ_t - электролиттің t температурадағы меншікті электр өткізгіштігі; χ_{25} - 18°C -дегі MgSO_4 меншікті электрөткізгіштігі; α - температуралық коэффициент.

Бір-бір валентті күшті электролиттер үшін меншікті электр өткізгіштіктің тұрақты температурада концентрацияға тәуелділігі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\chi = \frac{CF(u_k + u_a)}{1000} \quad (6)$$

мұнда F - Фарадей саны; C - электролит концентрациясы, г-экв/л; U_k және U_a - катион және анионның потенциал градиенті 1В/м болғандағы абсолюттік жылдамдығы. Бұл теңдеу мына түрде жиі жазылады:

$$\chi = \frac{C}{1000} (\lambda_k + \lambda_a) \quad (7)$$

мұнда $\lambda_k = F \cdot u_k$, $\lambda_a = F \cdot u_a$ - катион мен анионның қозғалғыштықтары.

Күшті электролиттер теориясы тұрғысынан (7) - теңдеу былай жазылады:

$$\chi = \frac{C f_\lambda}{1000} (\lambda_k + \lambda_a) \quad (8)$$

мұнда f_λ - электрөткізгіштік коэффициенті.

Әлсіз электролиттер үшін

$$\chi = \frac{C \alpha}{1000} (\lambda_k + \lambda_a) \quad (9)$$

мұнда α - диссоциациялану дәрежесі.

Электрохимияда эквиваленттік немесе молярлық (егер концентрация моль/л-мен өлшенсе) электрөткізгіштік дейтін ұғым жиі қолданылады. Бұл ұғымды ғылымға алғаш Р. Ленц енгізген.

Эквиваленттік (молярлық) электрөткізгіштік (λ) деп ара қашықтығы 1м екі электродтың арасына орналасқан, ішінде 1г-экв (немесе 1 моль)

электролит еріген ерітіндінің электрөткізгіштігін айтады. Эквиваленттік электрөткізгіштік мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\lambda_C = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 \quad (10)$$

немесе

$$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V,$$

мұнда V - сұйылту саны. Және

$$\lambda_C = f_\lambda (\lambda_k + \lambda_a) \quad (11)$$

Шексіз сұйылтқан ерітінді үшін электрөткізгіштік коэффициент 1-ге тең, сонда

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_{a,\infty} \quad (12)$$

мұнда λ_∞ - электролиттің шексіз сұйылтқан ерітіндісінің электрөткізгіштігі, $\lambda_{k,\infty}$ және $\lambda_{a,\infty}$ - иондардың шексіз сұйытылған ерітіндідегі қозғалғыштықтары, сонда күшті электролит үшін

$$f_\lambda = \frac{\lambda_C}{\lambda_\infty} \quad (13)$$

Әлсіз электролиттер үшін,

$$\alpha = \frac{\lambda_C}{\lambda_\infty} \quad (14)$$

Концентрацияның өлшем бірлігіне байланысты λ мен χ арасындағы байланыс (10 - теңдеудегі) өзгеріп отырады, егер концентрация моль/м³ - пен өлшенсе, сұйылту – м³/моль болады. Сонда λ -нің өлшемі См · м²/моль, χ -дің өлшемі См/м болып, жалпы түрде

$$\lambda = \chi / C$$

Эквиваленттік электрөткізгіштіктің температураға тәуелділігі меншікті электр өткізгіштіктің тәуелділігіндей (5-теңдеу):

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + (t - 25)] \quad (15)$$

Эквиваленттік электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі күрделі, бірақ бинарлы күшті электролиттердің төмен концентрациялы ерітінділері үшін төмендегі теңдеулермен өрнектеледі:

$$\lambda_C = \lambda_\infty - A \sqrt{C} \quad (16)$$

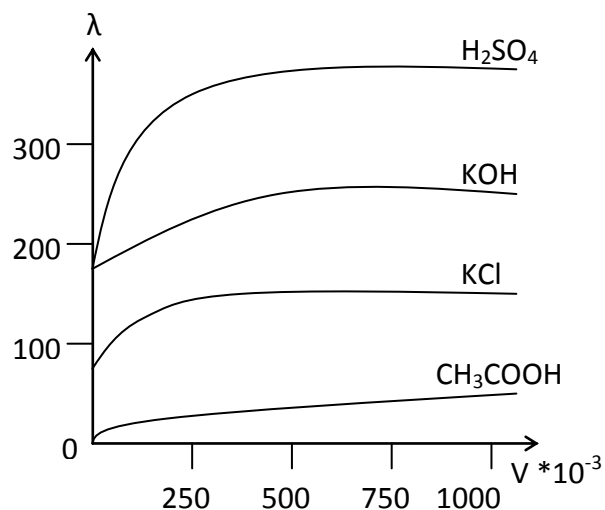
немесе

$$\lambda_C = \lambda_\infty - B \sqrt[3]{C} \quad (17)$$

мұнда A және B - тұрақты шамалар.

Жалпы алғанда эквиваленттік электрөткізгіштік ерітіндіні сұйылтқан сайын өсіп отырады, оның себебі күшті электролиттер үшін ион-иондықәсерлесулердің азаюы, сөйтіп иондар қозғалғыштығының артуы болады.

Шексіз көп сұйылтқанда ($C \rightarrow 0$) эквиваленттік электрөткізгіштік өзінің максимал мәніне теңеседі, ол мәнді максимал электрөткізгіштік (λ_∞) деп атайды, 1-сурет.



1-сурет. Әр түрлі электролиттерді сұйылту барысында эквивалентті электрөткізгіштіктің өзгеруі

Максимал электрөткізгіштік иондардың (катион мен анионның) шексіз сұйылтқан ерітіндідегі қозғалғыштықтарының (электрөткізгіштіктерінің) қосындысына тең (Кольрауш заңы) (12-теңдеу).

Кольрауш заңының мағынасы: шексіз сұйылтқан ерітіндіде катион мен анионның қозғалғыштықтары өзінің шекті (максимал) мәніне жететіндіктен бір - біріне тәуелсіз қозғалып электр тогы тәуелсіз өткізеді. Бұл заң күшті электролиттердің жоғарырақ концентрациялы ерітінділеріне, мысалы, тұздардың 0,01 г-экв/л, қышқылдар мен сілтілердің 0,001 г-экв/л концентрацияларына да қолданылады.

Күшті электролиттердің эквиваленттік электр өткізгіштігінің максимал мәнін (λ_{∞}) анықтау үшін (16)-теңдеу қолданылады, бұл теңдеу Кольрауштың екінші заңы деп аталады. Ол үшін электрөткізгіштікті концентрацияның әртүрлі төмен мәндерінде өлшеп, $\lambda_c = f(\sqrt{C})$ графигін тұрғызып, алынған түзуді концентрацияның нөлге тең мәніне дейін экстаполяциялайды. Түзудің ордината осімен қиылысқан нүктесі λ_{∞} - мәнін береді. Бұл әдіс концентрацияның 0,003 г-экв/л мәніне дейін қолданылады. Концентрациясы бұдан жоғары (0,5 г-экв/л-ге дейін және одан жоғары) ерітінділер үшін (17)-теңдеу қолданылады.

Әлсіз электролиттерге жоғарыдағы әдіс қолданылмайды, себебі олардың толық диссоциациясы тек шексіз төмен концентрациясында ғана байқалады (мұндай ерітінділерді іс жүзінде дайындау қиын).

Шекті (максимал) электрөткізгіштікті (λ_{∞}) әлсіз электролиттер үшін Оствальд - Валден ережесін қолданып шамамен табуға болады, ол ереже бойынша

$$\lambda_{\infty} = \lambda_c + nV_c \quad (18)$$

мұнда n - анион мен катион валенттіліктерінің көбейтіндісі; V_c - электролит концентрациясына тәуелді тұрақты шама.

Төменде V_c -нің концентрацияға тәуелді мәндері келтірілген.

| | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-------------|
| 1/C, л/г-экв | 32 | 64 | 128 | 256 | 12 | 1024 |
| V_c | 13 | 10 | 8 | 6 | 4 | 2,5 |

Әлсіз электролиттер үшін λ_{∞} - мәнін Кольрауш заңын қолданып та анықтайды, ол үшін иондардың шексіз сұйылтылған ерітіндідегі эквиваленттік электрөткізгіштіктері (максимал қозғалғыштықтары) белгілі болуы қажет (олар кестеден алынады). Кестедегі белгілі мәндер 25°C (немесе 18°C) температура үшін беріледі, сондықтан есептеулер басқа температура үшін жүргізілген жағдайда (15)-теңдеу бойынша температураға түзету енгізу қажет.

Эквиваленттік электрөткізгіштіктің λ_{∞} және λ мәндері арқылы әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесін (14) - теңдеу бойынша анықтайды, содан соң диссоциациялану константасын Оствальдтың сұйылту заңы бойынша есептейді:

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (19)$$

немесе, электрөткізгіштік арқылы жазсақ:

$$K_c = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)} \quad (20)$$

Әлсіз электролиттер үшін $\alpha \ll 1$ болатындықтан, (19) - теңдеуді мына түрде жазуға болады: $K_c = \alpha^2 C$, осыдан

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (21)$$

(21)- теңдеуден $\lambda = \lambda_{\infty} \sqrt{\frac{K_c}{C}}$, логарифмдесек

$$\lg \lambda = \lg \lambda_{\infty} + \frac{1}{2} \lg K_c - \frac{1}{2} \lg C \quad (22)$$

Әлсіз электролиттер үшін λ_{∞} мен K_c - тұрақты шамалар болатындықтан $\lg \lambda = f(\lg C)$ графигі түзу сызықты, бұрыштық коэффициенті 1/2-ге тең.

Жоғарыдағы (20) - теңдеуді өзгертіп былай жазуға болады:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{\lambda C}{K_c \lambda_{\infty}^2} \quad (23) \quad \text{бұл теңдеудің } \frac{1}{\lambda} = f(\lambda C) \text{ графигі түзу сызықты,}$$

оның тангенс бұрышы тең: $\frac{1}{K_c \lambda_{\infty}^2}$. Түзуді нөл концентрацияға дейін

экстрополяциялап K_c -ні анықтайды:

$$K_c = \frac{tg\alpha}{\lambda_{\infty}^2} \quad (24)$$

Күшті электролиттер үшін берілген концентрациядағы электрөткізгіштіктің шексіз сұйылтқан кездегі максималды электрөткізгіштікке қатынасы **электрөткізгіштік** коэффициенті (f_{λ}) деп аталады, ол иондар арасындағы әсерлесуді сипаттайды:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda^+ + \lambda^-}{\lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-} \quad (25)$$

Электрөткізгіштік коэффициенті (f_{λ}) иондардың зарядына тәуелді: электролиттердің 0,1Н ерітіндісінде бір-бір валентті (1:1) электролит үшін $f_{\lambda} \approx 0,8$, бір-екі валентті (1:2) электролит үшін $f_{\lambda} \approx 0,75$, ал екі-екі валенттілері (2:2) үшін $f_{\lambda} \approx 0,4$.

Эксперименттік бөлім

1-бөлім

Қажетті реактивтер мен құрал-жабдықтар: KCl тұзы, этил спирті, 0,1М NH₄OH ерітіндісі, 0,1М KCl ерітіндісі, кондуктометр, өлшеуіш цилиндр, 5 дана 50 мл-лік колбалар.

Жұмыстың орындалу барысы: Алдымен 50 мл-лік 4 колба алып, KCl-дың 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125М ерітінділерін дайындаймыз. Ол үшін:

1-ші колбаға 0,1 М KCl ерітіндісін дайындап, оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

2-ші колбаға 1-ші колбадан 25 мл құйып, дистелденген сумен белгісіне дейін жеткіземіз. Сосын оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

3-ші колбаға 2-ші колбадан 25 мл құйып, дистелденген сумен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

4-ші колбаға 3-ші колбадан 25 мл құйып, дистелденген сумен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

Келесі KCl-дың 50 мл-ге дайындалатын массасын есептейміз. Және 100 мл-лік колбаға 80 мл H₂O мен 20 мл этил спирті ерітіндісін дайындап аламыз.

1-ші колбаға 40 мл H₂O мен 10 мл этил спирті ерітіндісін дайындап, KCl тұзын салып, оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

2-ші колбаға 1-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен (100 мл-лік колбадағы) белгісіне дейін жеткіземіз. Сосын оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

3-ші колбаға 2-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

4-ші колбаға 3-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

Енді дәл осылай 100 мл-лік колбаға 50 мл H₂O мен 50 мл этил спирті ерітіндісін дайындап аламыз.

1-ші колбаға 25 мл H₂O мен 25 мл этил спирті ерітіндісін дайындап, KCl тұзын салып, оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

2-ші колбаға 1-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен(100 мл-лік колбадағы) белгісіне дейін жеткіземіз. Сосын оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

3-ші колбаға 2-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

4-ші колбаға 3-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз

Кейін тура осылай 100 мл-лік колбаға 20 мл H_2O мен 80 мл этил спирті ерітіндісін дайындап аламыз.

1-ші колбаға 10 мл H_2O мен 40 мл этил спирті ерітіндісін дайындап, KCl тұзын салып, оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

2-ші колбаға 1-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен(100 мл-лік колбадағы) белгісіне дейін жеткіземіз. Сосын оның электрөткізгіштігін өлшейміз.

3-ші колбаға 2-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

4-ші колбаға 3-ші колбадан 25 мл құйып, дайындалған ерітіндімен белгісіне дейін жеткізіп, электрөткізгіштігін өлшейміз.

2-бөлім

Тура 1-ші бөлімдегідей NH_4OH ерітіндісінің электрөткізгіштігін анықтаймыз.

Алынған мәліметтерді кестеге толтырыңыз

| C (Н) | $\chi_{mCm/cm}$ | $\lambda_c Cm$ |
|--------|-----------------|----------------|
| 0,1 | | |
| 0,05 | | |
| 0,025 | | |
| 0,0125 | | |

Күшті және әлсіз электролиттердің электр өткізгіштігінің концентрацияға тәуелділік $\chi = f(C)$ және $\lambda = (\sqrt{C})$ графигін салыңыз, Кольрауш заңын дәлелдеңіз. Электрөткізгіштіктің ертіндіні табиғатына қандай әсер көрсететініне талдау жасаңыз.

Бақылау сұрақтары:

1. Электрөткізгіштіктің анықтамасы және формуласы.
2. Меншікті электрөткізгіштік деген не?
3. Меншікті электрөткізгіштіктің температураға тәуелділігі қандай?
4. Меншікті электрөткізгіштіктің тұрақты температурада концентрацияға тәуелділігі қандай?
5. Эквивалентті электрөткізгіштіктің анықтамасы.
6. Эквивалентті электрөткізгіштіктің температураға және концентрацияға тәуелділігі қандай?
7. Кольрауш заңының мағынасы қандай?
8. Электр өткізгіштік коэффициенті деген не?

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Ә. Қ. Оспанова, Г. А. Сейілханова Химиялық кинетика және электрохимия: Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2006. – 138 б.
2. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. Электрохимия. Учебн.пособие для хим.фак.университетов: – М: высш.шк., 1987. – 295 с.
3. А. Б. Балмасов, Ю. Я. Яукоминский. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии: гос.хим.техн.университет. – Иванова, 2008. – 84с.

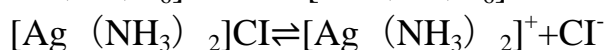
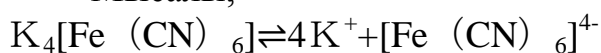
7.КОМПЛЕКСТІК ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

Жұмыстың мақсаты: изомолярлы сериялар әдісімен комплекстің электрөткізгіштігін өлшеу арқылы оның құрамын, концентрациясын және тұрақсыздық константасын анықтау.

Комплекстік қосылыстар орталық ионнан (атом) M және онымен байланысқан лигандтардан L тұрады. Орталық ионды комплекстүзгіш деп атайды. Комплекстүзгішпен байланысқан лигандтар зарядталған не нейтралды бейорганикалық не органикалық бөлшектер болуы мүмкін.

Комплекстүзгіш лигандтармен бірге қосылыстың ішкі координациялық сферасын (өрісін) құрайды. Егер комплекстік қосылыс зарядталған ион түрінде жүрсе оның сыртқы координациялық сферасы пайда болады. Бұл электростатикалық күшпен байланысқан теріс не оң зарядталған иондар

Мысалы,



$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ — ішкі координациялық сфера, яғни комплекстік иондар. K^+ , Cl^- — сыртқы координациялық сфера. Әдетте комплекстүзгіш ролін сыртқы электрондары d -орбитальда орналасқан металдардың иондары атқарады: $Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pd, Ag$ т.б. Лигандтардың координациялық байланыс түзу қаблеттігі дентаттықпен сипатталады. кейбір лигандтар комплекстүзгішпен бірден артық атомдармен байланысып координациялық сферада бірден артық орын алады. Мұндай лигандтар полидентатты деп аталады. Монодентатты лигандтар координациялық орталықпен тек бір атоммен байланысып координациялық сферада $:Cl^-, NH_3, H_2O_2, CN^-$. Полидентантты лигандтар: $C_2O_4^{2-}, PO_4^{3-}$, ЭДТУ т.б. Комплекстүзгіш координациялық санмен сипатталады. Координациялық сан – комплекстүзгіш пен лигандтардың арасындағы байланыс саны.

Егер лиганд монодентатты болса оның комплекстегі саны координациялық санға сәйкес келеді. Мысалы, $K_3[Fe(CN)_6]$ комплексінде CN^- монодентантты лиганд, комплекстүзуші Fe^{3+} ионының координациялық саны алтыға тең. $[Ag(NH_3)_2]Cl$ комплексінде NH_3 – монодентатты, Ag^+ - тің координациялық саны екіге тең; Нақтылы жағдайда бір лиганд әртүрлі

дентаттық көрсетуі мүмкін. Комплекстүзгіштердің негізгі координациялық саны 4 пен 6, селдір-2 мен 8, оданда селдір-5 пен 7 болады.

Комплекстүзгіштің санына қарай комплекстік қосылыстар моноядролы-бір комплекстүзгіш, және полиядролы-екі, не оданда көп комплекстүзгіш болып бөлінеді. Моноядролы комплекстер деп бір орталық атомнан және лигандпен байланысқан комплекстерді айтады. Осы күнге дейін бізге белгілі көптеген комплекстер моноядролы. Полиядролы комплекстерге екі немесе бірнеше белгілі әдістермен байланысқан орталық атомдар кіреді. Полиядролы комплекстер бірдей орталық атомнан болса, оны гомополиядролы, әр түрлі орталық атомдар болса гетерополиядролы деп аталады. Полиядролы комплекстерге полиқышқылдар мен полисульфидтер жатады.

Эквиваленттік электрөткізгіштіктің λ_{∞} және λ мәндері арқылы әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесін $\alpha = \lambda_c / \lambda_{\infty}$ теңдеумен анықтайды, содан соң диссоциациялану константасын Оствальдтің сұйылту заңы бойынша есептейді:

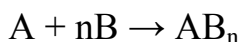
$$K_c = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

немесе электрөткізгіштік арқылы жазсақ:

$$K_c = \lambda^2 C / (\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)).$$

Берілген жұмыста комплекс түзілуді қарастыру ұсынылған.

Изомолярлы сериялар (немесе үздіксіз өзгерістер) әдісінің негізін қарастырайық. А және В компоненттерінен 1 ядролы AB_n комплексі түзіледі десек:



А және В компоненттерінің әрқайсысының бастапқы эквимолярлы (молярлық концентрациялары бірдей) ерітінділерін дайындайды. Кейін А және В компоненттерінің жалпы мөлшері тұрақты болып қалатындай әр түрлі қатынаста бастапқы ерітінділерді араластырады. Сонда алынған ерітінділердің арасында AB_n комплексінің құрам мөлшері максималды болатын бір ерітінді болады. Бұл ерітіндідегі А және В компоненттерінің қатынасы алынған комплестегі А және В компоненттерінің қатынасына тең.

AB_n комплексінің мөлшері максималды болатын ерітіндіні анықтау әр түрлі өлшемдерді өлшеу арқылы жүргізіледі:

Араласқан ерітіндідегі AB_n концентрациясы;

б) Араласқан ерітіндінің физикалық қасиеттерін (электрөткізгіштік, оптикалық тығыздық және т.б.)

Көп жағдайда AB_n -ның концентрациясын есептеу мүмкін емес. Көбінесе бір физикалық қасиеттің біреуін қолданады. Егер ерітіндіде комплекс түзілетін болса, онда зерттелетін қасиет комплекс жоқ кездегі өлшеммен салыстырғанда өзгереді. Берілген жұмыста комплекс түзілгенде әдетте мәні азаятын электрөткізгіштікті өлшеу ұсынылады.

Ерітіндінің электрөткізгіштігі А, В және AB_n -ның ерітіндідегі құрамына тәуелді және ол аддитивті шама.

Әр ерітінді мен комплекс әлі түзілмеген ерітінділердің өлшенген электрөткізгіштіктері арасындағы айырым есептеледі. Айырымның максималдығы комплекс түзілгеннің белгісі.

Эксперименттік бөлім:

Қажетті құрал-жабдықтар мен реактивтер: кондуктометр, сыйымдылығы 50см³ өлшемді колбалар (28 дана), пипеткалар (7 дана), ерітінділер: NiCl₂(0,25 моль/дм³), Na₂N₂C₁₀H₁₄O₈ (0,25 моль/дм³), NaNO₃ (0,75 моль/дм³).

Жұмысты орындау реті:

1. NaNO₃ ерітіндісін дайындау. 50см³ өлшемді колбаларға (0,75моль/дм³) NaNO₃ бастапқы ерітіндісін пипеткамен құйып, белгіге дейін сумен жеткізіңіз. Дайындалған ерітінділердің электрөткізгіштігін L өлшейміз және NaNO₃-тің меншікті электрөткізгіштігін χ есептеңіз:

$$\chi = k \cdot L$$

k – кондуктометрлік ұяшық константасы.

C(NaNO₃) - χ (NaNO₃) координатасында график тұрғызыңыз.

2. NiCl₂ және Na₂N₂C₁₀H₁₄O₈ ерітінділерін дайындау. Ондағы компоненттер концентрациясы ауыспалы. Иондық күшті сақтау үшін барлық ерітіндіге NaNO₃ ерітіндісін қосыңыз (концентрациясы 0,75 моль/дм³). 50см³-тық колбаларға бастапқы ерітінділердің берілген көлемдерін құйып, сумен белгіге дейін жеткізіңіз. Дайындалған ерітінділердің электрөткізгіштігін L өлшейміз және меншікті электрөткізгіштігін есептеңіз χ (NiCl₂+NaNO₃) және χ (Na₂N₂C₁₀H₁₄O₈+NaNO₃):

$$\chi(\text{NiCl}_2) = \chi(\text{NiCl}_2 + \text{NaNO}_3) - \chi(\text{NaNO}_3)$$

$$\chi(\text{Na}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8) = \chi(\text{Na}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8 + \text{NaNO}_3) - \chi(\text{NaNO}_3)$$

χ (NaNO₃) мәндерін 1-кестеден алыңыздар.

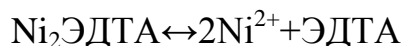
3. NiCl₂ және Na₂N₂C₁₀H₁₄O₈ ерітінділерінен (концентрациясы 0,25 моль/дм³) әр түрлі қатынаста ерітінділер сериясындайындау. 50см³ өлшемді колбаларға 3-кестеде берілген ерітінділердің көлемдерін құйып, сумен белгіге дейін жеткізіңіз. Дайындалған ерітінділердің электрөткізгіштігін L_{коспа} өлшейміз және меншікті электрөткізгіштігін есептеңіз:

$$\Delta\chi = (\chi(\text{NiCl}_2) + \chi(\text{Na}_2\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8)) - \chi_{\text{коспа}}$$

4. Ерітінді құрамы – $\Delta\chi$ координатасында график тұрғызыңыз. Графиктен комплекстің құрамын анықтаңыз.

5. Комплекстің тұрақсыздық константасын есептеңіз.

Тұрақсыздық константасы процестің тепе-теңдік константасы болып табылады:



$$K_{\text{түр}} = C_{\text{Ni}^{2+}} \cdot C_{\text{ЭДТА}^-} / c_{\text{Ni}_2\text{ЭДТА}} \quad (1)$$

$K_{\text{түр}}$ мына теңдеу бойынша есептелуі мүмкін:

$$K_{\text{түр}} = (c_{\text{Ni}^{2+}} - c_{\text{комп}})(c_{\text{Ni}_2\text{ЭДТА}} - c_{\text{комп}}) / c_{\text{комп}} \quad (2)$$

Мұнда c_{NiCl_2} және $c_{\text{Ni}_2\text{ЭДТА}}$ — ерітіндідегі максималды $\Delta \chi$ болатын NiCl_2 және $\text{Ni}_2\text{ЭДТА}$ концентрациясы; $c_{\text{комп}}$ — максималды $\Delta \chi$ бар $\text{Ni}_2\text{ЭДТА}$ комплексінің концентрациясы.

Комплекстің 1 молінің құрамына 1 моль Ni^{2+} және 1 моль ЭДТА кіретіндіктен былай жазуға болады:

$$\Delta \chi \cdot 10^3 = c_{\text{комп}} \cdot \lambda_{\text{ЭДТА}}^0 + c_{\text{комп}} \cdot \lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0 - c_{\text{комп}} \cdot \lambda_{\text{ЭДТА}}^0$$

Мұнда $\lambda_{\text{ЭДТА}}^0$, $\lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0$ — ЭДТА, Ni^{2+} иондарының шекті молярлы электр өткізгіштігі; $\lambda_{\text{Ni}_2\text{ЭДТА}}$ — комплекстің шекті молярлы өткізгіштігі.

$\text{Ni}_2\text{ЭДТА}$ комплексі-бейэлектрлит, сондықтан $\lambda_{\text{Ni}_2\text{ЭДТА}} = 0$

2-теңдеуден мынаны көруге болады:

$$c_{\text{комп}} = \Delta \chi \cdot 10^3 \cdot \lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0 / (\lambda_{\text{Ni}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{ЭДТА}}^0) = \Delta \chi \cdot 10^3 / 238$$

Табылған $c_{\text{комп}}$ — ті 1-теңдеуге қойып $K_{\text{түр}}$ мәнін есептеуге болады.

1-кесте

| | Көлем, см ³ | | Концентрация, моль/дм ³ | | L · 10 ³ , см | $\chi \cdot 10^3$, см · см ⁻¹ | | |
|---|---|---|------------------------------------|-----------------------|--------------------------|---|-------------------|-------------------|
| | NiCl ₂ , 0,25 моль/дм ³ | NaNO ₃ , 0,75 моль/дм ³ | C(NiCl ₂) | C(NaNO ₃) | | NiCl ₂ +NaNO ₃ | NaNO ₃ | NiCl ₂ |
| . | 2 | 8 | | | | | | |
| . | 3 | 7 | | | | | | |
| . | 4 | 6 | | | | | | |
| . | 5 | 5 | | | | | | |
| . | 6 | 4 | | | | | | |
| . | 7 | 3 | | | | | | |
| . | 8 | 2 | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| . | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|

2-кесте

| | Көлем, см ³ | | Концентрация, моль/дм ³ | | L·10 ³ , см | χ·10 ³ , см·см ⁻¹ | | |
|---|---|---|--|----------------------------|------------------------|---|-------------------|--|
| | Na ₂ N ₂ C 10H ₁₄ O, 0,25 моль/д м ³ | NaNO ₃ , моль/д м ³ | C(Na ₂ N 2C ₁₀ H ₁₄ O ₈) | C(NaNO O ₃) | | Na ₂ N ₂ C 10H ₁₄ O ₈ +Na NO ₃ | NaNO ₃ | Na ₂ N ₂ C 10H ₁₄ O ₈ |
| . | 2 | 8 | | | | | | |
| . | 3 | 7 | | | | | | |
| . | 4 | 6 | | | | | | |
| . | 5 | 5 | | | | | | |
| . | 6 | 4 | | | | | | |
| . | 7 | 3 | | | | | | |
| . | 8 | 2 | | | | | | |

3-кесте

| | Көлем, см ³ | | Концентрация, моль/дм ³ | | L·10 ³ , см | χ·10 ³ , см·см ⁻¹ | | |
|---|---|---|------------------------------------|--|------------------------|---|-----------------------------------|----|
| | NiCl ₂ , 0,25 моль/дм ³ | Na ₂ N ₂ C ₁₀ H ₁₄ O ₈ , 0,25 моль/дм ³ | C(NiCl ₂) | C(Na ₂ N ₂ C 10H ₁₄ O ₈) | | қоспалар | χ(NiCl ₂)+ χ Δχ | Δχ |
| . | 2 | 8 | | | | | | |
| . | 3 | 7 | | | | | | |
| . | 4 | 6 | | | | | | |
| . | 5 | 5 | | | | | | |
| . | 6 | 4 | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
| . | 7 | 3 | | | | | | |
| . | 8 | 2 | | | | | | |

Тәжірибеден алынған мәліметтер бойынша ерітіндінің құрамы мен $\Delta \chi$ тәуелділік графигін тұрғызыңыз. Графиктен комплекстің құрамын анықтаңыз.

Бақылауға арналған сұрақтар:

1. Комплексті қосылыс дегеніміз не?
2. Электрөткізгіштіктің классификациясы қандай?
3. Электрөткізгіштіктің температура мен концентрацияға тәуелділігін түсіндіріңіздер.
4. Изомольярлы әдістің ерекшеліктері қандай?
5. Тұрақсыздық константасы мен диссоциация константасы арасындағы байланысты көрсетіңіз.

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Ә. Қ. Оспанова, Г. А. Сейілханова. Химиялық кинетика және электрохимия: Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2006. – 138 б.
2. Л. А. Шварумен, А. А. Жуховицкий. Учебник для вузов – 4-ое издание перераб. и доп.: – М: 1987. – 202с.
3. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. Электрохимия. Учебн. пособие для хим. фак. университетов: – М: высш. шк., 1987. – 295 с.
4. А. Б. Балмасов, Ю. Я. Яукоминский. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии: гос. хим. техн. университет. – Иванова, 2008. –