

3 дәріс

Ерітінділердегі химиялық реакцияларға жалпы сипаттама. Идеалды және реалды жүйелер. Реакциялардың тепе-теңдік константалары. Материалдық баланс және электронейтралдық принципі. Иондық күшті, активтілікті, активтілік коэффициенті есептеу. Термодинамикалық, концентрациялық және шартты тепе-теңдік константалар.

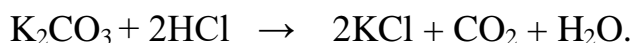
Химияда заттардың жиынтығы жүйе деп аталады. Жүйе гомогенді және гетерогенді болуы мүмкін.

Гомогенді жүйе – құрамы және қасиеттері жағынан бөлінбейтін біртекті болады (бір фазадан тұрады). Мысалы, ерітінділер, газдар қоспасы т.б.

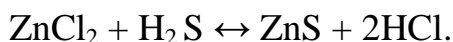
Гетерогенді жүйе - екі немесе көп фазадан тұрады. Мысалы, бір бірімен араласпайтын сұйықтар, тұнбасы бар ерітінділер, түтін т.б.

Химиялық реакциялардың көбісі ерітінділерде өтеді. Реакциялардың жүруін басқаратын заңдылықтар аналитикалық химияның теориялық негіздерінің құрама бөлігі болып табылады.

Әрекеттесу нәтижесінде бастапқы заттар толық өнімге айналып, бір ғана бағытта жүретін реакцияларды қайтымсыз реакциялар деп атайды. Мысалы,



Бірақ көптеген жағдайларда химиялық реакциялар қайтымды болады, яғни реакция екі, қарама - қарсы бағытта жүреді. Солдан оңға қарай жазылған реакцияларды (\rightarrow) тура реакциялар дейді, ал оңнан солға қарай жүретін реакцияларды (\leftarrow) кері реакциялар деп атайды. Қайтымдылық белгісі \leftrightarrow . Мысалы:



Химиялық реакциялар жылдамдығы жоғары және баяу жүретін реакциялар болып бөлінеді. Тепе-теңдігі 10 секундтан кем уақытта орнайтын реакцияларды жылдам жүретін реакцияларға жатқызады. Химиялық реакциялардың жылдамдығына реакцияға қатысатын заттардың табиғаты, температура, қысым, катализатор т.б. әсер етеді.

Химиялық реакциялардың жылдамдығы әрекеттесетін заттардың концентрацияларына байланысты екенін 1867 ж. Н.Гульдберг пен П.Вааге өздері ұсынған *әрекеттесуші массалар заңында* көрсеткен. Бұл заң бойынша *химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияға қатысатын заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тәуелді*. Химиялық реакцияны жалпы түрде жазатын болсақ



онда тура бағытта жүретін реакцияның жылдамдығы

$$V_t = k_t[\text{A}][\text{B}],$$

ал кері реакцияның жылдамдығы

$$V_k = k_k[\text{C}][\text{D}]$$

мұнда k_t және k_k – пропорционалдық коэффициенттері, жылдамдық константалары деп аталады;

$[A]$, $[B]$, $[C]$ және $[D]$ - аталған заттардың тепе-теңдік концентрациялары.

Реакцияның бастапқы кезінде А мен В заттарының концентрациялары С мен D заттарының мөлшеріне қарағанда көп. Сондықтан, тура бағытта жүретін реакцияның жылдамдығы басым болады. Бірте-бірте А мен В заттарының мөлшерлері азая бастайды, ал реакция өнімдерінің концентрациялары артады. Сол кезде кері бағытта жүретін реакцияның жылдамдығы өседі де соңында екі қарама-қарсы реакциялардың жылдамдықтары теңеседі:

$$V_t = V_k \quad \text{яғни} \quad k_t [A] [B] = k_k [C] [D].$$

Тепе-теңдік орнағанда реакциялардың тура және кері бағыттарда жүруі тоқтап қалмайды, бірақ барлық заттардың концентрациялары өзгермейді, демек динамикалық тепе-теңдік пайда болады – заттардың қанша молекулалары реакцияға қатысса, соншасы кері реакцияда түзіледі. Математикалық түрлендіру нәтижесінде жоғарыдағы теңдеуді келесі түрде жазуға болады:

$$\frac{k_m}{k_k} = K = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Мұнда K – реакцияның концентрациялық тепе-теңдік константасы. Жалпы түрде қайтымды реакциялар үшін



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Химиялық тепе-теңдікте тұрақты температура мен қысымда реакцияның нәтижесінде пайда болған заттардың концентрацияларының (стехиометриялық коэффициенттерине сәйкес дәрежеде) көбейтіндісінің реакцияға қатысқан заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне қатынасы тұрақты шама болып табылады.

Тепе-теңдік константа тура реакцияның жылдамдығының кері реакцияның жылдамдығына қатынасын көрсетеді, оның сандық мәнінен химиялық реакцияның бағытын анықтауға болады. Егер $K > 1$ – тура бағытта жүретін реакцияның жылдамдығы басым болғаны, $K < 1$ – кері реакцияның жылдамдығы басым, тепе-теңдік солға ығысады.

Тепе-теңдікті қажетті жаққа ығыстыру үшін заттың біреуін артық мөлшерде қосу керек, немесе реакция нәтижесінде пайда болған бір затты тұнбаға, газға, аз диссоцияланатын қосылысқа ауыстыру.

Идеалды және реалды жүйелер

Массалар әрекеттесу заңы тәжірибеде реакцияласатын заттардың өте төмен концентрацияларында ғана әділетті. Концентрация өскен сайын заңнан ауытқулар артады. Массалар әрекеттесу заңына толық бағынатын жүйелерді *идеалды* деп атайды, оларға шегіне жете сұйытылған ерітінділерді жатқызуға болады. *Реалды* ерітінділерде иондардың концентрациялары шындық химиялық активтіктеріне сәйкес келмейді, өйткені реалды жүйелерде бөлшектер арасында электростатикалық әсерлесулер орын алады (ион-ионды, ион-дипольді, диполь-дипольді әсерлесулер). Сол себептен химиялық реакцияға түсу қабілеттігі төмендейді. Осындай иондардың эффектілі концентрациясын ескеру үшін *активті концентрация* яғни *ативтік* деген ұғым еңгізілген:

$$a = f \cdot C$$

мұнда C – жалпы концентрация;

a - активтік;

f - активтік коэффициент, иондардың бір-бірімен әсерлесуін сипаттайды.

Реалды жүйелер үшін $f < 1$, ал $a < C$. Идеалды жүйелерде (шекті сұйытылған ерітінділерде) бөлшектердің арақашықтығы өте үлкен болғандықтан, электростатикалық әсерлесулер байқалмайды, сондықтан $f \rightarrow 1$, ал $a \rightarrow C$.

Тепе-теңдік константасы теңдігіне концентрациялардың орнына активтіктерін қойсақ, идеалды да, реалды да жүйелерде тұрақтылығын сақтайтын термодинамикалық константаға келуге болады:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d f_C^c f_D^d}{[A]^a [B]^b f_A^a f_B^b} = K^c \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}.$$

мұнда $[C]$, $[D]$, $[A]$, $[B]$ - C, D, A және B заттардың тепе-теңдік концентрациялары;

a_A, a_B, a_C, a_D – белгілі заттардың активті концентрациялары;

f_A, f_B, f_C, f_D – белгілі заттардың активтік коэффициенттері.

Бұл теңдеу термодинамикалық және концентрациялық тепе-теңдік константалар арасындағы байланысты көрсетеді. Активтік коэффициенттерді (f) тәжірибеден және есептеу жолымен анықтауға болады. Құрамында тек аниондар немесе катиондар бар ерітінді дайындауға болмайтындықтан, тәжірибеден анықталатын активтік коэффициент мәні орташа иондық активтік коэффициент f_{\pm} болып табылады:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_A f_B} \quad \text{AB электролит үшін.}$$

Индивидуалды иондардың активтік коэффициенттерін эмпирикалық теңдеулер көмегімен табуға болады. Иондардың өзара әсерлесуіне иондардың концентрацияларымен қатар олардың зарядтары үлес қосады, осындай әсерді сипаттайтын, Льюис ұсынған, шама I – иондық күш деп аталады:

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^i C_i * Z_i^2$$

мұнда C_i мен Z_i - белгілі ионның концентрациясы мен заряды.

Ерітіндінің иондық күші мен активтік коэффициенті арасындағы жалпы математикалық байланысты 1923 жылы Дебай мен Хюккель тапқан:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{AZ_A Z_B \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

Мұнда А және В – температура мен диэлектрикалық өткізгіштікке тәуелді константалар,

а – иондардың ең кіші арақашықтығы.

Ерітіндінің иондық күшінің мәніне байланысты бұл тәуелділік әртүрлі белгіленеді:

2-кесте

Ерітінділердің иондық күшіне байланысты жеке иондардың активтік коэффициенттерін есептеуге қолданылатын теңдеулер

I, моль/дм ³	Автор	Теңдеу
≤ 0,01	Дебай мен Хюккель	$\lg f_i = -0,509z_i^2 \sqrt{I}$
< 0,1	Дебай мен Хюккель	$\lg f_i = -\frac{0,509Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$
≤ 0,1	Киланд	$\lg f_i = -\frac{0,509Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + Z_i \sqrt{I}}$ (бейорганикалық иондар үшін) $\lg f_i = -\frac{0,509Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 2\sqrt{I}}$ (органикалық иондар үшін) $\lg f_{H_3O^+} = -\frac{0,509\sqrt{I}}{1 + 2,97\sqrt{I}}$
> 0,1	Дэвис	$\lg f_i = -0,509Z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right]$

Материалдық баланс және электронейтралдық принципі

Реалды жүйелерде иондардың өзара электростатикалық әрекеттесу күштерімен қатар бөгде химиялық реакцияның да жүруі мүмкін. Мысалы Na₂S ерітіндісіндегі S²⁻ анионының концентрациясын анықтағанда сутегі ионының концентрациясына байланысты ерітіндіде мынандай бөлшектер жүретінін еске алу керек: H₂S, HS⁻, S²⁻. Егер әр бөлшектің тепе-теңдік концентрациясын [H₂S], [HS⁻], [S²⁻] деп белгілесек, онда құрамында S²⁻ бар бөлшектердің жалпы концентрациясы келесі түрде жазылады:

$$C_{ж} = [S^{2-}] + [HS^{-}] + [H_2S]$$

Зге қажетті мән S²⁻-иондарының концентрациясы болса [H₂S] пен [HS⁻]-ты

$[S^{2-}]$ арқылы өрнектейміз. Ол үшін күкіртті қышқылының ионизациялану константаларын жазып, әр бөлшекке сәйкес өрнектеу керек:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} \qquad K_{HS^-} = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$$

K_{HS^-} -тің мәнінен $[HS^-] = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{K_{HS^-}}$

Жалпы ионизациялану константасынан табамыз $[H_2S]$ мәнін:

$$K_{ж} = K_{H_2S} \cdot K_{HS^-} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

Бұл теңдіктен $[H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{K_{HS^-} \cdot K_{H_2S}}$.

Тапқан мәндерді жалпы концентрацияның теңдігіне қойсақ

$$C_{ж} = [S^{2-}] + \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{K_{HS^-} \cdot K_{H_2S}} = [S^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{HS^-} \cdot K_{H_2S}} \right)$$

Бұдан $[S^{2-}] = C_{ж} \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{HS^-}} + \frac{[H^+]^2}{K_{HS^-} \cdot K_{H_2S}}} \right)$.

Осы теңдіктегі жақшаның ішіндегі мән қосымша реакцияның коэффициенті деп аталады және α әріпімен белгіленеді, ол реакцияға қатысатын иондардың бос үлесін ескереді:

$$[S^{2-}] = C_{ж} \cdot \alpha ; \qquad \alpha = \frac{[S^{2-}]}{C_{ж}}$$