әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Химия және химиялық технология факультеті

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№5 лекция

Ерітінділердің түзілу механизмінің заманауи мәселелері тұжырымдамасы

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.



Иондардың термодинамикалық қасиеттері

Жеке иондарға да термодинамикалық қасиеттер тән ($\Delta_f G^o$, $\Delta_f H^o$, S^o, $C_p{}^o$ және т.б.)

Толық диссоциацияланған A_mB_n электролиттердің стандартты күйдегі (298,15 К) сулы ерітндісінің термодинамикалық қасиеттерін төмендегідей жазуға болады:

$g^0(A_mB_n,ер\text{-}ді,H_2O)=m\ g^0(A^{n+},ер\text{-}ді,H_2O)+ng^0(B^{m-},ер\text{-}ді,H_2O)$

g^0- термодинамикалық қасиет

Мысалы: $CaCl_2$

$\Delta_r H^o(CaCl_2,ер\text{-}ді,H_2O)=\Delta_f H^o(Ca^{2+},ер\text{-}ді,H_2O)+2\Delta_f H^o(Cl^-,ер\text{-}ді,H_2O);$

$\Delta_f G^o(CaCl_2,ер\text{-}ді,H_2O)=\Delta_f G^o(Ca^{2+},ер\text{-}ді,H_2O)+2\Delta_f G^o(Cl^-,ер\text{-}ді,H_2O);$

Бір атомды катиондар үшін $\Delta_f G^o$, $\Delta_f H^o$, S^o стандартты жағдайда төмендегідей жазуға болады:

а) $M(к)+ZH^+(ер\text{-}ді,H_2O) \rightarrow M^{Z+}(ер\text{-}ді,H_2O)+ Z/2H_2(г)$ (металл катионын алу)

Көп атомды иондар (MOn^{Z-}) түзілгенде (1) теңдеуге кіретін қасиеттер мәні келесі процеске қатысты.

б) $M(к)+ n/2O_2(г)+ z/2H_2(г) \rightarrow MOn^{Z-} (ер\text{-}ді,H_2O)+ zH^+(ер\text{-}ді,H_2O)$

Осы жүйе бойынша комплексті қосылыс және т.б. күрделі қосылыстардың түзілу процесінің сызбасын жазуға болады.





Ерітіндідегі ионның түзілу энтальпиясы дегеніміз а) және б) типті процестердің стандартты энтальпиясының өзгерісі. а) үшін жазамыз:

$\Delta_r H^o = \Delta_f H^o(M^{z+}, ер\text{-}ді, H_2O) + z/2\ \Delta_f H^o(H_2, г) - \Delta_f H^o(M, к) - z\Delta_f H^o(H^+, ер\text{-}ді, H_2O)$ ($\Delta_r H^o$ өзгерісін Гесс заңынан табады)

Стандартты жағдайда жай заттардың түзілу энтальпиясы 0-ге тең, ал сутек ионының стандартты сулы ерітінділерде түзілу энтальпиясы да 0-ге тең деп алынады.

Сонда $\Delta_r H^o = \Delta_f H^o(M^{z+}, ер\text{-}ді, H_2O)$

Ерітіндіде ион түзілудің *стандартты Гиббс энергиясы* біршама классикалық әдістермен анықталуы мүмкін. Бірақ ең жиі қолданылатыны сәйкес металдың электродтық потенциялына негізделген әдіс. Бұл үшін берілген электродтан және стандартты сутек электродынан ($Pt, H_2 / H^+ // M^{z+} / M, Pt$) тұратын элетродтық тізбек қолданылады.

Бұл схемадан былай жазуға болады:

$$M^{z+}(ep-\partial i, H_2O)+\frac{1}{2}H_2(г) \rightarrow M(kp)+H^+(ep-\partial i, H_2O)$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0 M(kp)+\Delta_f G^0 H^+(ep-\partial i, H_2O)-\Delta_f G^0 M^{z+}(ep-\partial i, H_2O)-\frac{1}{2}\Delta_f G^0 H_2(г)=$$

$$= nFE = nF\varphi_{M^{z+}/M}$$



Яғни, $\Delta_r G^0 = -\Delta_f G^0 M^{z+}(ep-\partial i, H_2O) = nF\varphi_{M^{z+}/M}$

мұны эксперименттік жолмен анықтауға болады, яғни

$\Delta_f G^0 M^{z+}(ep-\partial i, H_2O)$

Ерітіндідегі ионның ***стандарты энтропиясын*** сәйкес металдың стандарты элетродтық потенциялының температураға тәуелділігінен анықтауға болады.

Сонда, $\Delta_r S = nF\frac{\partial E}{\partial T}$ - гальваниалық элементте жүретін реакцияның энтропиясының өзгерісі. Егер реакцияға қатысатын басқа заттардың энтропиясының өзгерісі белгілі болса, онда ионның энтропиясын есептеу қиынға соқпайды.

Мысалы, $Cu, Pt, H_2 / H^+ // Cu^{2+} / Cu$

Реакция: $Cu^{2+} + H_2 \Leftrightarrow Cu + 2H^+$

$$\Delta_r S^0 = \Delta_f S^0 Cu(kp) + 2\Delta_f S^0 H^+(ep - \partial i, H_2O) - \Delta_f S^0 Cu^{2+}(ep - \partial i, H_2O) - \Delta_f S^0 H_2(г)$$



Осыдан, $\Delta_r S^0 = -\Delta_f S^0 Cu^{2+}(ep - \partial i, H_2O)$

яғни процестің энтопиясының өзгерісі Cu^{2+} -ионының стандартты түзілу энтропиясына тең.

Иондық сольватацияның термодинамикасы

Сольватация процесінің термодинамикалық сипаттамалары деп тұрақты температура және қысымда ионның стандартты газ тәрізді күйден стандартты ерітіндіге көшуі кезіндегі термодинамикалық қасиеттерінің өзгерісін айтады.

Ерітіндінің стандартты күйі дегеніміз – еріген заттың активтілік коэффициенті 1-ге тең болатын молялды гипотетикалық стандартты ерітінді.

Сулы ерітінділер үшін ионның гидротациялану процесінің энтальпиясының өзгерісі (гидротациялану энтальиясы) келесі теңдеумен анықталады:

$$\Delta_h H^0 = \Delta_f H^0 M^{n+}(ep-di, H_2O) - \Delta_f H^0 M^{n+}(г)$$



Иондардың стандартты түзілу $\Delta_f H^0 H^+(ер-ді, H_2O)$ энтальпиясын шартты түрде 0-ге тең деп алып есептейді.

Шынында бұл оңай емес, Көптеген авторлар оның мәнін есептеп, $428.0\,{}^{кДж}/_{моль}$ -ге тең екендігін анықтады.

Бұл мәнді ескеріп төмендегідей жазу дұрысырақ болады:

$$\Delta_h H^0 M^{n+} = \Delta_f H^0 M^{n+}(ер-ді, H_2O) - \Delta_f H^0 M^{n+}(г) + 428.0$$



Иондық гидротацияның энтропиясын төмендегідей есептеуге болады:

$$\Delta_h S^0 M^{n+} = S^0 M^{n+}(ер - ді, H_2O) - S^0 M^{n+}(г) + R \ln 24.45$$

$R \ln 24.45$ қосылғышы ионның стандартты газ күйіндегі (1 моль 24,45 л-ге) және ерітіндіге есептегенде (моль/1000г) айырмашылықты ескереді.

Иондардың сулы ерітіндісінің стандартты энтропиясының анықтамалық мәндері протонның стандартты энтропиясын 0-ге тең деп алынған шартты шкалаға жатқызылады. «Абсолютті энтропияға» көшкенде -20.9 $Дж/моль \cdot k$ -ге тең сулы ерітіндідегі протонның стандартты энтропиясын ескеру қажет, яғни катион энтропиясына $n(-20.9)$ мәнін қосып, анион энтропиясынан алу керек.



298,15k -де иондар гидротацияланып стандартты Гиббс энергиясының өзгерісін мына теңдеумен анықтайды: $\Delta_h G^0 = \Delta_h H^0 - T\Delta_h S^0 = \Delta_h H^0 - 298.15\Delta_h S^0$

Комплексті иондардың және ерітіндіде диссоциацияланбаған молекулалардың термодинамикалық қасиеттері. Бұл бөлшектер комплестүзу процесі нәтижесінде пайда болады:

$$M^{n+} + mL^{n-} \rightarrow [ML_m]^{m-n}$$

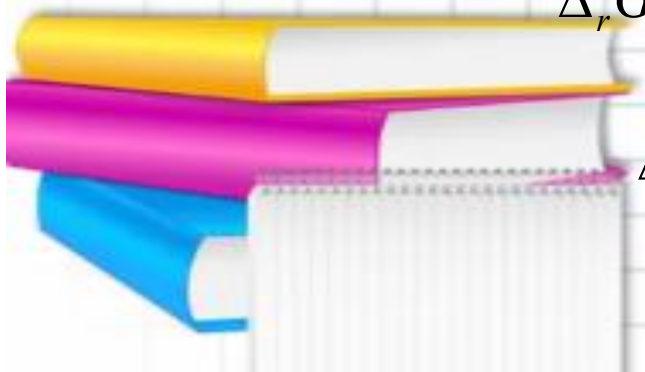
Бұл процестің стандартты Гиббс энергиясының өзгерісітұрақтылық константаларына тәуелді:

$$\Delta_r G^0 = RT \ln \beta_c$$

Екінші жағынан:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0 ML_m(ep-\partial i, H_2O) - \Delta_f G^0 M^{n+}(ep-\partial i, H_2O) - m\Delta_f G^0 L^{n-}(ep-\partial i, H_2O)$$

$$\Delta_f G^0 ML_m(ep-\partial i, H_2O) = \Delta_r G^0 + \Delta_f G^0 M^{n+}(ep-\partial i, H_2O) + m\Delta_f G^0 L^{n-}(ep-\partial i, H_2O)$$



Пайдаланылған дереккөздер тізімі

1. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шабикова Г.Х. Физикалық химия. - Өскемен: ШҚМУ баспасы, 1997. - 575 с.
2. Ә. Қ.Оспанова., Г.А. Сейлханова Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы,2006, 2010. 2-ші басылым. – 200 б.
3. Ә.Қ. Оспанова., Г.А. Сейлханова Физикалық химияның таңдаулы тараулары. – Алматы, 2011 ж. – 149 б.
4. Шабикова Г.Х., Оспанова А.К., Ашимхан Н.С. Физикалық химия бойынша есептер мен мысал есептер. – Алматы: КазНУ, 2013. – 272
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства элдектролитов. М. 1984.
7. Г.Х. Шабикова, Л.И. Сыздыкова Современное состояние теории сольватации и растворения. Алматы.2010.
8. **Интернет-ресурстары**

Назарларыңызға рахмет!

