әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Химия және химиялық технология факультеті

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№4 лекция

Сольватацияның нақты және химиялық энергиясына қазіргі көзқарастар. Сольватация сандары

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.



Дәрістің мақсаты:
сольватация энтальпиясында қолданылатын Борн-Бьеррум теңдеуінің қорытындысын түсіндіріп, химиялық және реалды сольватация энергияларын салыстру

Бақылау сұрақтары:

1. Диэлектрлік өтімділік дегеніміз не және оның сольваттану энергиясына әсері қандай?
2. Борн–Бьеррум теңдеуі нені сипаттайды және сольваттану энергиясы мен сольваттану жылуының арасындағы байланыс қандай?
3. Сольваттану саны және гидраттану саны дегеніміз не? Олар қандай факторларға тәуелді?
4. Оң және теріс гидратация ұғымдарының физикалық мәні қандай?
5. Самойлов теориясы бойынша иондардың гидратациясы су молекулаларының құрылымына қалай әсер етеді?
6. Реалды және химиялық сольваттану энергияларының айырмашылығы неде?
7. А.Н. Фрумкин моделі бойынша реалды сольваттану энергиясы қалай анықталады және бұл есептеуде Гесс заңының рөлі қандай?

Дәріс жоспары :

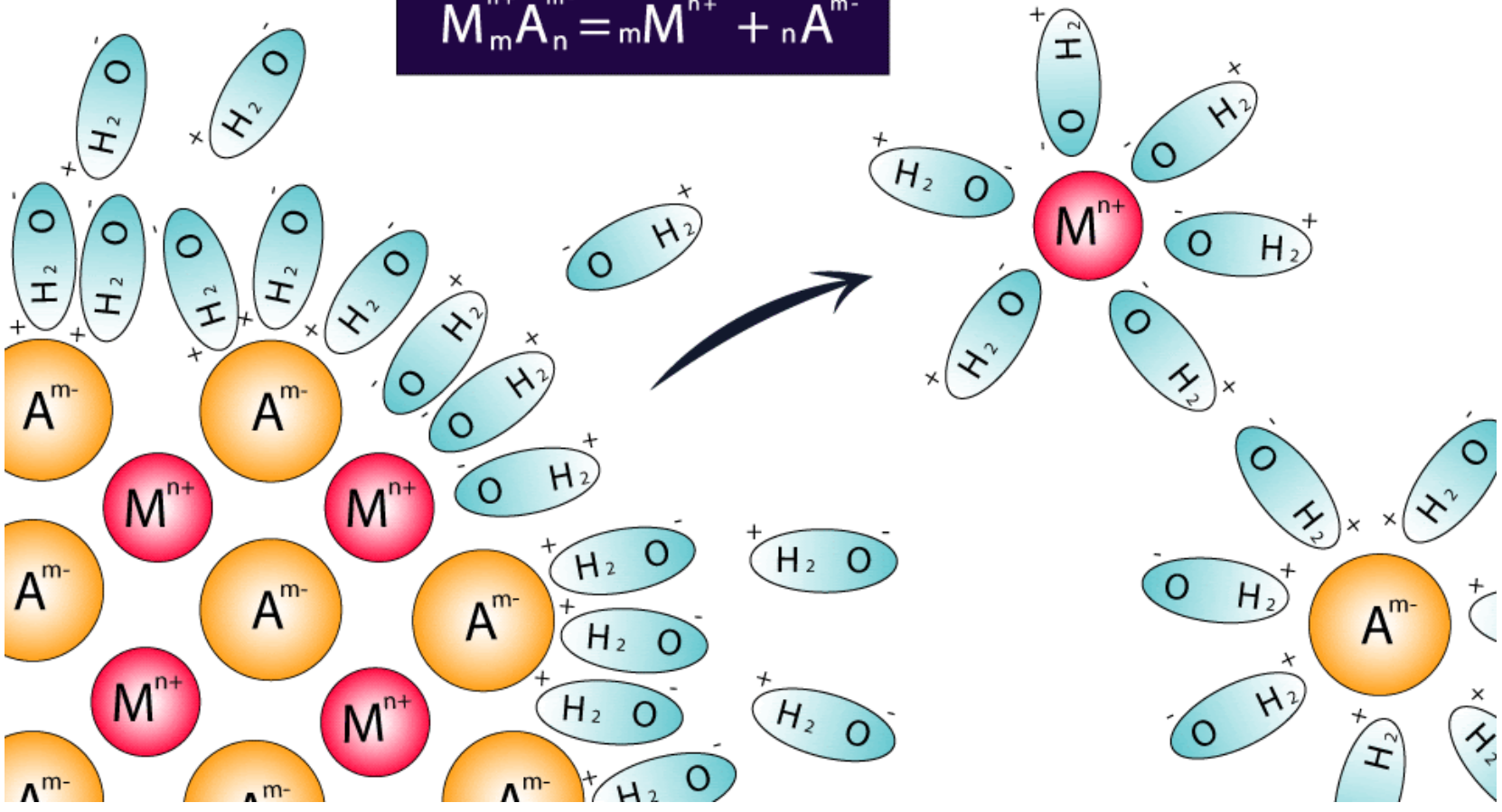
- Сольватация процесі туралы қазіргі ғылыми көзқарастар.
- Сольватацияның энергетикалық сипаттамалары: нақты және химиялық энергия.
- Сольватация энергиясына әсер ететін факторлар.
- Сольватация саны және оның физикалық мәні.
- Сольватация сандарын анықтау әдістері және фармацевтикалық жүйелердегі маңызы.

Сольватация механизмі

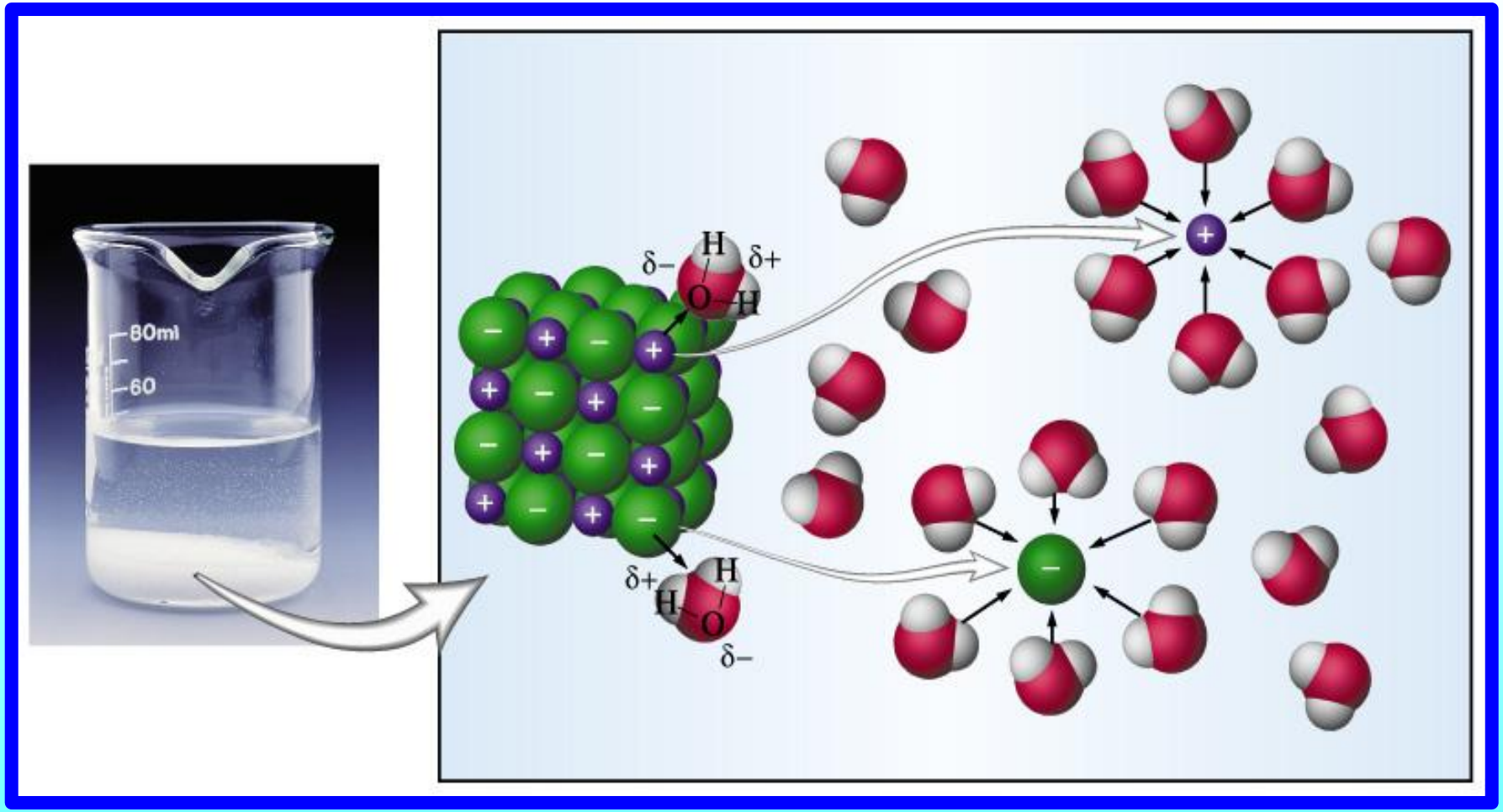
Қазіргі уақытта сольватация механизмінің табиғаты туралы бірыңғай көзқарас қалыптаспаған.
Жалпы жағдайда ерітіндінің түзілу процесін еріткіш молекулаларының ерітілетін затпен химиялық әрекеттесуі ретінде қарастыруға болады.

$$MA + a\,H_2O = M^{n+}\,в\,H_2O + A^-\,(а\text{-}в)\,H_2O$$

$$M_mA_n^{n+m-} = mM^{n+} + nA^{m-}$$



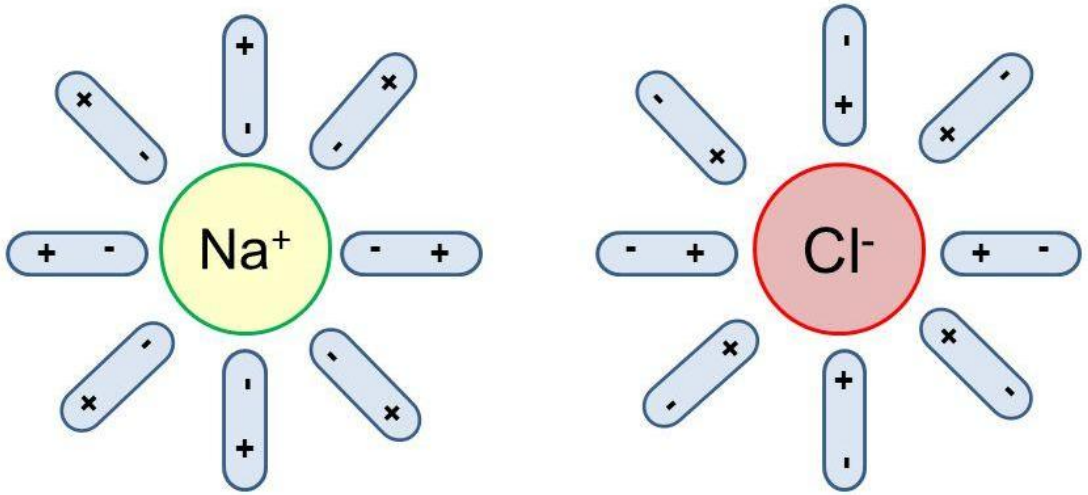
Гидратталған иондар түзілу механизмі



Ерітіндіге гидратталған иондар өтеді

Сольватталған иондардың түзілгенін қалай түсінуге болады?

- Сольватталған бөлшектің орталық бөлігінде катион немесе анион орналасады;
- Орталық ионның айналасында еріткіш молекулаларының дипольдері белгілі бір бағытта бағдарланады;
- Сольваттық қабықшадағы еріткіш молекулаларының саны орталық ионның зарядына, өлшеміне және еріткіштің табиғатына тәуелді;
- Еріткіш молекулаларының дипольдері орталық ионның айналасында сольваттық (су ерітіндісінде – гидраттық) қабықша түзеді;
- Сольватталған бөлшектің жалпы электр заряды орталық ионның зарядына тең болады, яғни сольваттану нәтижесінде ионның заряды бейтараптанбайды.



Сольватацияның химиялық энергиясы

Химиялық сольватация энергиясы – еріген бөлшек пен еріткіш молекулаларының өзара әрекеттесуіне байланысты туындайтын энергия өзгерісін сипаттайтын термодинамикалық шама.

Ол еріткіштің электрлік өрісі мен еріген бөлшектің зарядтық немесе молекулалық қасиеттерінің өзара әсерін сипаттайды.

Химиялық сольватация энергиясының қалыптасуына әсер ететін әрекеттесулер:

- Ион-дипольдік әрекеттесу;
- Диполь-дипольдік әрекеттесу;
- Сутектік байланыстар;
- Донор-акцепторлық әрекеттесулер;
- Ван-дер-Ваальс күштері.

Қазіргі көзқарас бойынша сольватация:

- Ион-дипольдік, диполь-дипольдік және сутектік байланыстар сияқты молекулааралық әрекеттесулерді қамтиды.
- Еріткіш молекулаларының кеңістікте бағдарлануымен және олардың құрылымдық қайта ұйымдасуымен қатар жүреді.
- Статикалық құрылым ғана емес, динамикалық процесс болып табылады: сольваттық қабықшадағы молекулалар үздіксіз алмасып отырады.
- Сольваттық қабықшаның құрылысы еріген бөлшектің зарядына, өлшеміне, геометриясына және еріткіштің табиғатына тәуелді.

Сольватацияның нақты энергиясы

Нақты сольватация энергиясы – ионның газ фазасынан сұйық еріткішке ауысуы кезіндегі толық электрохимиялық энергия өзгерісін сипаттайтын шама.

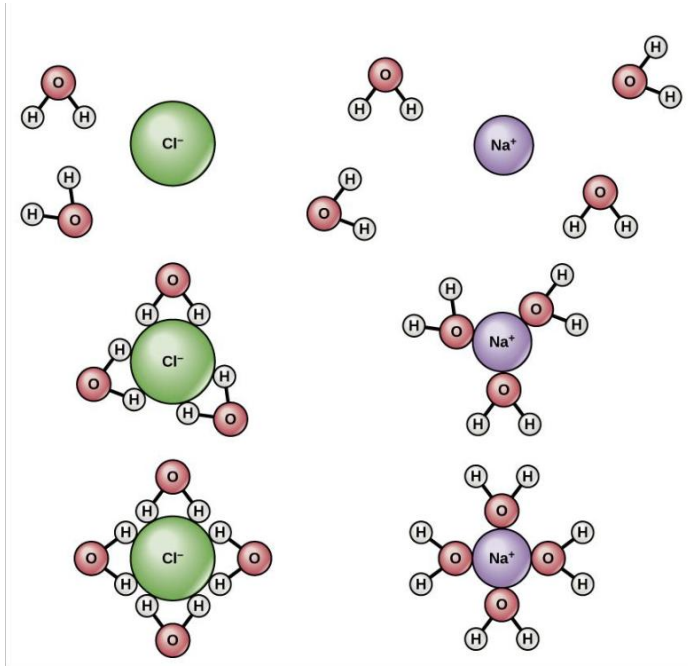
Жеке ион үшін нақты және химиялық сольватация энергияларының арасындағы байланыс еріткіштің беттік потенциалын ескерумен өрнектеледі:

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\text{real}} = \Delta G_{\text{solv}}^{\text{chem}} + zF\chi$$

$\overline{Q}_S = -\Delta H_S = \Delta G_S - T\frac{\partial G_S}{\partial T} = N_A \frac{Z^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)$- Борн – Бьеррум теңдеуі, сольватация жылуы.

Мұндағы:

- $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{real}}$ – нақты сольватацияның Гиббс энергиясы;
- $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{chem}}$ – химиялық сольватацияның Гиббс энергиясы;
- z – ион зарядының таңбасын ескеретін заряд саны;
- F – Фарадей тұрақтысы, $96485\ \text{Кл/моль}$;
- χ – еріткіштің беттік потенциалы.



Нақты және химиялық энергиялардың айырмашылығы:

Қазіргі ғылыми түсінік: жеке ионның абсолюттік сольватация Гиббс энергиясын тәжірибе жүзінде тікелей өлшеу мүмкін емес. Оны анықтауда беттік потенциалға қатысты қосымша болжамдар мен келісілген шкалалар қолданылады. Ал электрбейтарап иондық жұптың сольватация энергиясын анықтау анағұрлым сенімді, өйткені иондардың электрлік потенциалға байланысты үлестері өзара өтеледі. pubs.acs.org +1

Нақты және химиялық энергиялардың айырмашылығы:

Химиялық сольватация энергиясы	Нақты сольватация энергиясы
Ион-еріткіш әрекеттесуінің химиялық үлесін сипаттайды	Беттік потенциал үлесін де ескереді
Еріткіштің беттік потенциалына қатысты түзетуді қамтымайды	Беттік потенциалға тәуелді
Ішкі, шартты термодинамикалық сипаттама	Газ фазасынан ерітіндіге ауысудың толық электрохимиялық сипаттамасы

Список использованных источников

1.Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
2.Мищенко К.П., Полтарацский Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1976. 328 с.
3.Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 179 с.
4.Каблуков А.И. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. М., 1981. С.86.
5.Бакеев М.И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата: Наука, 1978. 242 с.
6.Бакеев М.И. Основы теории гидратации и растворения солей. Алма-Ата: Наука, 1990. 134 с.
7.Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Современное состояние теории сольватации и растворения. Алматы. 2004. 136 с.