

С.Х. Хұсайын

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. СӨТБАЕВ атындағы
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

С. Х. Хұсайын

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Университеттің Ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқу құралы ретінде ұсынған

Алматы 2011

ЖОК 544 (075.8)

X 95

X95 Хұсайын С.Х. «Физикалық химия». Оқу құралы. – Алматы: ҚазҰТУ, 2011. – 237 б.

Кесте – 8. Сурет – 48. Әдебиеттер тізімі – 13 атау.

ISBN 978–601–228–380–8

Қазіргі кездегі физикалық химия күрделі математикалық аппаратқа сүйенетін ғылым және сонымен қатар, химия ғылымының дамуына байланысты информация көлемінің өсуі де жоғары техникалық оқу орындарының төменгі курс студенттерінің оны тез меңгеруін қиындатады.

Бұл оқу құралының негізгі мақсаты – студенттердің физикалық химияның материалдарын бір оқығаннан ұғыну үшін қажет химияның фундаменталдық теориялары мен қағидаларын жүйелі түрде түсінікті тілмен беру. Басқа оқу құралдарынан ерекшелігі негізгі материалдар орта мектептің бағдарламасынан кейін студенттің өз бетімен оқып меңгеруіне негізделген.

Оқу құралы Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің металлургия, материалтану және жаңа материалдар технологиясы мамандықтарының студенттеріне жалпы және физикалық химия курсы бойынша оқылған лекциялар негізінде жазылды. Кітап химияны қазақ тілінде оқитын басқа мамандықтардың студенттеріне де пайдалы.

ЖОК 544 (075.8)

Пікір жазғандар: *М.К. Бейсебеков* – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Органикалық химия және табиғи қосылыстар химиясы» кафедрасының профессоры, хим. ғыл. докторы.

А.Е. Есімжан – С.Ж.Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медицина университетінің биохимия кафедрасының доценті, хим. ғыл. кандидаты.

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің 2011 жылғы жоспары бойынша басылды.

ISBN 978–601–228–380–8

© Хұсайын С.Х.

© ҚазҰТУ, 2011 ж.

КІРІСПЕ

Бізді қоршаған орта, осы ортаны құраушы шексіз көп объектілер мен системалар, олардың өзара әрекеттесу түрлері – барлығы **материя** екені белгілі.

Материя қозғалыспен тығыз байланысты. Қозғалыс – материяның қасиеті мен өмір сүру формасы. Химия – материя қозғалысының химиялық формасын, нақтырақ айтқанда элементтерді және олардың қосылыстарын зерттейді. Басқаша айтқанда, **химия - құрамы мен структурасы өзгеруімен жүретін бір заттардың басқа заттарға айналу процесін зерттейтін ғылым.**

Барлық элементтер (көміртегінен басқасы) мен олардың қосылыстарын зерттейтін химияны **а н о р г а н и к а л ы қ х и м и я**, ал көміртегі қосылыстарының химиясын **о р г а н и к а л ы қ х и м и я** деп атайды.

Ф и з и к а л ы қ х и м и я барлық химиялық өзгерістердің теориялық негіздерін қамтиды, физикалық параметрлердің химиялық процестерге және химиялық құрамның физикалық қасиеттеріне әсерін қарастырады.

Физикалық химияның қарастыратын негізгі кейбір проблемаларын атауға болады: *химиялық тепе-теңдік проблемасы* – оның негізінде химиялық реакцияның мүмкін болатын максимальдық шығымын физикалық параметрлердің функциясы ретінде есептеу; *химиялық реакция жылдамдығының проблемасы* – химиялық өзгерістердің жылдамдығымен байланысты процесті интенсификациялау қажеттігі; *заттың қасиетінің оның құрылысымен және құрамымен байланысты проблемасы* – беріктілігін анықтау және оны қажетті деңгейге жеткізу; *химиялық байланыс проблемасы* – структурасын, пішінін, молекуланың энергетикалық және электрлік қасиеттерін сипаттау, реакцияға қабілеттілігін анықтау.

Қазіргі кезде ғылым мен техниканың қарқынды дамуымен қатар, оның жеке салаларының классификациясы мен

структуралары да өзгеріске ұшырауда. Космонавтика, кибернетика, ядролық техника және физика сияқты жаңа ғылыми пәндер пайда болуы нәтижесінде жаңа технологиялар мен техниканы жетілдіру қажеттігі туындайды. Бұл жағдай химияның, әсіресе, қажетті қасиеттері бар материалдар алу үшін ғылыми негіз беретін физикалық химияның рөлін шұғыл арттыруды талап етеді. Қазіргі кезде физика-химиялық әдістерді пайдаланып, халық шаруашылығының әртүрлі салалары үшін қажетті пайдалы қасиеттері бар заттар алу өндірістік мөлшерде жүзеге асырылады. Ғылым мен техниканың дамуы табиғатта кездеспейтін арнаулы қасиеттері бар жаңа материалдар мен заттар алу проблемаларын туындатып отырады. Олар жоғары қысым мен температураға төзімді материалдар, коррозияға қарсы жапқыштар, жартылай және жоғары өткізгіштер, диэлектриктер, мембраналар, т.с.с.

Металлургия және материалтану, жаңа материалдар технологиясы тікелей физикалық химияның теорияларына сүйенеді.

Физикалық химия ғылымы әртүрлі халық шаруашылығы өнеркәсіптерінде технологиялық процестерді жақсарту және жаңа технологиялық әдістерді іске қосу, өнімдердің шығынын, сапасын арттырумен бірге қоршаған ортаны қорғауға да зор пайдасын тигізіп отыр. Өндірістік суларды (металлургия, химия т.б. өнеркәсіптердің) тазарту, ауа және су тазалығын сақтау және бақылау, қалдықсыз жұмыс істейтін өндірісті жүзеге асыру мәселелерінде физикалық химия ғылымының алатын орны ерекше.

Қазіргі кезде химия ғылымы өз бетінше жеке дамыған анорганикалық, органикалық, аналитикалық, физикалық, коллоидтық және т.б. химия салаларына бөлінеді. Бұл салалардың жеке ғылым түрінде дамуы химияның фундаменталдық заңдылықтары мен теорияларына негізделген. Олар - атом құрылысы, элементтердің периодтық системасы мен атомдардың электрондық құрылымы арасындағы байланыс, химиялық байланыстар туралы теориялар, ерітінділер теориясы. Физикалық химия курсын осы негізгі түсініктерді оқып үйренуден бастаймыз.

БІРІНШІ БӨЛІМ

НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕР

1. Атом құрылысы

Ғылым тарихындағы көне заманнан дамыған теориялардың бірінің мәні – затты ең кіші мүмкін бөлшегі алынғанша бөлуге болады деген тұжырым. Бұл идеяны біздің эрамыздан 400 жыл бұрын грек философы Демокрит ұсынған. Ол бөлінбейтін бөлшектерді *атом* (грек сөзі “*atomos*”- бөлінбейтін) деп атады. Демокриттің көзқарастары қолдау таппады. Тек 18-ғасырда химиктер өз зерттеулерінде «атом» түсінігін қолдана бастады.

1808 жылы ағылшын химигі Дальтон атомдық теорияның негізін қалады. Дальтонның айтуынша, **барлық заттар ең кіші бөлінбейтін бөлшектер- атомдардан тұрады, оларды жасауға да, жоюға да болмайды.**

Дальтон нақтылы бір элементтің атомдары пара-пар, мысалға массалары бірдей деп тұжырымдады. 19-ғасырдың химиктері – Дальтон идеяларын тез қабылдады.

1.1. Атом өлшемі

20-ғасырда рентген сәулелерімен жүргізілген тәжірибелер атомдардың диаметрі $2 \cdot 10^{-10}$ м, яғни 0,2 нм ($1 \text{ нм} = 1 \text{ нанометр} = 10^{-9} \text{ м}$) екенін көрсетті. Атомдар массаларының мәні 10^{-27} - 10^{-25} кг аралығында жатады. Мысалы,

$$m_{\text{a(H)}} = 1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

$$m_{\text{a(C)}} = 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Атомдардың абсолютті массасы өте аз шама және мұндай шамалармен есептеулер өте күрделі, ыңғайсыз болғандықтан, атомдардың нақты массаларының орнына салыстырмалы атомдық масса (қысқаша - атомдық масса) қолданылады. Сондықтан, стандарт ретінде салыстыру үшін көміртек атомының ^{12}C массасының $1/12$ бөлігі алынған. Оны *атом массасының бірлігі* (а.м.б.) ретінде санайды, яғни ол мына санға тең:

$$1,993 \cdot 10^{-23} \text{ г} / 12 = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}.$$

$$\text{Салыстырмалы атомдық масса} = \frac{\text{Элементтің бір атомының массасы}}{\text{Көміртек-12 атомы массасының 1/12 бөлігі}}$$

$$\text{Мысалы, } A_r(H) = \frac{1,674 \cdot 10^{-24} \text{ а}}{1/12 \cdot 1,999 \cdot 10^{-23} \text{ а}} = 1,0079$$

$A_r(H)$ – сутегі атомының салыстырмалы массасы, бұл шама сутегі атомының атом массалық бірлігінен неше есе ауыр екенін көрсететін өлшемсіз шама.

Салыстырмалы молекулалық массаны ($M_{\text{отн}}$ немесе M_r) да осылайша анықтайды. Мысалы, $M_r(\text{H}_2\text{O})$ – судың салыстырмалы молекулалық массасы судың бір молекуласының массасының $m_{\text{м}(\text{H}_2\text{O})} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ бір атом бірлігінің массасына қатынасымен анықталады:

$$\text{Салыстырмалы молекулалық масса} = \frac{\text{Қосылыстың бір молекуласының массасы}}{\text{Көміртек-12 атомы массасының 1/12 бөлігі}}$$

Судың салыстырмалы молекулалық массасын – сутегінің және оттегінің салыстырмалы атомдық массаларының қосындысымен есептеуге де болады: $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,0079 + 15,999 = 18,015$

1.2. Моль. Молярлық масса. Авогадро тұрақтысы

19-ғасырдың соңы 20-ғасырдың басында физиктер атомдардың одан да кішірек бөлшектерден құралатыны туралы деректер таба бастады. Ағылшын физигі Дж. Томсон бұл табылған барлық мәліметтерді жинақтай келіп, атомның ең кіші теріс бөлшегін *электрон* деп атап, *e* таңбасымен белгіледі. Томсонның қорытындысы бойынша мұндай теріс зарядталған бөлшектер кез келген заттың құрамында болатыны дәлелденді.

Электронның электр зарядының мәнін дәлірек американ физигі – Милликен анықтаған: $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Бұл зарядты *зарядтың элементарлық бірлігі* деп атайды.

Томсонның тәжірибелерінің нәтижесінде электронның массасын да дәл есептеуге болады, оның массасы $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Электронның ашылуы және оның зарядының мәнінің анықталуы физика мен химия ғылымдарының дамуына зор әсерін тигізді. Электрон зарядының мөлшерін біле отырып, аса маңызды шамалардың бірі – Авогадро тұрақтысын табуға мүмкіндік туды: $6,023 \cdot 10^{23}$ (N_A -Авогадро тұрақтысы).

Кез келген заттың $6,023 \cdot 10^{23}$ структуралық бірлігі осы заттың мөлі деп аталады.

СИ – жүйесінде моль – зат мөлшерін көрсетеді: Мысалы, алюминийдің $6,023 \cdot 10^{23}$ атомдары алюминийдің бір мөлін құрайды; $6,02 \cdot 10^{23}$ сутек молекулалары сутектің бір мөлін, $6,023 \cdot 10^{23}$ электрондар саны электрондардың бір мөлін құрайды.

Моль – көміртегі -12 изотобының 12 г массасында қанша атом болса, сонша құрылымдық бөлшектер (молекула, атом, иондар, т.б.) болатын заттың мөлшері болып табылады.

Молярлық масса заттың бір мөлінің массасы, өлшем бірлігі г/моль. Мысалы, $M_{(NaOH)}=40$ г/моль. Молярлық масса салыстырмалы молекулалық массаға тең болады.

Заттың мөлшері (ν) мен молярлық массасы (M) оның массасымен (m) төмендегідей қатынаста болады:

$$\nu = \frac{m}{M} \quad \text{немесе} \quad m = \nu M \quad (1)$$

Заттың моль санын сол заттың мөлшері деп атайды:

$$\text{Зат мөлшері (моль саны)} = \frac{\text{Зат массасы}}{\text{Молекулалық масса}}$$

Жеке бір молекула массасын Авогадро тұрақтысына көбейту арқылы заттың мольдік (молярлық) массасын есептеуге болады:

$$M_{(H_2O)} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 18 \text{ г/моль}$$

Авогадро санын пайдаланып кез келген элемент атомының абсолюттік салмағын (г), жуықталған көлемін және радиусын есептеп шығаруға болады. Бір атомының массасын білу үшін элементтің атомдық массасын (A , г/моль) Авогадро санына (N_A) бөлу керек:

$$m = A / N_A$$

Мысалы, калий атомының массасы $m_k = 39,102 / 6,023 \cdot 10^{23} = 6,49 \cdot 10^{-23} \text{ г}$

Жаттығулар

1. Мына түсініктерге анықтама беріңіз: атом; молекула; элемент; ион; жай және күрделі зат.

2. Бір моль сутек атомында, бір моль сутек молекуласында, бір моль сутек ионында қанша зат сандары бар?

3. Салыстырмалы атомдық масса және молярлық масса деген не?

4. Мына заттардың молекулалық массаларын есептеңіз:

а) $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

ә) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

б) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

5. Заттың қанша моль саны бар?

а) 0,250 г кальций карбонатында;

ә) 5,30 г сусыз натрий карбонатында;

б) 5,72 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кристалдарында.

6. Қанша атомдар саны бар?

а) $2,0 \cdot 10^{-3}$ г кальций;

ә) $5,0 \cdot 10^{-6}$ г аргон;

б) $1,0 \cdot 10^{-10}$ г сынап.

1.3. Атом ядросы

Ағылшын физигі – Э. Резерфорд 1911 жылы ең алғаш рет ғылыми тәжірибеге негізделген *атом құрылысының ядролық моделін ұсынды*.

Резерфорд ұсынған модель бойынша атом негізгі массасын құрайтын оң зарядталған ядродан және оның айналасында қозғалатын электрондардан тұрады. Ядроның оң заряды электрондардың теріс зарядымен нейтралданады. Сондықтан атом электронейтралдық.

Атомның негізгі массасы оның ядросында шоғырланған. Ядроны құрайтын негізгі бөлшектер - протондар (р- оң зарядты) мен нейтрондар (N- электронейтралды).

Атомның массалық саны деп ядродағы протондар мен нейтрондардың жалпы санын айтады. *Протондар мен нейтрондар - нуклондар. Протондар мен нейтрондардың суммарлық санын нуклон саны деп те атайды.* Олардың массалары бірдей деп санауға болады (1- кесте). Осы теория бойынша барлық атомдардың ядролары Z протоннан және $(A-Z)$ нейтроннан (N) тұрады, мұндағы Z –протон саны (элемент нөмірі), A – массалық саны (3-теңдеу).

$$A=Z+N \quad (3)$$

Элементтің **атомдық массасы** деп көміртек -12 (^{12}C) массасымен салыстырғандағы элемент атомының «орташа» массасын айтады.

1-кесте

Атомды құрайтын бөлшектердің массалары мен зарядтары

Бөлшек	Сим-вол	Заряд, Кл	Салыстырмалы заряд	Масса, кг	Салыстырмалы масса
Протон	p	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007276
Нейтрон	n	0	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,008665
Электрон	e	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	0,000549

Элементтер туралы қазіргі көзқарас Д.И. Менделеевтің периодтық заңы ашылғаннан кейін қалыптаса бастады.

Химиялық элемент- ядро зарядтары бірдей атомдардың жиынтығы. Ядроның оң зарядтарын құрушы-протондар. Протондардың саны ядро зарядының шамасын анықтайды, осыдан химиялық элементтің атомдық (реттік) нөмірі анықталады. Электронның массасы протон мен нейтронның массасынан 1840 есе аз екені 1 – кестеден көрініп тұр. Ендеше, іс жүзінде атомның массасы ядроның, яғни нуклондардың (протон мен нейтрондардың) суммарлық массаларына тең.

Егер протон мен нейтрон массасын жуық шамамен 1-ге тең және электрон массасын салыстырмалы түрде өте аз шама деп есептесек (1-кесте), онда көптеген элементтер үшін атомдық

массалар шамаларының бүтін сандардан ауытқуы күтпеген жағдай болып табылады. Мысалы, бордың (B) атомдық массасы-10,811, хлордікі (Cl) – 35,45, рубидийдікі (Rb) -85,47, т.б.

Атомдық массалардың бөлшек сандар болуы, көптеген элементтердің массалары әртүрлі атомдар қоспасынан, яғни *изотоптардан* тұратындығына байланысты. Берілген элементтің барлық атомдарында болатын протондар мен электрондардың саны бірдей болуы керек. Демек, изотоптар ядрода нейтрондардың әртүрлі санына ие болады. Ендеше, изотоптар өздерінің массалық сандары арқылы айрықшаланады.

Изотоптар: Бір элементтің әртүрлі атомдарының ядро зарядтары бірдей, бірақ массалық сандары әртүрлі болса оларды изотоптар деп атайды.

Табиғатта изотоптардың болуы және таралуы атомдық массаның дәл мәнін анықтауға мүмкіндік береді.

Элементтің атомдық массасы барлық табиғи изотоптарының таралуын ескерген кездегі олардың массаларының орташа мәніне тең.

Атомдық массаның бөлшектік мәнінің қалай пайда болғандығын түсіну үшін хлор атомын ($A_r=35,5$) қарастырайық. Ол хлордың атомдық массасы $35(^{35}\text{Cl})$ 75,5% және атомдық массасы $37(^{37}\text{Cl})$ 24,5 % хлор қоспаларынан тұрады, сондықтан оның атомдық массасы

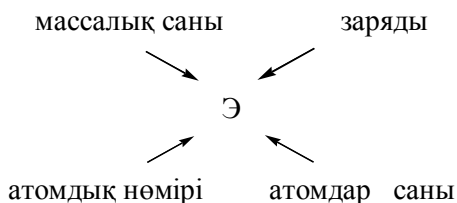
$$0,755 \cdot 35 + 0,245 \cdot 37 = 35,5.$$

Көміртектің атомдық массасы - 12,017. Ал атомдық масса бірлігі ретінде көміртектің атомдық массасының 1/12 бөлігінің алынуы таңдандыруы мүмкін. Көміртек изотоптарының бірінің массасы 12,00 (^{12}C) екенін ескерсек, бұл келіспеушілікті жоюға болады.

Табиғи ^{12}C -тің үлесі 98,89%, ал қалғанын ^{13}C пен ^{14}C - изотоптары құрайды. Көміртектің 6 изотобы белгілі болғанымен, табиғатта тек осы үшеуі ғана кездеседі. ^{14}C -радиоактивті (жартылай ыдырау периоды - 5770 жыл). Осындай ауыр изотоптардың болуы - көміртектің орташа атомдық массасының аздап көбеюіне әсерін тигізеді: 12,01.

Көміртектен басқа органикалық қосылыстарда көбірек кездесетін элемент сутек. Ол көптеген органикалық қосылыстардың реакцияларына қатысады, ал кейде осы реакциялардың жылдамдығы сутектің қандай изотопы қатысқандығына байланысты болады. Сутектің үш изотопы бар: протий (сутек-1, ^1H немесе жәй сутек H), дейтерий (сутек-2, ^2H немесе D) және тритий (сутек-3, ^3H немесе T). Протий мен дейтерий табиғатта таза түрінде кездеседі, ал радиоактивті тритийді (жартылай ыдырау периоды - 12 жыл) жасанды жолмен алады.

Химиктер атомдардың жеке түрлерін қалай белгілейді? Атом символының айналасына мына белгілеулерді орналастырады: оң жаққа жоғарыға - атом зарядын, ал төменгі жаққа - берілген молекуладағы атомдар санын, сол жаққа жоғары - массалық санын, ал төменгі жаққа - атомдық нөмірін (протондар санын).



Мысалы,

$^3_1\text{H}_2$	$^{12}_6\text{C}$	$^2_1\text{H}_2\text{O}$	$^2_1\text{HO}^-$
тритий молекуласы	көміртек атомы- 12	дейтерий оксиді	Дейтерий оксиді- нің анионы

Әдетте, атомдық нөмірді (периодтық системадағы элементтің реттік нөмірі) көрсетудің қажеті жоқ және қысқартылған түрде жоғарыда көрсетілген символдар былай белгіленеді:

T_2	^{12}C	D_2O	DO^-
тритий молекуласы	көміртек атомы- 12	дейтерий оксиді	дейтерий оксиді- нің анионы

Жаттығулар

1. Дальтонның «элементтің атомдары бірдей» деген тұжырымы не себептен дәл емес, талқылаңыз.

2. «Элемент атомының орташа салыстырмалы массасы». Мұндағы «орташа» нені білдіреді?

3. Айырмашылықтары неде?

- а) массалық сан мен атомдық нөмір;
- ә) атомдық масса мен атомдық нөмір;
- б) дейтерий мен тритий;

4. Атомдық массасы 15,994 оттек изотоптарының ^{16}O табиғи құрамы 99,76%

Атомдық массасы 16,999 ----- ^{17}O ----- 0,037%

Атомдық массасы 17,999----- ^{18}O ----- 0,20%

Оттектің атомдық массасын есептеңіз.

1.4. Электрон

XX ғасырдың басындағы зерттеулер энергияның жеке порциялармен – *кванттармен* таралатынын, берілетінін, сіңірілетінін және бөлінетінін дәлелдеді.

Энергияның квантталуы туралы болжамды алғаш айтқан неміс ғалымы Планк (1900 ж.), кейіннен оны негіздеген А. Эйнштейн (1905 ж.). Кванттың энергиясы ε сәуле шығару жиілігіне ν тәуелді:

$$\varepsilon = h\nu \quad (4)$$

мұндағы h – универсалдық тұрақты, ол Планк тұрақтысы деп аталады; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – тербелу жиілігі.

(4) - теңдеу бойынша толқын ұзындығы қысқа болған сайын (яғни тербелу жиілігі көбірек болған сайын) квант энергиясы да көбірек. Демек, ультракүлгін және рентген сәулелерінің инфра-қызыл сәулелеріне қарағанда энергиялары жоғары.

Электромагниттік сәулеленуді сипаттау үшін корпускулярлық та, толқындық та ұғымды қатар қолданады: монохроматтық сәуле толқын сияқты таралады, екінші жағынан алып қарағанда, ол кванттық энергияны таситын микробөлшектерден – *фотондардан* тұрады. Толқындық табиғатымен қатар электромагниттік сәуленің

энергиясы, массасы бар. Сәуле шығару нәтижесінде Күннің массасы жылына $1,5 \cdot 10^{17}$ кг азайып отыратыны мұның дәлелі.

1924 жылы Луи де Бройль корпускулярлық- толқындық ұғымды барлық микробөлшектерге қолдануды ұсынды, яғни кез келген микробөлшектің, соның ішінде электрондардың да қозғалысын толқындық процесс деп қарастырды. Математикалық түрде ол *де Бройль қатынасымен* өрнектеледі:

$$\lambda = h/mv \quad (5)$$

мұндағы λ – толқын ұзындығы, h – Планк тұрақтысы, m – бөлшектің массасы және v – жылдамдығы.

Луи де Бройль гипотезасы тәжірибе жүзінде дәлелденді және (5) - өрнекке сәйкес электронның қозғалысын (массасы $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, жылдамдығы 10^6 м/с) ұзындығы 10^{-10} м толқын деп қарауға болады, яғни оның ұзындығы атомдардың өлшемімен шамалас.

Микробөлшектердің қозғалысын және күйін сипаттайтын теориялар *квант механикасы* деп аталады. 1926 жылы Эрвин Шредингер (Цюрих университеті) атомның, электронның, жалпы айтқанда микробөлшектердің қозғалысын сипаттайтын *толқындық теңдеуін* ұсынды. Математикалық күрделілігінен Шредингер теңдеуін толық келтірмейміз. Бұл теңдеудің негізінде микробөлшектердің екі жақты табиғатын ескеретін ұғым жатыр, яғни микробөлшек толқынның да, бөлшектің де қасиетін көрсетеді. Шредингер теңдеуі кванттық механиканың негізгі теңдеуі болып саналады. Классикалық механикада Ньютон заңдары қандай маңызды болса, микросистемалар үшін толқындық теңдеу де сондай дәрежеде бағаланады.

Электронның қозғалысы толқындық болатындықтан, кванттық механика (Шредингер теңдеуі) оның атомдағы қозғалысын толқындық функцияның ψ көмегімен сипаттайды. Атомдық кеңістіктің әр нүктесінде бұл функция әртүрлі мән қабылдайды. Математикалық түрде ол мына теңдікпен жазылады:

$$\psi = \psi(x, y, z)$$

мұндағы x, y, z – нүктенің координатасы. Толқындық функцияның физикалық мағынасы мынада: оның квадраты ψ^2 атомдық кеңістіктің берілген нүктесінде электронның болуының ықтималдығын сипаттайды. Берілген кеңістік облысында ψ^2 мәні үлкенірек

болған сайын бұл облыста электронның өзінің әсерін көрсету ықтималдығы жоғары болады.

Толқындық теңдеудің шешуі кеңістіктің берілген нүктесінде электронның болу ықтималдығын береді.

Кванттық механикада атомдағы электронның күйінің моделі ретінде *электрондық бұлт* ұғымы алынады. Электронның көбірек бола алатын облысында бұлттың тығыздығы да көбірек. Электронның ең көбірек қозғалыста бола алатын (95%) ядроның айналасындағы кеңістіктің облысы, яғни Шредингер теңдеуінің шешуі болып табылатын толқындық функция, *орбиталь* деп аталады. Электронның бұл кеңістіктен тыс қозғалу ықтималдығы 5% құрайды.

Мұндай модель тұрғысынан электрон орбита бойынша қозғалмайды. Электрон ядроның айналасында атомдық орбиталь деп аталатын үшөлшемді облыста қозғалады, ал ядро өз кезегінде үшөлшемді «зарядталған бұлтпен» немесе «электрондық бұлтпен» қоршалады. Орбитальдар (электрон бұлттары) пішіні мен өлшемімен ажыратылады (1- 2-суреттер).

1.4.1. Атомдық орбитальдар

Электрон қозғалысы толқындық сипат алатындықтан, Шредингердің толқындық теңдеуінде электронның күйі үш өлшемді кеңістікте қарастырылады. Сондықтан, атомдағы электронның күйін толық сипаттау үшін үш бүтін сан қажет болатыны сөзсіз. Олар квант сандары деп аталатын бүтін сандардың жиынтығы: n – *бас квант саны*, l – *орбиталь квант саны*, m – *магнит квант саны*. Квант сандары электрон қозғалысын физикалық тұрғыдан сипаттайды, әрі электрон бұлтының геометриялық ерекшеліктерін бейнелейді.

1) n – *бас квант саны*. *Энергетикалық деңгейлер*. Кванттау шарттарына сәйкес, атомдағы электрон ядромен байланысының белгілі энергияларының мәніне сәйкес келетін белгілі кванттық күйлерінде болады. n бүтін оң сандарының 1, 2, 3 ..., ∞ мәнін алады.

Электрон бір кванттық күйден екіншісіне көшкенде оның энергиясы ырғып өзгереді.

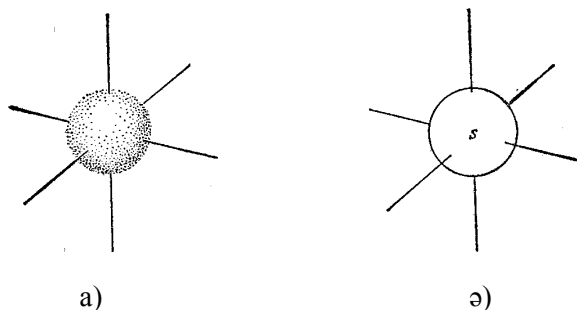
Атомның ең аз энергиясы E_1 болатын кванттық күйін *негізгі күйі* деп атайды. Басқа жоғары деңгейлі энергиялары $E_2, E_3, E_4, \dots$ болатын кванттық күйлерін *қозған күйі* деп атайды. Электрон негізгі күйінде ядромен берік байланысады. Атом қозған күйіне көшкенде электронның ядромен байланысы E_∞ мәнінде ядродан жұлынып кеткенге дейін әлсірейді. Атом негізгі күйінде шектеусіз уақыт бола алады, ал қозған күйінде секунданың болмашы бөлігі уақыты ғана ($10^{-8} - 10^{-10}$ с). Атомның козуы қыздырғанда, электр разрядын алғанда, жарық жұтқанда және т.б. жүреді. Сол кезде атом электрондардың энергетикалық деңгейлерінің айырымына сәйкес келетін энергия квантын жұтады. Электронның кванттық көшулерінде электрон бұлтының орташа өлшемі ырғып өзгереді: электронның ядромен байланыс энергиясы азаюы бұлттың көлемінің өсуіне, байланыс энергиясы артуы – бұлттың қысылуына сәйкес келеді.

Бас квант санының мәніне сәйкес атом электрондарының энергетикалық деңгейлерін мынадай әріптермен белгілейді:

	K, L, M, N, O, P, Q...						
Бас квант сандары	1	2	3	4	5	6	7

2) Электрон бұлттарының пішінін *орбиталь квант саны* – l сипаттайды. Бас квант санының n әр мәні үшін орбиталь квант саны 0-ден $(n-1)$ -ге дейінгі аралықтағы бүтін сандардың мәніне тең болады:

$l=0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$ -ге дейін. l -дің әр мәнін әріптермен белгілейді: s, p, d, f ... әріптерімен белгілейді. Сонымен, бірінші энергетикалық деңгейдің ($n=1$) электроны үшін орбитальдың бір пішіні, екінші энергетикалық деңгей үшін ($n=2$) орбитальдың екі пішіні, үшінші деңгей ($n=3$) үшін – үш және т.с.с. сәйкес келеді. Кванттық механикалық есептеулерге сәйкес s – орбитальдардың кеңістіктегі геометриялық пішіні шар тәрізді сфера, $l=0$; p – орбиталь пішіні гантель тәріздес, $l=1$ (1-2-суреттер).. Ал d, f – орбитальдары – одан да күрделірек болады.



1-сурет. Атомдық s - орбиталь:

а) - электрондық бұлт түрінде;

ә) - шар беті электронды табу ықтималдығы 95% болатын кеңістікті шектейді

Егер электронның бас квант саны $n=2$, ал екінші квант саны $l=0$ болса, онда бұл $2s$ – электрон болып шығады. Бас квант санының n кейбір мәндері үшін осы екі квант сандарының мүмкіндік ұштасуларын келтірейік (2-кесте).

2-кесте

Бас квант санына сәйкес орбитальдық квант сандары

Бас квант саны n	Орбитальдық квант саны l	$n-l$	Орбитальдарды белгілеу (электрон бұлтының)
1	0	$(1-1)=0$	$1s$
2	0, 1	$(2-1)=1$	$2s2p$
3	0, 1, 2	$(3-1)=2$	$3s3p3d$
4	0,1,2,3	$(4-1)=3$	$4s4p4d4f$

3) Толқындық теңдеуді шешу барысында үшінші кванттық сан - магнит квант саны m пайда болады. Ол орбитальдық квант саны l -дің әр мәні үшін мүмкін болатын максимальдық бір пішіндес орбитальдардың санын көрсетеді:

бір s - орбиталь

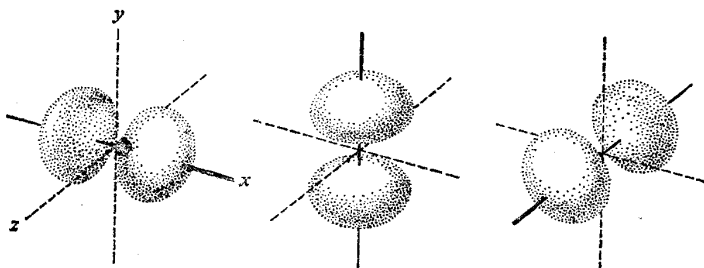
үш p - орбитальдар

бес d - орбитальдар

жеті f - орбитальдар

Магнит квант саны 0-ден $-l + l$ аралығындағы кез келген бүтін сандардың мәніне ие болады. Магнит квант саны орбиталь квант санына тәуелді және $(2l+1)$ мәніне тең (3-кесте).

4) Төртінші квант саны спиндік квант саны m_s деп аталады. Электрондар бұлттарының өлшемі, пішінінің айырмашылығы және өзара орналасу сипатынан басқа *спиндерімен* де ажыратылады. Спинді электронның өз өсінен айналуы деп түсінуге болады. Электрон өз өсінен бір бағытта немесе оған қарсы бағытта қозғалуы мүмкін. Сондықтан, ол тек екі мән алады: $+1/2$, $-1/2$.



2-сурет. Осьтері өзара перпендикуляр атомдық
p – орбитальдар (p_x , p_y , p_z)

3-кесте

Орбитальдық квант санына сәйкес магниттік квант сандары

Орбитальдық квант саны l	Магниттік квант саны m	l мәніне сәйкес орбитальдар саны
0	0	1
1	1, 0, -1	3
2	2, 1, 0, -1, -2	5
3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

Электрондардың спиндерін стрелкамен белгілейді. Спиндері параллель электрондар бір жаққа бағытталған ($\uparrow\uparrow$), ал спиндері

қарама-қарсы болса, екі жаққа бағытталған стрелкалармен ($\uparrow\downarrow$) белгілейді.

Қорытындылап айтқанда, электронның атомдағы күйі төрт квант санымен анықталады: n, l, m, m_s . Олар электронның энергиясын, көлемін және электронның ядросының айналасында бола алатын кеңістігінің пішінін, спинін сипаттайды.

Атом бір кванттық күйден екіншісіне өткенде кванттық сандардың мәні өзгереді де электрон бұлтының қайта құрылуы жүреді. Сол кезде атом энергия квантын жұтады немесе бөліп шығарады.

Паули принципі. 1925 жылы В. Паули өзінің принципін ұсынды:

атомда төрт квант сандарының мәндері бірдей екі электрон болмайды.

Паули принципінен шығатын қорытынды: егер атомдағы екі электрон үшін мәндері бірдей n, l, m болса, онда олардың m_s мәні әртүрлі болуы шарт. Олардың бір орбитальдағы спин мәндері қарама- қарсы бағытталады, яғни $m_s = +1/2$ және $-1/2$ екі электрон ғана бола алады.

Олай болса, s – күйде (бір орбиталь) екі электрон ғана бола алады, p – күйде (үш орбиталь) - алты, d – күйде (бес орбиталь) - он, f – күйде (жеті орбиталь) – он төрт электрон және т.с.с. Кез келген энергетикалық деңгейдің орбитальдар саны n^2 болғандықтан, энергетикалық деңгейдің сиымдылығы $2n^2$ электрондар болатыны айқын.

Кванттық қабаттар орбитальдық кванттық саны l мәні бірдей электрондарды біріктіретін қабатшалардан құралады, ал қабатшалар өз кезегінде-орбитальдардан құралады. Әр орбитальда спиндері қарама-қарсы максимум екі электрон ғана орналаса алады.

Электрондарының энергиялары ең төмен болатын, яғни электрондары ядроға жақынырақ қабаттарда орналасқан атомдар көбірек тұрақтырақ болады.

Көпэлектронды атомның энергетикалық күйлерін орбитальдарының энергиялары өсу реті бойынша мынадай қатар түрінде өрнектеуге болады:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p$$

Бірнеше орбитальдары бар бір деңгейшеде электрондар орналасу реті Хунд ережесіне бағынады: деңгейше электрондарының спин сандарының қосындысы максимальдық болуы шарт.

Басқаша айтқанда, деңгейшенің орбитальдары алдымен бір электроннан толтырылып болғаннан кейін ғана екінші электрондармен толтырылады.

Атомдағы электрондардың таралу схемасын құрғанда мынадай белгілеулер қолданады: горизонтальдық сызық- орбиталь, стрелка- электрон, стрелканың бағыты – оның спинінің ориентациясы (4-кесте).

4-кесте

1- және 2-периодтағы элемент атомдарының электрондық конфигурациясы

Элемент	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Жаттығулар

1. Атом қандай бөлшектерден құралады?
2. Атомның электрондарының күйін қалай сипаттайды?
3. Кванттық сандар деп нені айтамыз және олар қандай мәндер ала алады?
4. Массалық сандары 40, 42, 43, 44 және 46 Са изотоптарының ядроларында қанша протондар мен нейтрондар бар?
5. Мына атомдар үшін кванттық орбитальдарында электрондарының таралу схемасын салыңыз (жақшаның ішінде реттік нөмірі келтірілген): бор (5), фосфор (15), алюминий (13), калий (19).

1.5. Эмпирикалық және молекулалық формулалар. Массалық құрамды есептеу

Қосылыстың эмпирикалық формуласы оның құрамын белгілейді және қосылыстың құрамына қандай элементтер, қандай қатынаста кіретінін көрсетеді. Демек, эмпирикалық формуланы анықтау үшін оның құрамына кіретін элементтердің мөлшерінің қатынасын табу қажет. Оны мысал арқылы көрсетейік.

1-мысал:

массасы 0,4764 г темір оксиді көміртек оксидімен тотықсыздандырылды. Сонда қалған темірдің массасы 0,3450 г. Оксидтің эмпирикалық формуласын табыңыз.

Шешуі: элемент	темір	оттегі
масса, г	0,3450 г	0,1314 г
A_r	56	16
моль саны	$0,3450 / 56 = 6,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1314 / 16 = 8,21 \cdot 10^{-3}$
моль сандарының	1	: $(8,21 \cdot 10^{-3}) / (6,1 \cdot 10^{-3})$
қатынасы	1	: 1,33
	3	: 4

Эмпирикалық формула - Fe_3O_4

Молекулалық формула эмпирикалық формулаға еселік қатынаста болады. Егер эмпирикалық формула CH_2O болса, молекулалық формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ т.с.с. Бұл формулалардың қайсысы дұрыс екенін білу үшін, олардың қайсысы молекулалық массаның дұрыс мәнін беретінін анықтайды.

2-мысал: Эмпирикалық формуласы CH_2 полимердің молекулалық массасы 28000 г/моль. Оның молекулалық формуласы қандай?

Шешуі: Эмпирикалық формулаға сәйкес молекулалық массасы=14 г/моль

Молекулалық массасы = 28000 г/моль

Молекулалық массасы эмпирикалық формулаға сәйкес массасынан 2000 есе көп. Олай болса, молекулалық формуласы $(\text{CH}_2)_{2000}$.

Қосылыстың формуласын және оның құрамына кіретін элементтердің атомдық массаларын біле отырып, әр элементтің қосылыстағы массалық үлесін (%) есептеуге болады.

3-мысал: Бес сулы мыс (II) сульфатындағы кристаллизациялық судың массалық үлесін есептеңіз.

Шешуі: Формула: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,5 \text{ г/моль}$, $m(5\text{H}_2\text{O}) = 90 \text{ г}$

$(90 / 249,5) \cdot 100 = 36,1\%$

1.6. Зат массасының сақталу заңы

Атом-молекулалық ілімнің негізінде химияның негізгі заңдарын қарастырайық: зат массасының сақталуы, құрам тұрақтылығы, көлем қатынастары мен Авогадро заңдары. Бұл заңдар атом-молекулалық ілімді дәлелдейді, ал өз кезегінде атом-молекулалық ілім химияның негізгі заңдарын түсіндіреді.

Зат массасының сақталу заңы атом-молекулалық ілім тұрғысынан былай түсіндіріледі: химиялық реакция кезінде атомдар жоғалып кетпейді және жоқтан да пайда болмайды; реакциядан кейін де атомдардың жалпы саны тұрақты болып қалады. Атомдардың массасы тұрақты шама болғандықтан, реакциядан бұрынғы және кейінгі массалары да өзгермейді. қазіргі кездегі заңның тұжырымдамасы:

химиялық реакцияға түскен заттардың массасы реакция нәтижесінде түзілген заттардың массасына тең.

1905 жылы А. Эйнштейн дене массасының (m) энергиясымен (E) байланысын беретін әйгілі теңдеуін ұсынды:

$$E = m \cdot c^2 \quad (6)$$

c – жарықтың вакуумдегі жылдамдығы; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ немесе $c \approx 300\,000 \text{ км/с}$

Бұл Эйнштейн теңдеуі барлық макроскопиялық денелер үшін де, микроскопиялық бөлшектер үшін де дұрыс деп табылады.

Маса мен энергия материяның бөлінбес қасиеті. Маса энергия өлшемі, ал энергия – материя қозғалысының өлшемі. Сол себептен олар өзара эквивалент (тең) емес, бір-біріне ауыспайды, дегенмен дене энергиясы өзгергенде (E), оның массасы да аздаған өзгереді. Химиялық реакция жүргенде әрқашан жылу бөлінеді немесе сіңіріледі. Демек, заттың массасын есептегенде энергия өзгерген кездегі массасының

өзгерісін де есте ұстау қажет. Бірақ, c^2 мәні өте зор болғандықтан, химиялық реакция кезіндегі жылу өзгерістеріне іс жүзінде өлшеу өте қиын массаның өте аз өзгерісі сәйкес келеді. Сондықтан химиялық реакция кезінде энергиямен қоса кететін массаны есепке алмауға болады.

1.7. Құрам тұрақтылық заңы. Еселік қатынас заңы

Көп заттар сан тұрғысынан зерттелгеннен кейін құрам тұрақтылық заңы тұжырымдалды: *алыну жолдарына қарамастан кез келген таза заттың, сапалық және сандық құрамы тұрақты болады.*

Судың алыну жолына қарамастан, оның құрамында массасы бойынша 11.19% сутегі, 88.81% оттегі болады. Бұл сандық құрамы, ал сутегі (H) мен оттегі (O) элементтері – сапалық құрамын көрсетеді.

Көптеген элементтер өзара қосылып, әртүрлі заттар түзуі мүмкін. Ол заттарда элементтердің массаларының арасында белгілі қатынас орнайды. Мысалы, көміртек оттегімен екі қосылыс түзеді. Оның бірі көміртек (II) оксиді, оның құрамында 42,88% (масс.) көміртек, 57,12% (масс.) оттегі бар. Екінші қосылысы - көміртек (IV) оксиді, оның құрамында 27,29% (масс.) көміртек, 72,71% (масс.) оттегі бар. Осындай қосылыстарды зерттеу нәтижесінде ағылшын ғалымы Дальтонның 1803 жылы ашқан – **еселік қатынас заңы**:

Егер екі элемент бірнеше қосылыс түзетін болса, онда осы қосылыстардағы бір элементтің екінші элементтің бірдей массасына келетін массалары өзара кішірек бүтін сандар түріндегі қатынаста болады.

Бұл заң бойынша элементтер қосылыстың құрамына белгілі бір порциялық мөлшерде кіреді. Мысалы, CO және CO₂ түзілгенде бірдей мөлшердегі көміртекпен қосылған оттектің массасын есептейік. Ол үшін екі оксидтегі оттегі мен көміртектің мөлшерін көрсететін шамаларды бір-біріне бөлейік. Сонда CO₂ молекуласында CO молекуласындағыға қарағанда бір көміртек массасына келетін оттектің мөлшері дәл 2 есе артық екені айқындалады (5-кесте).

Көміртек оксидтеріндегі оттектің еселік қатынастары

Қосылыс	Құрам, % (масс.)		Бір көміртек массасына келетін оттегі массасының бірлігі
	Көміртек	оттегі	
Көміртек (II) оксиді	42,88	57,12	1,33
Көміртек (IV) оксиді	27,29	72,71	2,66

1.8. Эквиваленттер заңы

Құрам тұрақтылық заңынан элемент атомдары бірімен-бірі нақты белгілі сандық қатынаста әрекеттесетіні туындайды. Сондықтан химияға эквивалент және эквиваленттік масса түсінігі кіргізілген («эквиваленттік» - тең бағалы деген ұғым береді).

Элементтің эквиваленті деп оның 1 моль сутек атомымен қосылатын немесе химиялық реакцияда сутек атомының сондай мөлшерінің орнын басатын шамасын айтады.

Мысалы, HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 қосылыстарында хлордың, күкірттің, азоттың, көміртектің сәйкес эквиваленттері 1 моль, $1/2$ моль, $1/3$ моль, $1/4$ моль.

Элементтің бір эквивалентінің массасын оның эквиваленттік массасы деп атайды. $M(\frac{1}{z}X)$ - эквиваленттің молярлық массасы, өлшемі – г/моль. Бұл шама бөлшектің (X) молярлық массасының (z) санының қатынасына тең.

Жоғарыда келтірілген мысалдарда хлордың, күкірттің, азоттың, көміртектің сәйкес эквиваленттік массалары $34,45$ г/моль, $32/2=16$ г/моль, $14/3=4,67$ г/моль, $12/4=3$ г/моль.

Элементтің эквиваленттік массасы молярлық массасының оның валенттілігіне қатынасымен анықталынады:

$$\text{Эквиваленттік масса} = \frac{\text{Атомдардың мольдік массасы}}{\text{Валенттілігі}}$$

Эквивалентті (эквиваленттік массаны) анықтау үшін элементтің сутектік қосылысын қарастыру міндетті емес. Оны қосылыстағы құрамы бойынша эквиваленті белгілі басқа элемент арқылы есептеп табуға болады.

СИ жүйесінде эквивалент нақты бөлшектің (X) $1/z$ бөлігі. X – алынған атом, молекула, ион және т.б. Ал z – нақты бөлшектің байланысатын немесе беретін протон санына тең (нейтралдану эквиваленті), тотығу-тотықсыздану эквиваленті болғанда z бөлшектің (X) беретін немесе қосып алатын электрон санына тең. Иондық эквивалент болғанда z ион зарядының шамасына тең.

Мысалы: Су молекуласында

$$M\left(\frac{1}{2}O\right) = \frac{M(O)}{2} = \frac{16\tilde{a}/\tilde{i}\tilde{e}\tilde{u}}{2} = 8\tilde{a}/\tilde{i}\tilde{e}\tilde{u}$$

$$M\left(\frac{1}{1}H\right) = \frac{M(H)}{1} = \frac{1}{1} = 1\tilde{a}/\tilde{i}\tilde{e}\tilde{u}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ молекуласында } M\left(\frac{1}{3}Al\right) = \frac{M(Al)}{3} = \frac{27}{3} = 9\tilde{a}/\tilde{i}\tilde{e}\tilde{u}$$

Эквивалент заңы:

Әрекеттесуші заттардың массалары олардың эквиваленттерінің массаларына пропорционалдық қатынаста болады.

$$\text{Математикалық өрнегі: } \frac{m_1(x_1)}{m_2(x_2)} = \frac{M_1(\frac{1}{z}x_1)}{M_2(\frac{1}{z}x_2)} \quad (7)$$

мұндағы m_1 және m_2 – әрекеттесуші заттар массасы, $M_1(\frac{1}{z}x_1)$

және $M_2(\frac{1}{z}x_2)$ – олардың эквиваленттерінің молярлық массасы.

Егер әрекеттесуші заттардың мөлшері массамен емес, көлемімен сипатталса, эквивалент өрнегіндегі молярлық массаның орнына эквиваленттің молярлық көлемі қойылады.

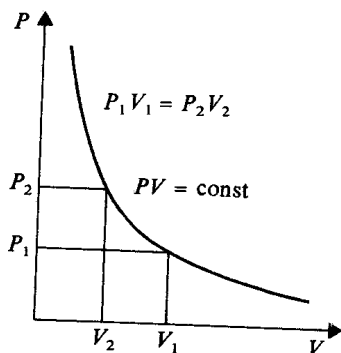
1.9. Заттың газ күйіндегі заңдары

Газ көлемі массасына және ортаның жағдайына – температура мен қысымға байланысты өзгереді.

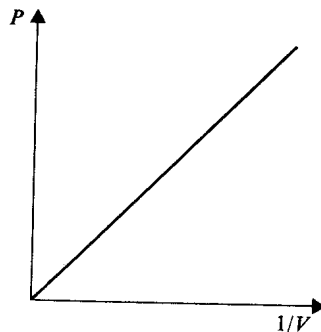
Бойл-Мариотт заңы бойынша: тұрақты температурада ($T = \text{const}$) берілген газ массасының көлемі олардың қысымына кері пропорционал болады (3-сурет).

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_n V_n = \text{const}$$

Шарль заңы. Француз ғалымы Шарль (1787 ж.) $P = \text{const}$ жағдайында температура артқанда газдың ұлғаюын зерттеу кезінде оның көлемі бұл кезде сызықты сипатта өзгередінін тапты (4-сурет). Экстраполяцияланған түзу температураның осін $-273,15^\circ \text{C}$ мәнінде қияды. Барлық басқа газдар үшін де осы заңдылық сақталады. Сонда $-273,15^\circ \text{C}$ температурада барлық газдың көлемі $V=0$ сияқты болып көрінеді. Шындығында, газды суытқанда бұл температураға жетпей тұрған кезде-ақ газ сұйылады немесе қатады.

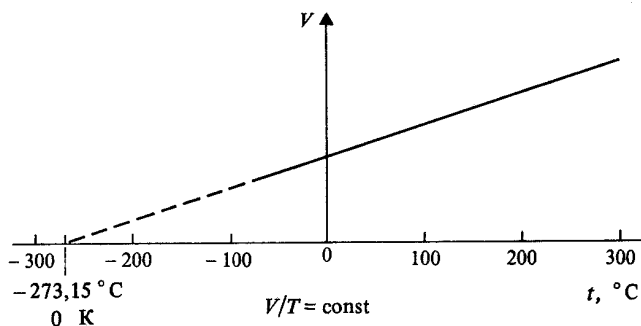


а)



б)

3-сурет. Бойль заңының P - V (а), P - $1/V$ (б) –координаталардағы графiктiк сипаты



4-сурет. Шарль заңының графиктік сипаты

273,15⁰ С температураны температуралық шкаланың нөлі ретінде қабылдап, оны *абсолюттік температура* шкаласы немесе *Кельвин шкаласы* деп атайды.

Кельвин шкаласы бойынша температураны табу үшін Цельсий шкаласы бойынша температураға 273,15⁰ С мәнін қосады:

$$\text{Температура, К} = \text{Температура, } ^\circ\text{С} + 273,15$$

$$273,15 = 0^0 \text{ С}$$

Шарль заңын Гей-Люссак (1802 ж.) толықтырды. Егер 4-суреттегі түзу Кельвин шкаласы бойынша нөлге ұмтылса, онда бұл түзудің теңдеуі мынадай түрде болады:

$$V=kT, \text{ немесе } V/T = \text{const}$$

мұндағы Т- температура, k - тұрақты.

Шарль - Гей-Люссак заңының тұжырымдамасы: *қысым тұрақты болғанда (P=const) газдың берілген массасының көлемі абсолюттік температураға тура пропорционал болады:*

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots \frac{V_n}{T_n} = \text{const} \quad (8)$$

Іс жүзінде газдар барлық температураларда Шарль заңына бағына бермейді. Бойль мен Шарль заңына бағынатын газдарды *идеалдық* деп атайды.

1.9.1. Идеалдық газдың күй теңдеуі

Бойль мен ($PV=\text{const}$) Шарль - Гей-Люссак ($V/T = \text{const}$) заңдарын біріктіргенде $PV/T = \text{const}$ болатыны айқындалады. Бұл қатынасты әдетте мынадай түрде жазады:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 \quad (9)$$

(9) - теңдеу идеалдық газдың күй теңдеуі. Реалдық газдар барлық температуралар мен қысымдарда бұл теңдеуге бағынбайды. Күй теңдеуі қысым мен температура өзгергенде газ көлемінің өзгерісін есептеуге мүмкіндік береді. Егер газдың берілген массасының көлемі T_1 және P_1 мәндерінде V_1 болса, T_2 және P_2 мәндеріндегі көлемін V_2 табуға болады.

Әдетте газдардың көлемін 0°C ж 1 атм. - стандарттық температура мен қысымда салыстырады (қалыпты жағдай).

СИ – жүйесінде қысымды 1 м^2 ауданға келетін ньютонмен өлшейді (н/м^2); бұл өлшем бірлігін Паскаль деп атайды:

$$(1 \text{ атм} = 101325 \text{ н/м}^2 = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм.с.б.})$$

СИ – жүйесінде көлемнің өлшем бірлігі – м^3 ; сонымен қатар дм^3 , см^3 және л өлшем бірлігі қолданылады:

$$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^6 \text{ см}^3; \quad 1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л.}$$

Күй теңдеуінде температура тек қана Кельвин шкаласында болуы қажет.

Қалыпты жағдайдағы газдардың күйін P_0 , V_0 , T_0 деп белгілеп (9) –теңдеу бойынша аламыз:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

Бұл теңдеу көмегімен кез келген газ көлемін қалыпты жағдайға келтіруге болады.

Мұнда тұрақты шамалар қатынасы да тұрақты шама: $\frac{V_0 P_0}{T_0} = R$

R - универсалдық газ тұрақтысы деп аталады, берілген жағдайға байланысты оның өлшем бірлігі әртүрлі болады; СИ жүйесінде:

$$R = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 101325 \text{ Па} / 273 \text{ К}; \quad R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Енді (9) - теңдеуді n -моль газ мөлшері үшін жазайық:

$$P_1 V_1 = n \cdot R T_1, \quad (10)$$

мұндағы $n = \frac{m}{M}$, осыдан алатынымыз:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (11)$$

(11) – Менделеев – Клапейрон теңдеуі немесе идеалдық газдың күй теңдеуі деп аталады. Бұл теңдеу көмегімен белгісіз заттың (m) массасын, M – молярлық массасын, жүйедегі P – қысымды, V – көлемі мен T – температураны есептеуге болады.

1811 жылы **Авогадро ашқан заң анықтамасы:** *кез келген газдың бірдей көлемінде бірдей жағдайда молекулалар саны тең (бірдей) болады.*

Кез келген газ немесе бу күйіндегі заттың 1 моль қалыпты жағдайда 22,4 л көлем алады. Бұл көлемді – молярлық көлем деп, V_m – деп белгілейді, өлшемі – л/моль, см³/моль: $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$

Бірдей көлемдегі, бірдей молекула саны болатын кез келген газдардың массасының қатынасы, олардың молярлық массасының қатынасындай болады:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D \quad (12)$$

D – газдың салыстырмалы тығыздығы, өлшемсіз шама. Мұның мәні – берілген газдың массасы осындай көлемдегі басқа газдың массасына қарағанда неше есе ауыр немесе жеңіл екенін көрсетеді. D – салыстырмалы тығыздықты әдетте сутегі бойынша $M_{(H_2)}=2$ г/моль немесе ауа бойынша $M_{\text{ауа}}=29$ г/моль анықтайды. Салыстырмалы тығыздығын біле отырып белгісіз газдың молярлық массасын немесе массасын анықтауға болады:

$$M_1 = D \cdot M_2 \text{ немесе } m_1 = D m_2$$

Жаттығулар

1. Массалық үлесін есептеңіз (%):

а) Mg_3N_2 – де Mg ; ә) $NaCl$ – да Na ; б) $CaBr_2$ – де Br .

2. Мына түсініктерге анықтама беріңіз: атом; молекула; элемент; ион; жай және күрделі зат.

3. Қосылыстардың эмпирикалық формулаларын анықтаңыз, егер анализ нәтижесі төмендегідей болса:

- а) 29,4% Ca, 23,5 % S, 47,1% O;
- ә) 53,0 % Cu, 47,0 % O;
- б) 29,1 % Na, 40,5 % S, 30,4 % O.

4. 0,942 г $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидратын тұрақты массасына дейін қыздырғаннан кейін 0,461г құрғақ қалдық алынды. Осы кристаллогидраттың эмпирикалық формуласы қандай?

5. Құрам тұрақтылық заңын нақты мысалмен түсіндіріңіз.

6. Еселік қатынас заңын көміртек оксидтерінің негізінде тұжырымдаңыз.

7. Авогадро заңы және оның практикадағы маңызы.

8. Идеалдық газ деп қандай жағдайда атайды, оның күй теңдеуін жазыңыз.

9. Эквиваленттер заңының мәні неде? Элементтің эквиваленті және күрделі заттың эквиваленті дегеніміз не және ол қалай анықталады? Мысалдар келтіріңіз.

2. Периодтық заң.

Элементтердің периодтық жүйесі

Д.И. Менделеев (1834–1907 жж.) ашқан периодтық заң химияның негізгі заңдарының біріне жатады. Д.И. Менделеев элементтерді жүйеге келтірудің негізі етіп олардың атомдық массаларын алды. Ол сол кезде белгілі 63 элемент атомдық массаларының өсу ретімен бір қатарға орналастырып, әрқайсысының атомдық массасын, валенттігін, қасиеттерін (металл немесе бейметалл екенін) оттекті қосылысының формуласын т. б. жазып зерттегенде элементтердің қасиеттері және олардың қосылыстарының қасиеттері белгілі бір элементтердің санынан кейін периодты түрде қайталап келіп отыратынын байқады.

Элементтер қасиеттерінде байқалатын осындай заңдылықтардың негізінде 1869 жылы Д.И. Менделеев ашқан периодтық заңның анықтамасы:

жай заттардың қасиеттері, сондай-ақ олардың қосылыстарының формалары мен қасиеттері элементтердің атомдық массаларының шамаларына периодты түрде тәуелді болады.

Одан кейінгі зерттеулер элементтердің қасиеттері атом ядроларының зарядтарына байланысты екенін көрсетті. Ядро заряды элемент атомының құрылысын анықтайды, ал атом құрылысы периодтық заңның физикалық мәнін түсіндіреді.

Периодтық жүйе 7 горизонталь қатарлардан (периодтардан) және 8 вертикаль қатарлардан (топтардан) тұрады. 1, 2, 3 – кіші периодтар; 4, 5, 6, 7 – үлкен периодтар (2-қатардан тұрады).

Кіші периодтың элементтері

1-периодта – 2 элемент; сутек атомының қозбаған күйдегі электрондық формуласы $1s^1$, яғни электрон бірінші энергетикалық деңгейде. Сутектен кейінгі гелий элементінде Паули принципіне сәйкес бір орбитальда спині қарама қарсы екі электрон орналасады $1s^2$.

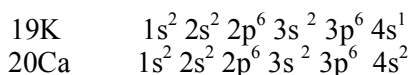
2,3-периодта 8 элементтен орналасқан. 2-периодта алдымен 2s орбиталь, сосын үш 2p орбиталь толады. Неон атомында электрондар екінші кванттық қабатында мүмкін болатын максимальдық санына жетеді.

3-периодтың элементтерінде М (n=3) қабаты толтырылады, ол 3s, 3p, 3d орбитальдардан тұрады.

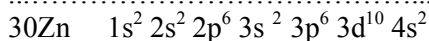
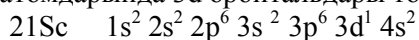
Атомдарында s – орбиталь толтырылатын элементтерді s – элементтер деп, ал атомдарында p-орбитальдар толтырылса p – элементтер деп атайды.

Үлкен периодтың элементтері

4,5-периодтар 18 элементтен құралған; 4-период элементтерінің атомдарында N (n=4) қабатының 4s – орбитальдары тола бастайды. 3d орбитальдар бос тұрғанда 4s – орбитальдарында электронның пайда болуы ядроның тығыз және симметриялық $3s^2 3p^6$ электрондық қабатымен тасалануымен (экранирование) түсіндіріледі. Осыған байланысты калийдің 19-электроны және кальцийдің 20-электроны үшін 4s күйі энергетикалық тиімді болады:



Ядро заряды ары қарай өскенде кальцийден кейінгі скандий үшін 4p күйіне қарағанда 3d күйі энергетикалық тиімдірек. d күйінде он электрон бола алатындықтан одан кейінгі 4- период элементтерінің атомдарында 3d орбитальдары толады:

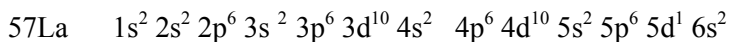


Атомдарында d-орбитальдар толтырылатын элементтерді *d-элементтер* деп атайды.

3d-орбитальдар толып болғаннан кейін, кейінгі алты элементте (Ga – Kr) сыртқы қабаттың p-орбитальдары толып, М қабаты 18 электронға дейін құрылып бітеді. Осылайша 4-период екі s-элементінен басталып, алты p-элементімен аяқталады. Бірақ, 2,3–периодтан айырмашылығы s және p – элементтердің арасында он *d-элементтер* орналасқан.

5-периодта электрондық қабаттардың толтырылуы 4-периодтағыдай.

6-периодта 32 элемент және ол екі s–элементтен басталады (Cs, Ba). Содан кейін лантанда сыртқы қабаттың алдындағы d-орбитальдар тола бастайды (5d-деңгейше):



Лантаннан кейінгі 14 элементте (Ce-Lu) 5d - күйімен салыстырғанда 4f- күйі энергетикалық тиімдірек. Сондықтан, бұл элементтерде 4f- орбитальдары (сыртынан санағанда үшінші қабат) толады. Сосын 5d- орбитальдар (Hf-Hg) толады. Бұл периодта алты p- элементімен (Ti-Rn) аяқталады. Осылайша, 6-периодта екі s-элемент, он d- элементтер және алты p- элементтерден басқа тағы да 14f- элементтер орналасқан.

7-периодта 2s элемент (Fr, Ra), содан кейін d-элемент Ac және 14f-элементтер (Th-Lr), сосын тағы да d-элементтер (Ku, Ns, 106, 107). 7- период аяқталмаған.

Жоғарыда келтірілген заңдылықтан көрініп тұрғандай, ядроның заряды өскен сайын элементтердің ұқсас электрондық структураларының периодтық заңдылықпен қайталануы орын алады. Демек, атомдардың электрондық қабатының құрылысына тәуелді олардың қасиеттері де периодты қайталанатын.

2.1. Периодтық системаның структурасы

Атомдарында бірдей электрондық қабаттар саны толатын элементтердің қатары периодтар құрайды. Периодтың нөмірі сыртқы энергетикалық деңгейдің бас квант санының мәнімен бірдей болады. Электрондық қабаттың толу ретіне байланысты айырмашылық периодтардың әртүрлі ұзындықтарын түсіндіреді.

Жоғарыда көрсетілгендей, s- және p- элементтерде соңғы қабат толады. d- элементтерде соңғының алдындағы қабат, f- элементтерде соңғының алдындағы үшінші қабат толады. Сондықтан, қасиеттерінің айырмашылықтары көршілес s(p) – элементтерде айқын көрінеді. Бір периодта тұрған d- , әсіресе, f- элементтердің қасиеттерінің айырмашылықтары азырақ байқалады. d- және f-элементтер ұ қ с а с т а р т о б ы н а бірігеді. Олар 4-6 - периодтардағы әрқайсысындағы 10 элементтен тұратын d- элементтер ұ қ с а с т а р т о б ы . Бұлар:

3d- (Sc-Zn), 4d- (Y-Cd), 5d-(La, Hf-Hg) элементтері.

6- 7- периодтарда 14 элементтен f- ұ қ с а с т а р т о б ы н а бірігеді. Олар:

лантаноидтар деп аталатын 4f-(Ce-Lu) және актиноидтар деп аталатын 5f- (Th-Lr) элементтері.

Атомдардың қозбаған күйіндегі сыртқы қабатындағы максимальдық электрондардың саны бойынша периодтық жүйенің элементтері 8 топқа бөлінеді. Топтағы s- және p – элементтері сыртқы қабатындағы электрондардың жалпы саны бойынша орналасқан. Мысалы, фосфор сыртқы қабатында бес электроны бар ($3s^2 3p^3$) болғандықтан V -топта, Ar –($3s^2 3p^6$) VIII-топта, кальций Ca ($4s^2$) II- топта және т.б.

d- элементтердің топқа бірігуі сыртқы қабаттағы s- электрондардың және соңғының алдындағы қабаттағы d- электрондардың жалпы санымен анықталады. Осы белгі бойынша d- элементтердің әр ұқсастар тобының бірінші алты элементі сәйкес топтардың біреуіне орналасады:

скандий ($3d^1 4s^2$) III- топта, марганец ($3d^5 4s^2$) - VII, темір ($3d^6 4s^2$) VIII – топта.

Цинк ($3d^{10} 4s^2$) алдыңғы қабаты толып болғандықтан, соңғы қабатындағы $4s^2$ бойынша II топқа жатады.

Соңғы қабатында бір электрон болғандықтан мыс ($3d^{10} 4s^1$), күміс ($4d^{10} 5s^1$) және алтын ($5d^{10} 6s^1$) I- топта орналасқан.

Электрондық структураларының ерекшеліктері негізінде 4f-(лантаноидтар), 5f- (актиноидтар) III – топқа жатады.

Топтар топшаларға бөлінеді: негізгі және қосымша топшалар. Негізгі топшаларға s және p – элементтер, ал қосымша топшаларға d және f элементтер кіреді, кіші периодтар тек қана s және p – элементтерден тұрады (негізгі топтардың элементтері).

Горизонталь бағыты бойынша элементтердің қасиеттерінің өзгеруі – периодта солдан оңға қарай металдық қасиеттер әлсірейді де, бейметалдық қасиеттері күшейеді.

Вертикаль бағыты бойынша (негізгі топшаларда) – жоғарыдан төмен қарай металдық қасиеттер күшейеді, бейметалдық қасиеттері әлсірейді (не себептен?).

2.2. Атомдардың қасиеттерінің периодтылығы

2.2.1. Иондану энергиясы

Атомның электрондық қабықшасымен анықталатын элементтердің барлық қасиеттері периодтық жүйенің периодтары мен топтары бойынша заңдылықпен өзгереді.

Элементтің химиялық табиғаты оның атомының электронын жоғалту және қосып алу қабілетімен анықталады. Бұл қабілет атомның иондану энергиясы және электронға ынтықтығымен бағаланады.

Металдарға тән химиялық қасиет – олардың атомдарының сыртқы электрондарын оңай беріп, оң зарядталған иондарға айналуы. Металл еместер, керісінше, электрондарды қосып алып, теріс зарядты иондар түзуге қабілетті.

Иондану энергиясы (I) деп қозбаған атомнан электронды жұлып алуға қажет энергияны айтады:

$$\text{Э}^0 + I = \text{Э}^+ + e^- \quad (13)$$

Иондану энергиясы электрон-вольтпен эВ/атом немесе кДж/моль өрнектеледі. Қажетті энергия жұмсау арқылы атомнан бір, екі, үш және одан да көп электрондарды жұлып алуға болады. Соған сәйкес, көп электронды атомдар үшін бірінші, екінші, т.б. атомдардың иондану энергияларының мәні артады:

$$I_1 < I_2 < I_3$$

Себебі, жұлынған электрондардың санының өсуі түзілетін ионның оң зарядының артуына әкеледі. Сондықтан, келесі электронды жұлу үшін көбірек энергия қажет.

Иондану энергиясы атомдардың электрондық конфигурациясымен тығыз байланысты. Толған электрондық қабаттар жоғары тұрақтылық көрсетеді. Бірінші топтың s-элементтері иондану энергиясының I_1 ең аз мәнін көрсетеді, ал I_2 мәні одан жоғары, себебі ол толық қабаттан электрон жұлатын энергия.

Қорытып айтқанда, иондану энергиясы элементтің «металдығының» көрсеткіші: иондану энергиясы аз болған сайын атомнан электрон жұлып алу оңайырақ жүреді де металдық қасиеті күштірек болады. Осы тұрғыдан периодтық системаның бір

топшасы атомдарының атомдық нөмірі өскенде олардың иондану энергиялары қалай өзгередінін қарастырайық (6-кесте).

6-кестеден көрініп тұрғандай, элементтің реттік нөмірі өскен сайын иондану энергиясы азаяды. Демек, ол металдық қасиетінің артатынын көрсетеді.

6- кесте

Негізгі топшалардағы элемент атомдарының иондану энергиялары (В)

I – топ элементтері		II – топ элементтері	
Li	5,39	Be	9,32
Na	5,14	Mg	7,65
K	4,34	Ca	6,11
Rb	4,18	Sr	5,69
Cs	3,89	Ba	5,21

Бір периодта орналасқан элементтердің сілтілік металдардан бастап инертті газдарға дейін ядроларының заряды өскен сайын атом радиусының кішірею тенденциясы байқалады.

2.2.2. Электронға ынтықтық

Электронға ынтықтық деп нейтралдық атомға электрон қосылып анион түзілу процесінің энергетикалық эффектісін F айтады:

$$\Xi + e^- = \Xi^- \pm F \quad (14)$$

Электронға ынтықтық эВ/атом немесе кДж/моль өрнектеледі.

Электронға ынтықтық мәні ең жоғарғысы VII-топтың p – элементтері, ең аз мәні электрондық конфигурациясы толық s^2 және $s^2 p^6$ элемент атомдары.

Периодтың аяқталуына жақындаған сайын атомның электронға ынтықтығының өсуі металл еместік қасиетінің артатынын көрсетеді.

2.2.3. Атом радиусы

Атом радиусы оның маңызды сипаттамасы. Периодтық жүйеде атомдық және иондық радиустардың өзгеруі периодтылық заңға бағынады. Периодтарда ядроның заряды өскен сайын атомдық және иондық радиустар кішірейеді. Себебі, ядроның заряды өскен сайын сыртқы қабаттың электрондарының ядроға тартылу күші өседі.

Мысалы (атомдардың радиустары *нм* өлшемінде):

Li	Be	B	C	N	O	F
0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064

Ядродан қашық жаңа электрондық қабат құрылу салдарынан элементтердің топшаларында атомдардың және біртегісті иондардың радиустары үлкейеді.

Мысал ретінде бірінші және екінші топтың негізгі топшаларындағы элементтердің радиустарын келтірейік (7-кесте). Атом радиусы үлкен болған сайын сыртқы электрондардың ядромен байланысы әлсірейді және керісінше, атом радиусы кішірейген сайын электрондардың ядроға тартылуы күшейе түседі.

7-кесте

Негізгі топшалардағы элемент атомдарының радиустары (нм)

I – топ элементтері		II – топ элементтері	
Li	0,155	Be	0,113
Na	0,189	Mg	0,160
K	0,236	Ca	0,197
Rb	0,248	Sr	0,215
Cs	0,268	Ba	0,221

Сондықтан, сыртқы қабаттың электрондары атомнан жұлынып кетуі мүмкін; электрондарынан айрылған атом оң зарядталады, себебі ядроның оң заряды қалған электрондардың теріс зарядынан артық. Керісінше, өзіне артық электрон қосып

алған атом теріс зарядталады. Түзілген зарядты бөлшектерді *иондар* деп атайды.

Атомның электрон жоғалтуы оның радиусын кішірейтеді, ал ал артық электрон қосып алуы үлкейтеді. Мысалы, калий атомының радиусы 0,236 нм, калий ионының K^+ радиусы 0,133 нм.

Жаттығулар

1. Менделеевтің тұжырымдаған периодтық заңының анықтамасы және оның қазіргі кездегі анықтамасын беріңіз.

2. Келесілерді біле отырып атомға қандай сипаттама беруге болады:

- а) элементтің реттік нөмірі;
- б) период нөмірі;
- в) топ нөмірі?

3. Атомдардың иондану энергиясы, электронға ынтықтық, электротерістілік, атомдық және иондық радиустардың өзгеруі периодтық қайталануын II және III-периодтың элемент атомдарының электрондық құрылысы тұрғысынан түсіндіріңіз.

4. Бериллий және көміртек атомдарының қозған күйі туралы не айтуға болады?

5. Қайсысының радиусы үлкен:

- а) Cl атомы немесе Cl^- ионы;
- ә) Na атомы немесе Na^+ ионы.

3. Химиялық байланыс

Химиялық байланыс туралы ілім химияның өзекті мәселесі. Заттағы атомдардың әрекеттесу табиғатын білмей тұрып химиялық қосылыстардың көп түрлілігін, олардың түзілу механизмін, құрамын, құрылысын және реакцияға қабілеттілігін түсіну мүмкін емес.

1916 жылы химиялық байланыстың екі түрі белгілі болды: иондық (В. Коссель, Германия) және коваленттік (Г.И. Льюис, Калифорния университеті). Коссель мен Льюистің бір-бірінен тәуелсіз тұжырымдаған теорияларының негізі мынада: оң зарядталған ядро әртүрлі энергетикалық деңгейлерде орналасқан электрондармен қоршалған, әр деңгейде электрондардың белгілі максимальдық саны ғана бола алады: 1- деңгейде 2 электрон, екіншіде -8, үшіншіде -18 және т.с.с.

Сыртқы қабықшасы инертті газдардағы сияқты толып болған қосылыстар ғана ең тұрақты болады. Иондық және коваленттік байланыстар атомдардың электрондарының осындай тұрақты конфигурациясын түзуге ұмтылуына байланысты пайда болады.

Электрондық тығыздықтың таралу сипатына байланысты заттарда химиялық байланыстың үш түрі ажыратылады: *коваленттік, иондық және металдық.*

Физикалық зерттеу әдістерін қолданып, молекуланың негізгі параметрлерін анықтайды: ядроаралық қашықтық, валенттік бұрыштар және молекуланың геометриясы.

Химиялық байланысқан атомдардың арасындағы ядроаралық қашықтық *байланыстың ұзындығы* деп аталады.

Химиялық байланысқан атомдардың ядролары арқылы өтетін ойша елестетін сызықтардың арасындағы бұрышты *валенттік* деп атайды.

Химиялық байланыстың маңызды сипаттамасы оның беріктігін анықтайтын *энергиясы*. Байланысты үзу үшін жұмсалатын энергия мөлшері оның беріктігінің өлшемі болады.

Байланыстың ұзындығы, энергиясы, валенттік бұрыштары, т.б. қасиеттері электрондық тығыздықтың таралу сипатына тәуелді.

Химиялық байланыс валенттік электрондармен түзіледі. s-, p-элементтерде сыртқы қабат орбитальдарының электрондары валенттік, d- элементтерде сыртқы қабаттың s- орбиталінің электрондары мен сыртқының алдындағы қабаттың d-орбитальдарының электрондары валенттік болады.

Атомдар жақындасқанда системаның толық энергиясы азаятын болса ғана химиялық байланыс түзіледі. Электрон ядролардың арасына түскен кезде химиялық байланыс пайда болады. Оң зарядталған ядролар мен теріс зарядталған электрондардың электростатикалық әрекеттесуі нәтижесінде химиялық байланыс түзіледі. Атомдардан молекуланың түзілуі кезінде системаның толық энергиясы азаятын күйге келеді.

3.1. Валенттік байланыс (ВБ) теориясы

Валенттік байланыс теориясы аясында коваленттік байланыстың мынадай ерекшеліктерін қарастырамыз:

қанығуы, бағытталуы және поляризациялануы.

Химиялық байланыстың ең маңызды қасиеттерінің бірі – оның *қанығуы*. Байланыстың қанығуы нәтижесінде молекулалар белгілі құрам алады.

Валенттік байланыс теориясының қағидасы бойынша молекуладағы атомдардың әрбір жұбы бір немесе бірнеше ортақ электрон жұптарымен ұстасып тұрады. ВБ теориясында химиялық байланыс екі атомның арасында орын алады, яғни ол екіорталықты және екіэлектронды.

Валенттік байланыс теориясының тұрғысынан қосылыстардың структуралық формулаларында химиялық байланыс сызықшаның көмегімен көрсетілуі негізделді.

3.1.1. Валенттілік

Химиялық элементтің валенттілігі деп оның химиялық байланыстар түзуге қабілетін айтады. ВБ әдісінде *валенттілік-тің сан мәні атом түзетін коваленттік байланыстың санына тең*. Сутек молекуласының атомдардан түзілуін келтірейік:



Элементтердің валенттік мүмкіндігі сыңар электрондар санымен анықталады. Кейбір жағдайларда сыңар электрондардың саны атомның қозуы нәтижесінде көбейеді. Қозған кезде екіэлектрондық бұлттардың бірэлектрондық бұлттарға бөлініп ыдырауы жүреді. Элементтердің жоғары валенттілігі бір энергетикалық деңгейдегі электрондардың басқа деңгейшелерге ауысып, жұпсыздануымен іске асырылады.

Төменде берилийден бастап азот атомына дейінгі аралықтағы атомдардың қозған күйі қарастырылған.

Негізгі күйі	Қозған күйі	Қосылыстары
${}_4\text{Be } 2s^2$ 	$2s^1 2p^1$ 	BeCl_2 , $\text{Be}(\text{OH})_2$
${}_5\text{B } 2s^2 2p^1$ 	$2s^1 2p^2$ 	BF_3 , BH_3
${}_6\text{C } 2s^2 2p^2$ 	$2s^1 2p^3$ 	CO_2 , CH_4 , CCl_4 , CF_4

Мысалы, көміртек атомының негізгі жағдайында екі сыңар электроны бар ($2s^2 2p^2$), $2s$ электронның біреуі $2p$ күйге көшкен кезде төрт сыңар электрон пайда болады. Нәтижесінде, көміртек атомы, мысалы, әр атомында бір сыңар электроны бар төрт фтор атомымен қосыла алады.

Азот атомында және екінші периодтың келесі барлық элементтерінде валенттік қозған күйі болмайды, себебі екі энергетикалық деңгейі толық, басқа бос орбитальдар жоқ. Азоттың үш сыңар электрондары болғандықтан үш валенттілік көрсетеді:

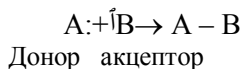
${}_7\text{N } 2s^2 2p^3$ 	$2s^2 2p^3$ 	NH_3 , N_2O_3
-------------------------------	-----------------	--

Атомдардың жаңа валенттік күйге көшуі белгілі энергия жұмсауды қажет етеді. Бірақ, ол қажет энергия жаңа байланыстар түзілген кезде бөлінетін энергиямен компенсирленеді.

3.1.2. Коваленттік байланыс түзілуінің донорлы-акцепторлық механизмі

Екі орталықты екіэлектрондық байланыстың түзілуінің басқа механизмі болуы мүмкін. Мұндай механизм жұп электроны бар бөлшектің бос орбиталы бар бөлшекпен әрекеттескенде іске асады.

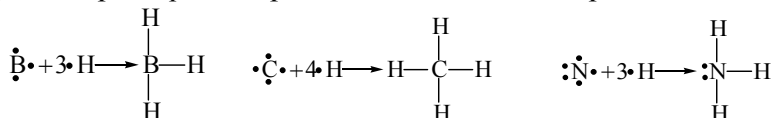
Жұпталған электрон беретін бөлшек *A донор*, ал электрон жұбын қабылдайтын бос орбиталы бар *B акцептор* деп аталады.



Бір атомның екіэлектрондық бұлтымен және екіншісінің бос орбиталы әрекеттесуінен коваленттік байланыс түзілу механизмін *донорлы-акцепторлық* деп атайды.

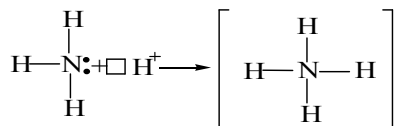
3.1.3. Элементтердің валенттік мүмкіндіктері

Жоғарыда келтірілген коваленттік байланыс түзілуінің екі механизмін ескере отырып, бор, көміртек, азот атомдарының валенттік мүмкіндіктерін қарастырайық. Қозған күйлерінде бор мен көміртек, жоғарыда көрсетілгендей жаңа электрондық конфигурация алады. Сыңар электрондарының санына сәйкес B, C, N мысалы, сутекпен үш, төрт және үш коваленттік байланыс түзе алады:



Бор атомында бос орбиталь болғандықтан BH_3 молекуласында электрон жетіспейді. H_3N молекуласында азот атомында бөлінбеген жұп электрон бар. Олай болса, BH_3 - акцептор, H_3N - электрон жұбының доноры. Сондықтан олардың орталық атомдары донорлы-акцепторлық механизммен төртінші коваленттік байланыс түзеді.

Электрон жұбының ең қарапайым акцепторы – протон H^+ . Оның H_3N молекуласына қосылуы нәтижесінде NH_4^+ комплекстік ион түзіледі:

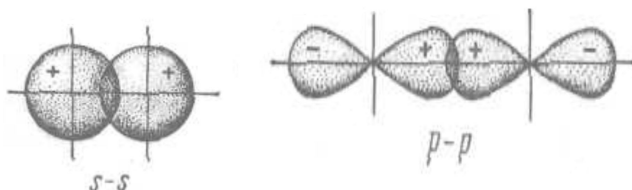


Қарастырылған мысалдар атомның коваленттік байланыс түзуі бірэлектрондық болып қана қоймай, сонымен қатар екіэлектрондық бұлтпен немесе бос орбитальдардың қатысуымен де мүмкін екенін көрсетеді.

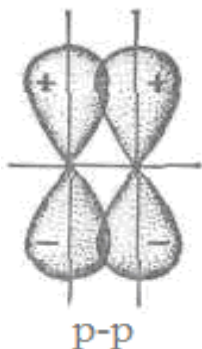
3.2. Коваленттік байланыстың бағытталуы

Электрондық бұлттар әртүрлі пішінді болғандықтан олардың өзара бүркесуі де әртүрлі әдістермен іске асады. Бүркесу әдісіне және түзілетін бұлттың симметриясына байланысты σ - (сигма), π - (пи) байланыстарын ажыратады.

Сигма-байланыстар атомдарды қосатын сызық бойымен бұлттар бүркескенде түзіледі. *Пи-байланыстар* атомдарды қосатын сызықтың екі жағында бұлттар бүркескенде түзіледі (5-, 6- суреттер). Электрондық бұлттар (s -бұлтынан басқа) кеңістікте бағытталғандықтан, олардың қатысуымен түзілген химиялық байланыстар да кеңістікте бағытталған. Мысалы, гантель сияқты p -орбитальдар атомда өзара перпендикуляр орналасқан. Ендеше, атомның p -электрондары арқылы түзілген байланыстардың арасындағы бұрыш 90° болады. Сондықтан π – байланыстардың кеңістікте орналасуы молекулалардың конфигурациясын анықтайды.



5-сурет. σ -байланыстар түзілгендегі орбитальдардың бүркесу схемасы;
орбитальдары бір-біріне қарай бағытталған



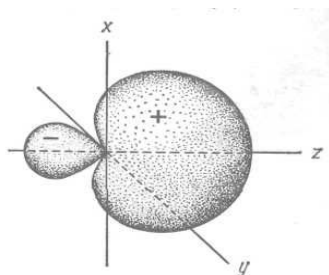
6-сурет. π – байланыс түзілуі;
орбитальдары параллель және
бүйірлік бүркесу орын алады

3.2.1. Гибридтелу теориясы

Әдетте химиялық байланыстар атомның әртүрлі энергетикалық күйіндегі электрондары қатысуымен түзіледі. Мысалы, жоғарыда көрсетілгендей, козған күйлерінде берилий ($2s^1 2p^1$), бор ($2s^1 2p^2$), көміртек ($2s^1 2p^3$) атомдарында байланыстар түзуге s - және p -электрондары бір мезгілде қатысады. Бұл электрон бұлттарының пішіні әртүрлі болуына қарамастан олардың түзген байланыстары симметриялы және тең бағалы. BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 молекулаларында сәйкес валенттік бұрыштары Cl-Be-Cl (Be , B , C) 180° , 120° және $109^\circ, 28'$.

Бастапқы күйлері тең бағалы емес электрондар қалайша тең бағалы химиялық байланыстар түзеді? Бұл сұраққа *валенттік орбитальдардың гибридтелуі* туралы түсінік жауап береді. Бұл түсінікке сәйкес химиялық байланыстар «таза» электрондар емес, «араласқан» яғни *гибридтелген орбитальдардың* электрондарымен түзіледі. Гибридтелген орбитальдар – атомдық орбитальдардың араласуының нәтижесі. Басқаша айтқанда, гибридтелуде электрондық бұлттардың орбитальдарының бастапқы пішіні мен энергиясы өзгеріп, *бірдей пішінді және бірдей энергиялы* жаңа орбитальдар түзіледі.

Суретте s - және p -орбитальдардың комбинациясынан пайда болған гибридтік орбиталь көрсетілген (7-сурет).



7-сурет. sp -гибридтік орбитальдың пішіні

Электрон тығыздығы ядроның бір жағына қарай көбірек шоғырланған. Сондықтан гибридік орбитальдың электроны қатысуымен түзілген химиялық байланыс жеке s - және p -орбитальдарының электрондары түзген химиялық байланыстан берігірек болады.

Бір s - және бір p -орбитальдың комбинациясынан 180° бұрышпен симметриялы орналасқан екі sp -гибридтік (sp – «эс пэ» деп оқылады) орбиталы туындайды (9-сурет, $(s+p)$ орбитальдар).

Мысалы, BeCl_2 молекуласының түзілуі қозған күйдегі бериллий атомы екі хлор атомымен қосылғанда орын алады:



Бериллий байланыс түзуге бір $2s$ және бір $2p$ -орбитальдарын пайдаланады. Бұл орбитальдар байланыс түзбестен бұрын араласып, екі sp -гибридтік орбитальдарына айналады. sp -гибридтік орбитальдар бір түзудің бойына орналасқан, араларындағы бұрыш 180° . BeCl_2 молекуласы бериллий атомының гибридік орбитальдары хлор атомдарының $2p$ -орбитальдарымен жұптасқанда түзіледі, орбитальдардың sp -гибридтелуі орын алғандықтан, молекула түзу сызықты пішінді.

Бериллий тобына кіретін элементтер Mg , Ca және т.б. атомдарының сыртқы қабатының құрылысы бериллийдікіне ұқсас (ns^2np^0) болғандықтан газ күйіндегі MgCl_2 , CaCl_2 және т.б. молекулалардың пішіні BeCl_2 молекуласы сияқты түзу сызықты болады.

Үш орбитальдың комбинациясы – бір s - және екі p -типінiң араласуы 120° бұрышпен орналасқан үш sp^2 -гибридтік (sp^2 – «эс пэ

екі») орбитальдарын түзеді (9-сурет, $(s+p+p)$ орбитальдар). Осы орбитальдардың электрондары қатысуымен түзілген байланыстар да осындай бұрышпен орналасады. Мысалы ретінде BCl_3 молекуласының түзілу схемасын қарастырайық. Бор атомы қозған күйде байланыс түзуге бір $2s$ және екі $2p$ - орбитальдарын пайдаланады. Нәтижесінде түзілетін үш sp^2 - гибридтік орбитальдар бір жазықтықта орналасқанда бірімен-бірі 120° бұрыш жасайды. Хлор атомы байланыс түзуге сыңар бір электронын ($3p$ -орбиталын) жұмсайды (хлор атомының электрондық конфигурациясын еске түсіріңіз). BCl_3 молекуласы бор атомының sp^2 - гибридтік орбитальдары хлор атомының $3p$ -орбитальдарымен бүркескенде түзіледі. Орталық бор атомының орбитальдары sp^2 - гибридтелгендіктен BCl_3 молекуласы үшбұрышты пішінді болады, төрт атомның төртеуі де бір жазықтықта орналасқан, валенттік бұрыш 120° .

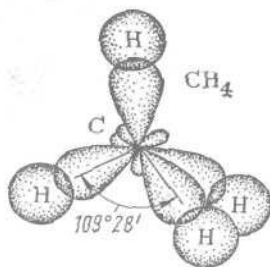
Бор тобына кіретін алюминий, галлий және т.б. элементтердің атомдарының валенттік сыртқы қабаттарының құрылысы (ns^2np^1) борға ұқсас болғандықтан, газ күйіндегі AlCl_3 , GaCl_3 және т.б. молекулалардың пішіні BCl_3 молекуласы сияқты үшбұрышты болады.

Төрт орбитальдың – бір s - және үш p -орбитальдың комбинациясынан кеңістікте $109^\circ, 28'$ бұрышпен тетраэдрдің төрт төбесіне симметриялы бағытталған төрт sp^3 -гибридтік (9-сурет, $(s+p+p+p)$ - орбитальдар) орбитальдары туындайды.

Көміртектің атомында төрт жұптаспаған электронға сәйкес ($2s^1 2p^3$) төрт sp^3 - гибридтік орбитальдар түзіледі, яғни көміртектің атомының $2s$ және $2p$ -орбитальдары байланыс түзуге таза күйінде қатыспайды, байланыс түзбестен бұрын олар өзара «араласып», пішіндері және энергиялары бірдей төрт гибридтік орбитальдарға айналады. Гибридтенуге бір s - және үш p -орбитальдары қатысатындықтан, түзілген орбитальдар sp^3 - гибридті (sp^3 – «эс пэ үш») орбитальдар деп аталады. Гибридтелу теориясына сәйкес көміртектің көпшілік органикалық қосылыстарында көміртектің атомы орбитальдық электрондарының есебінен химиялық байланыстар түзеді.

Мұндай гибридтелген орбитальдарда электрон тығыздығы төрт бағытта тетраэдрдің төбелеріне қарай бірдей таралған, араларындағы бұрыш 109° , белгілі бағыттарында, таза s - және

p – бұлттарымен салыстырғанда, көбірек дәрежеде шоғырланған. Сондықтан, sp^3 – гибридтелген орбиталь басқа атомдардың орбитальдарымен күштірек бүркесуге және берігірек байланыстар түзуге қабілетті. Бұл CH_4 метан молекуласының сутек атомдарының тетраэдрдің төбелерінде орналасуын қамтамасыз етеді және төрт байланысы тең бағалы (8-сурет).



8-сурет. Метан молекуласындағы орбитальдардың бүркесуі

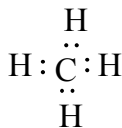
Байланыстардың тетраэдрлік орналасуы және тетраэдр пішіні төрт валентті көміртектің көпшілік қосылыстарына тән, мысалы, CCl_4 .

Көміртек тобына кіретін Si, Ge, Sn, Pb атомдарының валенттік қабаттарының құрылысы көміртек атомындағы сияқты: ns^2np^2 . Олар сутекті қосылыстарында сутекпен sp^3 – гибридті орбитальдары арқылы байланысады. Сондықтан, SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 молекулаларының пішіні метан молекуласындағы сияқты тетраэдр тәрізді.

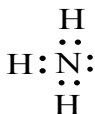
Жоғарыда қарастырған мысалдардан мынадай жалпы қорытынды туындайды: орталық атомның валенттік орбитальдарының гибридтелу сипаты және олардың кеңістікте орналасуы молекулалардың кеңістік конфигурациясын анықтайды.

H_2O , аммиак NH_3 молекулаларының құрылысын метан молекуласымен салыстырайық. Су молекуласындағы оттектің $2s^22p^4$ екі сыңар электроны бар, сондықтан оттектің екі валентті болатыны белгілі. Су молекуласы түзілу үшін сутектің s электрондарымен оттектің «таза» p электрондары бүркесетін болса, О-Н байланыстарының арасындағы бұрыш 90° болар еді. Бірақ, рентгеноструктуралық зерттеулер ол бұрыштың $104,3^\circ$

болатынын дәлелдеді, яғни ол метан молекуласындағыдай тетраэдрлік бұрышқа $109,5^\circ$ жақынырақ.



I

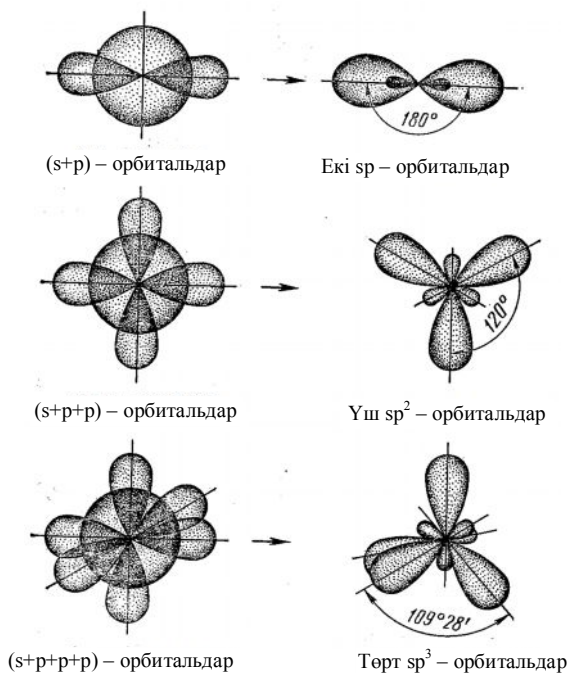


II

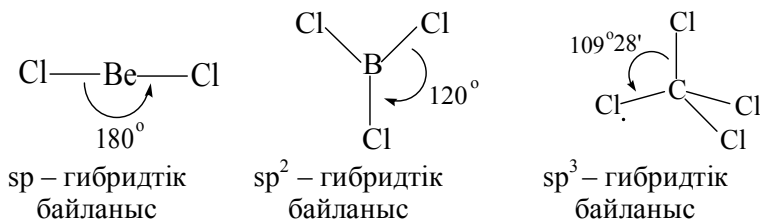


III

Бұл сутектің s электрондарымен оттегі атомының sp^3 -гибридтелген орбитальдары бүркесетінін білдіреді. О-Н байланыстарының арасындағы бұрыштың тетраэдрліктен аздап ауытқуын түсіну үшін су молекуласындағы оттегі атомын қоршап тұрған электрондық бұлттардың тең бағалы еместігін ескерсек жеткілікті.



9-сурет. Валенттік орбитальдардың гибридтелуі



Шындығында да, метан молекуласында (I) көміртек атомының гибридті орбитальдарындағы барлық сегіз электрондар C-H ковалентті байланыстарын түзуге қатысады. Бұл көміртек атомының ядросына қатысты электрон бұлттарының симметриялық таралуын қамтамасыз етеді. Ал, су молекуласында (III) оттегі атомының sp^3 – гибридтелген орбитальдарындағы сегіз электронның төртеуі ғана O-H байланыстарын түзуге қатысады, қалған электронның екі жұбы бөлінбей оттегі атомында қалады. Нәтижесінде, оттегі атомын қоршап тұрған электрондардың мұндай асимметриялық таралуы O-H байланыстарының арасындағы бұрыштың тетраэдрлік бұрыштан ($109,5^\circ$) ауытқуын тудырады.

Аммиак молекуласы (II) түзілгенде де орталық азот атомы орбитальдарының sp^3 – гибридтелуі орын алады. Сондықтан HNH валенттік бұрыш $107,8^\circ$, тетраэдрлік бұрышқа өте жақын. Бұрыштың $109,5^\circ$ мәнінен ауытқуы, су молекуласындағыдай, азот атомының ядросы айналасында электрондық бұлттардың асимметриялық таралуымен түсіндіріледі: төрт электрон жұбының үшеуі N-H байланыстарын түзуге қатысады, ал бір жұбы бөлінбей азот атомында қалады.

Су және аммиак молекуласындағы валенттік бұрыштардың мәні тетраэдрліктен ауытқуы бөлінбей қалған электронның жұбы арасындағы тебісулер байланыстырушы электрон бұлттарының арасындағы тебісулерден күштірек болуымен түсіндіріледі.

3.3. Полярлы және полярлы емес молекулалар

Электрондық тығыздығының таралу сипатына байланысты молекула полярлы емес немесе полярлы болуы мүмкін. Полярлы емес молекулаларда оң және теріс зарядтардың ауырлық орталықтары бірдей болады. Полярлы молекулалар –

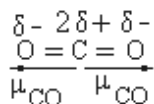
дипольдар, яғни олар шамасы жағынан бірдей, бірақ таңбасы жағынан қарама қарсы зарядтары (+q, -q) *l* қашықтықта орналасқан системалар. Оң және теріс зарядтардың ауырлық орталықтарының арасындағы қашықтық *диполь ұзындығы* деп аталады. Байланыстың полярлығы сияқты, молекуланың да полярлығы оның диполінің электрлік моментінің мәнімен μ бағаланады, ал μ дипольдің ұзындығы *l* мен электр зарядының көбейтіндісіне тең:

$$\mu = l \cdot q \quad (15)$$

Диполь ұзындығы атом диаметрінің мәнімен шамалас, яғни 10^{-10} м, ал электрон заряды $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, сондықтан дипольдің электрлік моменті 10^{-29} Кл·м мәніне тең. Дипольдің электрлік моментін *дебай* арқылы да анықтайды:

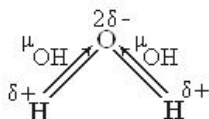
$$1D = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ Кл·м}$$

Молекуланың электрлік моменті – молекуладағы барлық байланыстар мен байланысқа қатыспайтын электрон жұптарының моменттерінің векторлық қосындысы. Қосындының нәтижесі молекуланың структурасына тәуелді. Мысалы, CO_2 молекуласының құрылысы симметриялы сызықты:



$\text{C}=\text{O}$ байланыстары күшті полярлық сипатта болғанмен, олардың диполінің электрлік моменттерінің өзара компенсациялану салдарынан CO_2 молекуласы полярлы емес ($\mu=0$). Осындай себептермен жоғары симметриялы тетраэдрлік CH_4 , CF_4 және т.с.с. молекулалар полярлы емес.

Бірақ, судың H_2O бұрышты молекуласында О-Н полярлы байланыстары $104,3^\circ$ бұрышпен орналасқан. Сондықтан, олардың моменттері өзара компенсирленбейді де, молекула полярлы болып шығады ($\mu=0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

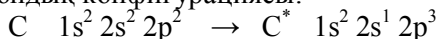


Қорытындылап айтқанда, дипольдің электрлік моменті жоқ болуы молекуланың жоғары симметриялығын, ал дипольдің электрлік моменті бар болуы молекула структурасының симметриялық еместігін көрсетеді.

3.4. Байланыстың еселілігі

Осы кезге дейін бір байланысты молекулаларды қарастырдық, яғни олар σ - байланыстары бар молекулалар. Бірақ, байланыс еселілігі бірден көбірек қосылыстар кең тараған. Кейбір қосылыстарында (көміртек диоксиді $O=C=O$, этилен $H_2C=CH_2$, т.б.) көміртек қос байланыс түзеді. Қос байланысты әдеттегі екі қарапайым байланыс деп қарауға болмайды.

Көміртек атомының қалыпты жағдайдағы және қозған күйдегі электрондық конфигурациясы:



Этилен молекуласында көміртектің әр атомы sp^2 -гибридтік байланыстар түзу үшін бір $2s$ - және $2p$ үш орбитальдардың екеуін пайдаланады.

Байланыс сызығы бойында бүркесу арқылы түзілген байланыс σ - (*сигма*) байланыс деп аталатынын (кез келген жай байланыс) еске түсірейік. Көміртектің көршілес атомдарының sp^2 -гибридтік орбитальдарының бүркесуі σ - байланыс түзілуіне әкеледі.

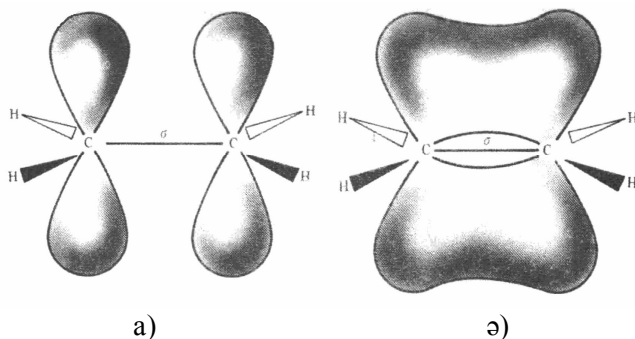
Этилен молекуласындағы әр көміртек атомында гибридтелмеген бір $2p$ - орбиталы көміртек атомының екі sp^2 -гибридтік орбитальдарының бүркесуімен түзілген жазықтыққа перпендикуляр орналасады (10- сурет, а).

Көршілес көміртек атомдарының p -орбитальдары өте жақын орналасқандықтан, оңай бүркеседі. Орбитальдардың мұндай бүркесуі (10- суретте, ә) көрсетілген (бүйірлік бүркесу).

sp^2 -гибридтік байланыстар жатқан жазықтықтың астында және үстінде p - орбитальдардың бүйірлік бүркесуі нәтижесінде түзілген байланысты π - (*пи*) байланыс деп атайды. π - байланыстың беріктігі σ - байланыспен салыстырғанда азырақ болады, себебі π - байланыста бүркесу әлсіздеу (6- сурет).

Егер көміртек атомы тек қана екі атоммен байланысқан болса, мысалы ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$ немесе көміртек диоксиді $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ молекулаларындағыдай, онда σ -байланыстар түзу үшін көміртек sp - гибридтік орбитальдарын пайдаланады.

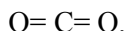
Ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$ молекуласында σ – байланыстар екі көміртек атомының sp - гибридтік орбитальдарының бүркесуі және әр көміртек атомының sp - гибридтік орбиталының сутек атомының $1s$ – орбиталымен бүркесулері нәтижесінде түзіледі.



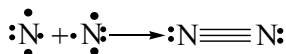
10-сурет. а) көміртек атомында гибридтелмеген p – орбитальдар;
ә) параллель p – орбиталдарының арасындағы бүйірлік бүркесу

Екі π - байланыс әр көміртек атомында гибридтелмей қалған екі p - орбитальдарының бүркесулері нәтижесінде түзіледі.

CO_2 молекуласында σ - байланыстар көміртектің sp - гибридтік орбитальдарымен түзіледі. Бұл орбитальдар бір түзудің бойында жатқандықтан, CO_2 молекуласы түзу сызықты пішінді болады. p - орбитальдарының бүйірлік бүркесулері әр оттек және көміртек атомдарының арасында бір-бірден екі π - байланыс түзілуіне әкеледі. CO_2 сызықтық молекуласында оттектің әр атомы көміртек атомымен бір σ -, бір π - байланыспен біріккен:



Байланыс еселілігінің көбею себебі σ - байланысқа π - байланыстың қабаттасып келуі. Мысалы, азот молекуласындағы N_2 үш еселі байланыстың біреуі σ - типті, басқа екеуі - π - типті:



Байланыс еселілігі артуы атомаралық байланыстың берігірек болуын және ядроаралық қашықтықтың (байланыс ұзындығы) азаюын қамтамасыз етеді.

π - байланыстың түзілуі екінші периодтың элементтеріне тән: көміртек, азот, оттегі. Ауырлау атомдарда берік π - байланыстар түзілмейді. Атомның көлемі үлкейген сайын мұндай байланыстар әлсірей береді және бүркесу аймақтары атомдардың орталығын қосатын сызықтан қашықтайды.

3.5. Электртерістілік және байланыстың полярлығы

Электртерістілік – молекуладағы атомның сол қосылыстағы басқа атомдармен салыстырғанда электрондарды өзіне тарту қабілеті. Мысалы, фтор атомының сутекпен салыстырғанда электртерістілігі күшті. Электртерістілікті өлшеу мүмкін емес және оның белгілі физикалық шама сияқты өлшем бірлігі жоқ. Сондықтан электртерістіліктің (ЭТ) салыстырмалы шкаласын 1932 жылы американ ғалымы Л. Полинг ұсынды, ол шартты түрде қабылданған ұғым. Ол ең электртеріс элемент фтор үшін электртерістілік мәнін 4,00 деп қабылдады (7-кесте). Атомның электртерістілік қабілеті иондану энергиясы мен I электронға ынтықтығына F тәуелді екені сөзсіз. Малликен берген анықтамаға сәйкес:

$$\text{ЭТ} = (I + F) / 2 \quad (15)$$

ЭТ мәндері периодтарда өседі, топшаларда азаяды (не себептен)?

Атомдардың электртерістігі бірдей болмайтындықтан әртүрлі атомдардың арасындағы байланыс әрқашан полярлы. Мысалы, хлорлы сутек HCl молекуласында байланыстырушы электрон бұлты электртерістігі көбірек хлор атомына қарай ығысқан:



Соның салдарынан сутек ядросының заряды компенсирленбейді, ал хлор атомында электрон тығыздығы ядросының

зарядына қарағанда артығырақ. Басқаша айтқанда, HCl молекуласында сутек атомы оң полярленген, хлор атомы – теріс; сутек атомында оң заряд, хлор атомында теріс заряд пайда болады. Бұл үлестік заряд δ , оны *эффективті* деп атайды, оны тәжірибе жүзінде анықтауға болады. HCl молекуласындағы сутек атомының эффективті заряды $\delta_{\text{H}^+} = 0,18+$ (электронға кедейленген), хлор атомында $\delta_{\text{Cl}^-} = 0,18-$ (электронға байыған) электронның абсолютті зарядын көрсетеді. Ендеше, HCl молекуласында байланыс 18% иондық сипатта деп айтуға болады, яғни полярлы. Сонымен электрондық тығыздық бірқалыпты таралмаса, химиялық байланыс полярлы болады.

8-кесте

Элементтердің электртерістілігі (Полинг шкаласы)

Элемент	Электртерістілік
Сутек	2,1
Литий	1,0
Бор	2,0
Көміртек	2,5
Азот	3,0
Оттегі	3,5
Фтор	4,0
Кремний	1,8
Фосфор	2,1
Күкірт	2,5
Хлор	3,0
Бром	2,8
Йод	2,5

Молекуладағы зарядтардың бөліну дәрежесін байланыстың дипольдік моментін өлшеу арқылы анықтайды.

Байланыстырушы электрон бұлтының ығысу дәрежесі (поляризациясы) бойынша байланыс *полярлы емес, полярлы және иондық* болып ажыратылады. Полярлы коваленттік байланысы бар қосылыстармен салыстырғанда иондық және полярлы емес ковалентті байланыстары бар қосылыстар сирек кездеседі.

3.6. Байланыстың полярленуі

Молекулалардың реакцияға түсу қабілетін сипаттау үшін электрондық тығыздықтың бастапқы таралу күйін білумен қатар олардың полярлену өзгерісінің мүмкіндіктерін де білу қажет. Полярлену-молекулаға сыртқы электр өрісінің әсері нәтижесінде молекуланың поляризациялану қабілеті. Электр өрісі әр атоммен немесе молекуламен байланысты болғандықтан реакция кезінде молекулаға басқа молекула (партнер) әсер еткенде қосылыс поляризацияланады. Нәтижесінде байланыс толық үзілуі мүмкін; байланыстырушы электрон жұбы атомдардың біреуіне көшетін болса, оң және теріс иондар түзіледі және әртүрлі иондар түзілетін болса *гетеролиттік үзілу* деп аталады. Молекула атомға немесе радикалға ыдырайтын болса – *гомолиттік үзілу*. Үзілу механизміне байланысты *диссоциациялану* және *ионизациялану* процестері деп ажыратылады. Мысалы, HCl термиялық ыдырағанда атомдарға (диссоциациялану), ерігіндіде иондарға (ионизациялану) ыдырайды.

3.7. Байланыстардың валенттік емес типтері.

Иондық және металдық байланыс

Кристалдық тордың құраушы структуралық бөлшектерінің табиғатына сәйкес кристалдық тор иондық, атомдық (коваленттік немесе металдық) және молекулярлық болып жіктеледі.

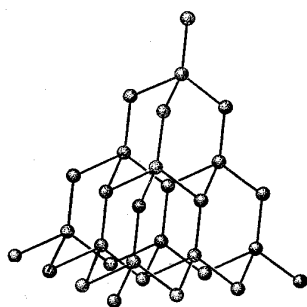
Иондық тордың түйіндерінде таңбасы жағынан қарама-қарсы иондар кезектесіп орналасқан (13-сурет). Олар бір-бірімен электростатикалық тартылу күштерімен байланысқан.

Атомдық торларда атомдар өзара коваленттік немесе металдық байланыс арқылы байланысқан. Атомдық - коваленттік торлы заттың мысалы ретінде – алмазды келтіруге болады. Бос күйінде көміртек алмаз және графит түрінде белгілі (көміртектің аллотропиялық түр өзгерістері).

Алмаздағы көміртек атомы sp^3 – гибридтік күйде болады және бір-бірімен коваленттік байланыстармен байланысқан үшөлшемді тетраэдрлік тор түзеді. Әрбір көміртек атомы көршілес төрт көміртек атомдарымен төрт (sp^3 – гибридтік орбитальдарының есебінен) коваленттік байланыс түзеді. Нәтижесінде орасан берік

гигант өлшемді макромолекулалық структура пайда болады. Жай заттардың ішінде алмаз көміртек атомдарының өте тығыз орналасқаны себепті бір көлем бірлігінде атомдардың максимальдық санына ие және тетраэдрлік байланыстың беріктігінен ең қатты зат болып саналады. Алмаз 3500°C температураға дейін қатты зат болып қалады; осы температурада балқымай тұрып буга айналады. Бұл қасиеті өндірісте кеңінен қолданылады. Ұшы алмаздан жасалған инструменттер әртүрлі материалдарды кесу, таулы жыныстарда скважиналарды бұрғылау үшін және т.б. мақсаттарда техникада маңызды қолданыстар табады. Ерекше жылтыр қасиетіне байланысты алмаз бағалы тастардың ең қымбаттысына жатады.

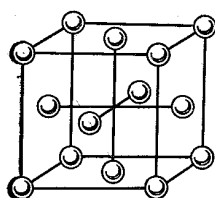
Алмаздың структурасы 11-суретте көрсетілген.



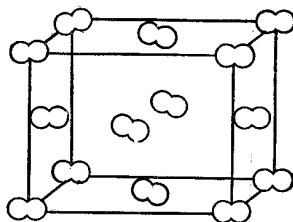
11-сурет. Алмаз структурасы

Металдар мен олардың құймалары атомдық - металдық кристалдар түзеді (14-сурет). Металдық торлардың түйіндерінде металл атомдары орналасады және атомдардың арасында осы атомдарға ортақ электрондар еркін қозғалыста болады. Молекулалық кристалдық тордың түйіндері молекулалардан тұрады. Мысалы, иодтың кристалдық торының түйіндерінде иод молекулалары I_2 орналасқан (9-сурет). Олар өзара

молекулааралық күштер арқылы байланысқан. Металдық және иондық байланыстар келесі тарауларда толығырақ қарастырылады.



а)



б)

12-сурет. а) аргонның кристалдық торы; б) иодтың кристалдық торы

3.7.1. Иондық байланыс

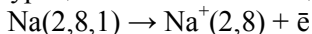
Элементтердің қарапайым иондар түзу қабілеті олардың атомдарының электрондық структурасымен тығыз байланысты. Бұл қабілет иондану энергиясының шамасы мен атомдардың электрондарға ынтықтығымен бағаланады. Иондану энергиясы азырақ элементтердің – сілтілік және жер- сілтілік металдарының катиондары оңайырақ түзілетіндігі түсінікті.

VII-топтың *p*-элементтері электронға жоғары ынтықтық көрсететіндіктен, олар қарапайым аниондарды оңай түзеді. Атомдардың электрондық конфигурациясын қарастырғанда ns^2np^6 конфигурациясы неонға, аргонға, криптонға және ксенонға сәйкес келетіні анықталды. Бұл газдар асыл текті немесе *инертті газдар* деп аталады. Бұл газдар ашылғаннан кейін көп жылдар бойы олардың химиялық реакцияларға қатысатын қабілеті жоқ деп есептелді. Инертті газдардың химиялық тұрақтылығын олардың электрондарының саны 8 болатын толық сыртқы қабықшасымен байланыстырды.

Периодтық системадағы элементтер тізбегін, неонды қоса отырып қарастырайық (жақшаның ішінде әртүрлі энергетикалық деңгейдегі электрондардың саны көрсетілген):

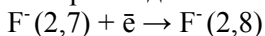
O	F	Ne	Na	Mg	Al
(2,6)	(2,7)	(2,8)	(2,8,1)	(2,8,2)	(2,8,3)

Натрий атомы бір электрон беру арқылы неонның тұрақты электрондық конфигурациясына ие бола алады:



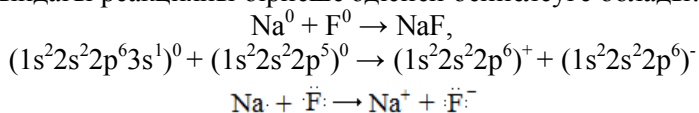
11 протон (протондардың саны натрий атомындағыдай) және 10 электроны бар түзілген бөлшек оң зарядталады, бұл – натрий ионы (катион).

Фтордың неонға қарағанда бір электроны кем. Егер фтор бір электрон қосып алса (мысалы, натрий атомынан), онда оның сыртқы қабықшасы 8 электронға дейін толығады:

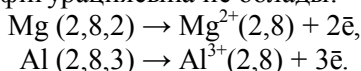


Түзілген бөлшекте 9 протон және 10 электрон болғандықтан, фторид-ион теріс зарядталады (анион).

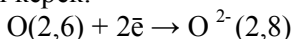
Оң зарядталған натрий ионы мен теріс зарядталған фтор ионының арасында электростатикалық тартылыс күші пайда болады. Тартылыс нәтижесінде химиялық байланыс түзіледі. Мұндай химиялық байланыстың типін *иондық немесе электроваленттік* деп атайды. Натрий атомы мен фтор атомы арасындағы реакцияны бірнеше әдіспен бейнелеуге болады:



Магний мен алюминий екі және үш электрон жоғалтқанда ғана неонның конфигурациясына ие болады:



Оттек октетті (латын сөзі «octo» - сегіз) аяқтау үшін, екі электрон қосып алуы керек:



Осындай катиондар мен аниондардың қосылуы нәтижесінде түзілген қосылыстардың электр заряды болмайды. Оларды иондық қосылыстар деп атайды. Алюминий оксидіндегі $2\text{Al}^{3+} : 3\text{O}^{2-}$ иондар қатынасы Al_2O_3 формуласын береді.

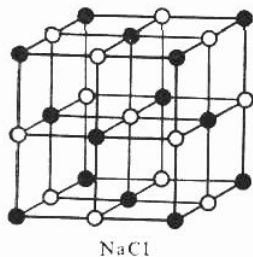
Әрбір ион қарама-қарсы иондарды кез келген бағытта тартады, яғни иондық байланыстың коваленттіктен айырмашылығы – *бағытталмағандығында және қанықпағандығында*. Сондықтан, әрбір ионның қарсы заряды бар ионның максимальдық санымен қоршалуы энергетикалық тиімді. Бірақ, біраттас иондардың өзара тебісуі салдарынан системаның тұрақтылығы иондардың белгілі өзара координациясының нәтижесінде іске асады. Бұл координациялық сан иондардың өлшемінің қатынасымен анықталады:

Иондардың радиустарының 0,41-0,73 қатынасында иондардың октаэдрлік, 0,73-1,37 қатынасында- кубтық координациясы, т.с.с. болады.

Мысалы, радиустарының қатынасының мәні 0,54 болатын Na^+ ($r = 0,098$ нм) және Cl^- ($r=0,181$ нм) әрекеттескенде октаэдрлік координация орын алады (13-сурет). Мұндай иондардың өзара

координациясы натрий хлоридінің қарапайым куб кристалдық торы түзілгенде іске асады.

Қорытып айтқанда, кәдімгі жағдайда иондық қосылыстар-кристалдық заттар. Сондықтан, иондық қосылыстар үшін NaCl типті екіиондық қарапайым молекула түсінігі мәнін жоғалтады. Әр кристалл иондардың өте көп сандарынан құралады: Na_nCl_n .

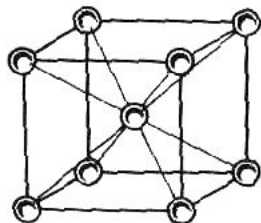


13-сурет. Na^+ және Cl^- иондарының өзара координациясы және NaCl кристалдарының структурасы

3.7.2. Металдық байланыс

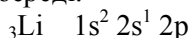
Металдардың басқа заттардан айырмашылығы олардың жоғары электрлік және жылу өткізгіштігінде, атомдарының жоғары координациялық санымен ерекшелінетін кристалдық зат болуында. Осы ерекшеліктері бойынша электрондарының белгілі бөлігі металл кесегінде еркін қозғалатынын, атомдары өзара екі электрондық байланыспен беркімегенін анық айтуға болады. Металдардағы химиялық байланыстың ерекшелігін литийдің мысалында келтірейік.

Литий кубтық көлемді-орталық торға кристалданады және кристалдағы әр атомның ең жақын сегіз көршісі болады (14-сурет).



14-сурет. Литий кристалындағы атомдардың орналасуы

Литий кристалында көрші атомдардың орбитальдары бүркеседі. Әр атом байланысқа төрт валенттік орбиталь және бір ғана валенттік электрон береді:



Демек, металл кристалында электрондар саны орбитальдар санынан айтарлықтай азырақ. Сондықтан, электрондар бір орбитальдан екіншісіне оңай көше алады. Нәтижесінде, электрондар металл кристалындағы барлық атомдар арасындағы байланысқа қатысады. Металдардағы атомда валенттік электрондары әлсіз байланысқан (иондану энергиясының шамасы аз), яғни олар кристалда оңай орын ауыстырады. Бұл металдың электр өткізгіштігін қамтамасыз етеді.

Қорытып айтқанда, ковалентті және иондық байланыстардан өзгешелігі – металдарда электрондардың аз саны атом ядроларының көп санын бір уақытта байланыстырады, ал электрондар металда оңай орын ауыстырып, қозғалыста болады.

3.8. Молекулалық орбитальдар

Химиялық байланыстардың түзілуі туралы түсінік кванттық химияның дамуы нәтижесінде өзгерді. Қарастырылған классикалық теория химиялық байланыстың (коваленттік байланыс) түзілуін атомдар электрондарының әрекеттесуімен түсіндірді, нәтижесінде системаның энергиясы төмендеп, атомдар бірге ұсталынып тұрады. Айтарлықтай күрделі математикалық теңдеуді (Шредингер теңдеуі) қолдана отырып, система энергиясының төмендеуін электрондардың әрекеттесуі кезінде дәлелдеуге болады. Ол үшін жеңілдететін екі жорамал бар:

1) молекулалар мен оқшауланған атомдарда электрондар *молекулалық орбитальдар* (МО) деп аталатын орбитальдарда орналасады. Бұл молекулалық орбитальдар электронның атомдық орбитальдарына ұқсас, тек бір уақытта бірнеше атомдарға тиесілі болады. Атомдық орбиталь (АО) атом ядросының күштік өрісінде электронның болуын, ал молекулалық орбиталь (МО) екі немесе одан да көп ядролардың күштік өрісінде электронның болуын

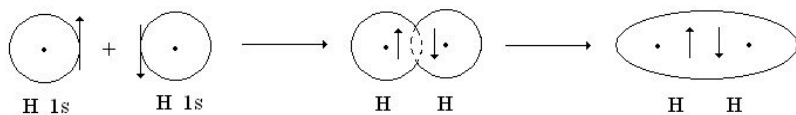
сипаттайтынын еске түсірейік. Қабылданған жорамалда коваленттік байланыс түзетін әрбір электрондар жұбы, негізінен екі ядро маңында шоғырланған;

2) бұл локальданған орбитальдар пішіні және олардың бір-біріне қатысты орналасуы – атомдардың молекуласын құрайтын атомдық орбитальдың пішіні мен орналасуына қарапайым тәуелділікпен байланысқан.

Бұл атомның сыртқы немесе валенттік электрондарына қатысты қолданылған әдіс *әрбір атомдық орбитальдың басқа атомдық орбитальмен бүркесуінен молекулалық орбиталь* құруға мүмкіндік береді. Осылайша, екі атомның әрқайсысынан бір орбитальдан алынған екі атомдық орбитальдың бүркесуі екі молекулалық орбиталь береді; алты атомнан – алты атомдық орбитальдар бүркесуі алты МО береді, т.с.с.

Молекулалық орбитальдарды толтыру кезде, атомдық орбитальдарды толтыру кездегі ережелер сақталады.

Сутек молекуласының құрылысын қарастырайық. Сутек атомында 1s- орбитальға орналасқан бір электрон бар екенін білеміз. Спиндері қарама-қарсы электрондары бар сутектің екі атомы бір-біріне жақындағанда, олардың атомдық орбитальдары екі протонды қоса отырып, молекулалық орбиталь түзіп, бүркеседі (15-сурет).

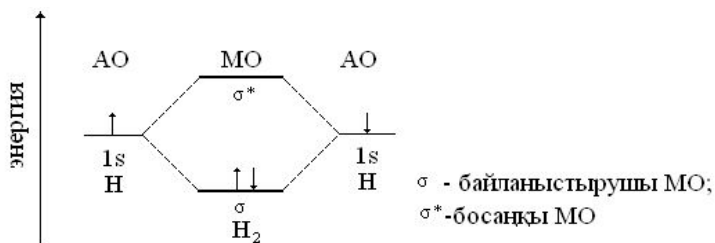


15-сурет. Сутек молекуласында коваленттік байланыстың түзілуі

Осындай молекулалық орбиталь жеке атомдарға емес, барлық молекуланың үлесіне тиеді және оны *байланыстырушы* деп атайды, өйткені оның энергиясы оны түзген атомдық орбитальдар энергиясынан төмен.

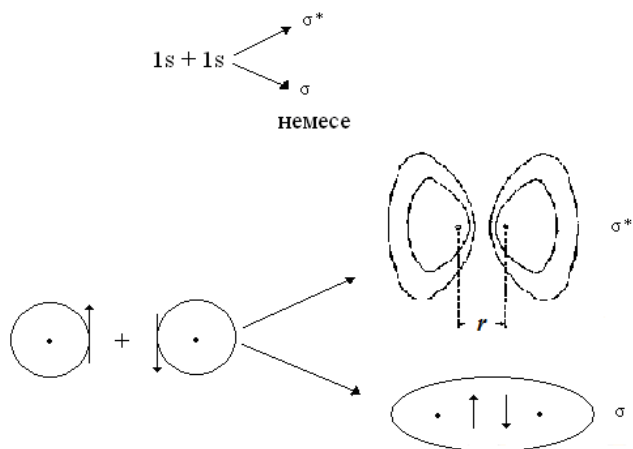
Жоғарыда айтылғандай, n атомдық орбитальдарды комбинир-
леп, біз n молекулалық орбитальдар құруымыз керек. Сондықтан,
сутек молекуласын қарастырған кезде жоғарыда сипатталған
молекулалық орбитальға қарағанда энергиясы жоғарырақ екінші
молекулалық орбиталь пайда болады (16-сурет).

Электрондар химиялық байланыста энергиясы төмен
байланыстырушы молекулалық орбитальдарда орналасады. 16–
суретте көретініміз, МО да АО сияқты орбитальдың әртүрлі
энергиясымен сипатталады. Энергиясы жоғары молекулалық
орбиталь *босаңқы* (антибайланыстырушы) МО деп аталады,
себебі ол екі ядроны қамти алмайды және өзін электрондық
тығыздықтың үзілісі ретінде көрсетеді (15-сурет). Босаңқы МО
энергиясы оны түзетін атомдық орбитальдарға қарағанда
жоғарырақ. Бұл орбиталь – вакантты.



16-сурет. Орбитальдардың салыстырмалы энергиялары

Комбинацияланатын АО типіне байланысты әртүрлі МО
алынады. Осындай молекулалық орбитальдардың бірі –
шеңберлік симметрияға ие және ол σ – орбиталі (грек әрпі σ –
«сигма») деп аталады. Сутек молекуласындағы екі орбиталь –
байланыстырушы да, босаңқы да σ – орбиталіне жатады, оған
сәйкес σ – байланыс түзіледі. Бұл жағдайда σ – байланыс X осі
бойымен екі s – орбитальдардың бүркесуі нәтижесінде түзіледі.
Мұндай байланыс, сонымен бірге X осі бойымен s пен p_x немесе
 p_x пен p_x – орбитальдары бүркескенде түзіледі (18-сурет).



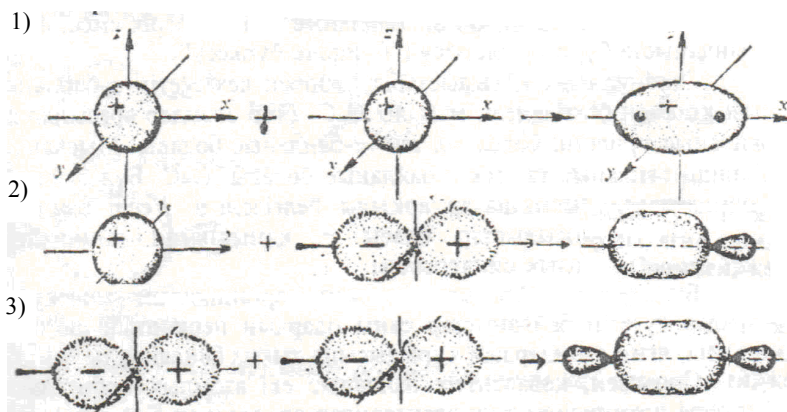
17-сурет. Сутек молекуласындағы байланыстырушы мен босаңқы молекулалық орбитальдардың түзілуі: σ^* – босаңқы МО; σ – байланыстырушы МО;

r – ядролардың арасындағы ядроаралық қашықтық

Бүркесудің 2-тіпі s- пен p-орбитальдары арасындағы бүркесуді береді, ол 18-суретте көрсетілген. Олардың арасындағы әрекеттесу p-орбитальдың бас осі бойымен жүреді. Мұндай орналасуда орбитальдардың максимальды бүркесуі жүзеге асады. Мұның маңыздылығы мынада: осындай жолмен пайда болған коваленттік байланыстың беріктігі – бүркесудің өсуіне байланысты болады.

Бүркесудің 3-тіпі, 18-суретте көрсетілгендей, бас осьтері бір түзудің бойында жататын екі p – орбитальдың арасында жүреді. Бүркесудің барлық жағдайы бір босаңқы мен бір байланыстырушы МО түзілуіне әкеледі (18-суретте босаңқы МО көрсетілмеген) және бұл молекулалық орбитальдар шеңберлік симметрияға (σ -байланыс) ие, өйткені олардың көлденең қимасы шеңбер пішіндес. Басқа мүмкін болатын молекулалық орбитальға *жазық симметриялы* орбиталь жатады. Мұндай МО X осі бойымен p_y+p_y , p_z+p_z – орбитальдарының бүркесуінен түзілуі мүмкін (19-сурет). 19-суреттен

көретініміз, бұл екі p – орбитальдың бас осьтері параллель. Олардың әрекеттесуінен байланыстырушы мен босаңқы МО түзіледі (19-суретте тек байланыстырушы МО көрсетілген). Бірақ оның алдыңғы жағдайлардан өзгешелігі – бұл МО шеңберлі симметриялы болмағандықтан, σ – орбитальдарға жатпайды. Оларды π – орбитальдар ($\pi_{\text{байл}}$, $\pi_{\text{босаң}}$) деп, ал бүркесу типін π – *бүркесу немесе π – байланыс* деп атайды. Ол σ – байланыс сияқты берік емес, өйткені π – байланыста бүркесу әлсіздеу («бүйірлік бүркесу»).

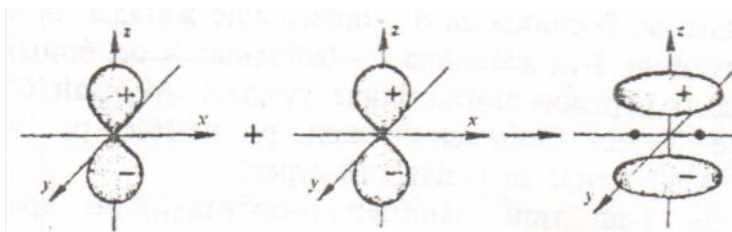


18-сурет. σ – байланыстың түзілуі

(тек байланыстырушы МО бейнеленген):

1) $s + s$ – бүркесуі; 2) $s + p_x$ – бүркесуі; 3) $p_x + p_x$ – бүркесуі

Химиялық қосылыстарда жиірек кездесетін σ – байланыс бір сызықшамен белгіленеді, мысалы $C - C$. Егер атомдар арасында екінші байланыс түзілетін болса, ол тек π – байланыс болады. Мысалы, $C = C$. Үшінші байланыста тек π – байланыс болады, $C \equiv C$. Бұл байланыстар формулаларда сызықшалар арқылы белгіленеді. Еселі байланыстар органикалық қосылыстар класы – қанықпаған көмірсутектерді қарастырғанда толық сипатталады.



атомдық орбиталь атомдық орбиталь π – молекулалық орбиталь

19-сурет. π – байланыстың түзілуі

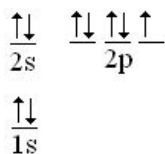
Бұл жерде айта кететін жәй, молекулаларда атомдар түзетін байланыстар саны олардың периодтық системадағы орнына, яғни атомдардың құрылысына тығыз байланысты.

Сонымен, коваленттік байланыс екі атомдық орбитальдарды бүркесуі нәтижесінде жұп электрондар орналасқан байланыс орбиталі (МО) түзілген кезде пайда болады. Әрбір коваленттік байланыс *еселі байланыстың ұзындығымен және беріктігімен* сипатталады.

Жаттығулар

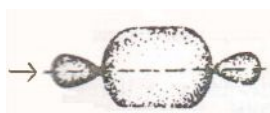
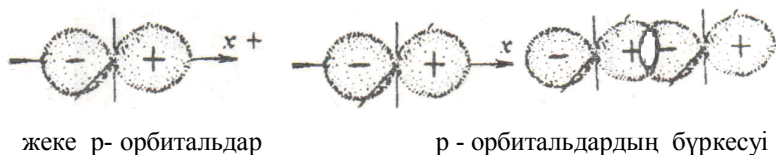
1. *Фтор молекуласы (F_2) түзілу үшін байланыстың қандай типі (σ немесе π) іске асады?*

Жауабы: Периодтық системада фтор 2- периодта орналасқан, реттік нөмірі – 9. Демек, фтордың бірінші бас кванттық деңгейінде 2, ал екінші бас кванттық деңгейінде 7 электрон бар. Сондықтан фтор атомының электрондық конфигурациясын $1s^2 2s^2 2p^5$ – түрінде жаза аламыз:



Фтор атомының $1s$ – орбиталында 2, $2s$ – орбиталында 2 және $2p$ – орбиталында 5 электрон орналасқан. Үшінші p – орбитальда

химиялық байланыс түзуге қатыса алатын жұптаспаған электрон бар. Осы p – орбитальдың басқа фтор атомының ұқсас p – орбиталімен бүркесуі – электрондардың жұптасуына және байланыстың түзілуіне әкеп соғады. Бұл кезде тек бір байланыс түзілетіндіктен, ол тек қана σ – байланыс болады, яғни ол – байланыс сызығының бойында болатын бүркесудің нәтижесінде түзіледі (18-суретті қараңыз).

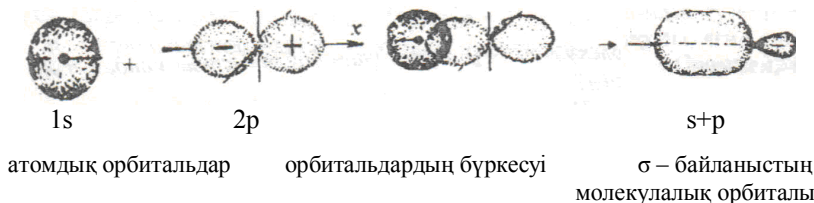


σ - байланыстың молекулалық орбиталы

2. *HF молекуласы түзілгенде осы екі атомның қай орбитальдары бір-бірімен өзара бүркеседі?*

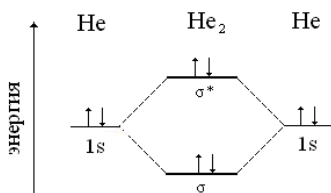
Жауабы: Сутек атомының электрондық конфигурациясы $1s$ – (фтор атомының электрондық конфигурациясы жоғарыда келтірілген).

Фторсутек молекуласы түзілген кезде сутек атомының s – орбиталы фтор атомының жұптаспаған электроны бар p – орбиталымен бүркеседі (18-суретті қараңыз).



3. *Гелий неліктен екі атомдық газ бола алмайды?*

Гелийдің электрондық конфигурациясын жазайық: $\uparrow\downarrow 1s^2$. Айталық, гелий молекуласы, сутек сияқты, гелийдің екі атомынан тұрсын (He_2). Байланыс түзілу үшін 4 электрон қатысуы қажет. Байланыстырушы молекулалық орбитальда (σ) тек қана екі электрон орналаса алатындықтан (атомдық орбиталь сияқты), қалған екеуі босаңқы орбитальда (σ^*) орналасуы қажет. Молекулалық орбитальдардың энергетикалық деңгей диаграммасын тұрғызайық (20-сурет). He_2 молекуласының байланыстырушы мен босаңқы орбитальдарында электрондардың тең саны болғандықтан, He_2 молекуласына екі атомның бірігуі кезінде энергия төмендемейді (20-суретті H_2 үшін 16-суретпен салыстырыңыз). Байланыстырушы МО-ды толтырған кезде болатын тұрақтылық босаңқы орбитальдарды еріксіз толтырғанда толығымен жойылады. Осылайша, He_2 тұрақтылығы He -ге қарағанда жоғары емес, яғни He_2 молекуласында He екі атомын бірге ұстап тұруға қосымша энергия қажет.



20-сурет. He_2 гипотетикалық молекуласының молекулалық орбитальдары

Сондықтан, гелий молекулалық емес, тек қана атомдық (He) түрде бола алады.

Есте сақтайтын жәй, система тұрақтылығы байланыстырушы мен босаңқы МО-дағы электрон сандарының арасындағы айырым арқылы анықталады.

3.8.1. Молекулааралық әрекеттесулер

Молекулалардың арасында электростатикалық және донорлы акцепторлық әрекеттесулер орын алуы мүмкін.

Молекулалардың электростатикалық әрекеттесулері.

Бұл әрекеттесулерді ориентациялық, индукциялық және дисперсиондық деп бөледі. Бұлардың ішінде универсал сипаттағы дисперсиондық, себебі ол молекулалар жақындасқан кезде лезде пайда болатын микродипольдарының әсерінен әрекеттесулері және мұндай әрекеттесулер барлық жағдайда да кездеседі. Молекулалар жақындасқан кезде микродипольдардың ориентациясы (бағытталуы) молекулалардың бәрінде өзара тәуелді синхрондық сипатта болса, молекулалар бір-біріне тартылады, егер микродипольдардың пайда болуы немесе жоғалуы әрекеттесуші молекулалар үшін синхрондық болмаса, олар тебіседі.

Ориентациялық (диполь-дипольдық) әрекеттесулер полярлы молекулалардың арасында болады. Молекулалардың жылулық ретсіз қозғалыстарының әсерінен молекулалар жақындасқанда дипольдардың аттас зарядталған жақтары өзара тебіседі де, әртүрлі зарядталған жақтары тартылысады.

Молекуланың полярлығы жоғары болған сайын тартылыс күштері де өседі, демек, ориентациялық әрекеттесулер көбірек болады.

Индукциялық әрекеттесулер молекулалардың индуцирленген дипольдарының әсерінен іске асады. Оны түсіну үшін, айталық, полярлы молекула полярлы емес молекуламен жақындассын. Полярлы молекуланың әсерінен полярлы емес молекула деформацияға ұшырайды және онда диполь пайда болады (диполь индуцирленеді). Полярлену – электрондық бұлттың қаншалықты оңай деформацияға ұшырауын және индуцирленген диполь пайда болуын көрсетеді. Молекулада электрондар көп болған сайын оның полярленуі де жоғары. Индуцирленген диполь полярлы молекуланың тұрақты диполіне тартылады және полярлы молекуланың диполінің электрлік моментін күшейтеді.

Қарастырылған молекулааралық күштердің әрқайсысының қосатын салыстырмалы үлесі негізінен әрекеттесуші молекулалардың екі қасиетіне байланысты: полярлығы және полярленуі (деформациялануы):

полярылығы жоғары болған сайын ориентациялық күштер маңызды рөл атқарады; полярленуі жоғары болса, дисперсиондық күштердің рөлі өседі. Индукциялық күштер екі факторге де тәуелді.

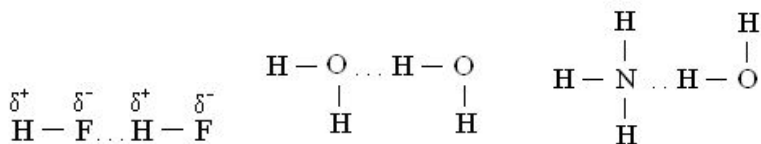
Атомдардың электрондарын бермей, молекулалардың өзара әрекеттесу күштерін *ван- дер - ваальс күштері* (Ван-дер-ваальс, 1873 ж.) деп атайды.

Коваленттік байланыспен салыстырғанда ван- дер – ваальс әрекеттесулері өте әлсіз, бірақ электростатикалық молекула-аралық күштерді анықтау газдардың, сұйықтардың және қатты заттардың қасиеттері мен структураларын зерттеу үшін өте маңызды. Ван-дер-ваальс күштері молекулалардың өзара тартылып агрегациялануын, газдардың сұйыққа және ары қарай қатты затқа айналуын қамтамасыз етеді. Мысалы, хлор газын суытқанда Cl_2 молекуласынан тұратын кристалдар дисперсиондық күштердің әсерінен түзіледі.

3.8.2. Сутектік байланыс

Заттардың (анорганикалық, органикалық) қасиетіндегі көптеген ауытқулар (аномалия) *сутектік байланыс* түсінігін енгізгеннен кейін ғана түсіндірілді. Сутек атомы екі электртеріс атомдардың арасында көпір ретінде «қызмет» етеді және оның бірімен коваленттік, ал басқасымен – электростатикалық тартылыс күші арқылы байланысады. Соңғы байланысты *сутектік* деп атайды.

Кейбір сұйықтықтардың қайнау температурасының аномальды жоғары болуы сутектік байланыстарды үзуге қажетті энергияның жоғарылығына байланысты. Сутектік байланысты әдетте, үзік-үзік сызықтармен немесе нүктелермен бейнелейді:



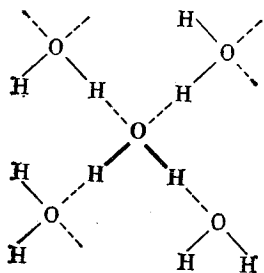
Сутек атомы электртерісті атоммен (F, O, N) байланысқанда электрондық бұлт сутек ядросын ашық қалдыра отырып, электр-

терісті атомға қарай көбірек ығысады. Сутек атомының әлсіз экрандалған ядросының үлкен оң зарядталған жағы екінші молекуланың электртеріс атомының теріс зарядталған жағына қарай күштірек тартылады. Бұл тартылыс коваленттік байланысқа қарағанда әлдеқайда әлсіз (10-20 рет), бірақ басқа диполь-дипольдік әрекеттесумен (диполь-дипольдік әрекеттесу – бір полярлы молекуланың оң зарядталған жағы екінші бір полярлы молекуланың теріс зарядталған жағына қарай тартылуы) салыстырғанда біршама күштірек.

Сутектік байланыс түзілуі үшін электртеріс атомдардың F, O, N болуы шарт. Бұл үш атомның біреуімен байланысқан сутек жеткілікті оң зарядталады және осы үш элемент қажетті тартылыс болуы үшін өздерінің кішкене атомдарына жеткілікті мөлшерде теріс зарядтарды шоғырландыра алады. Сутектің оң полярлы кішкентай атомы электртеріс атомның электрондық қабықшасына терең кіре алатындықтан сутектік байланыс түзу барысында электро-статикалық әрекеттесу мен қатар донорлы- акцепторлық әрекеттесулер де орын алады.

Судың молекуласы да екі сутек атомы және екі бөлінбеген электрон жұбы болғандықтан, ол төрт сутектік байланыс түзуге қабілетті (21-сурет). Судың бұл қабілеттілігі судың және мұздың құрылысына жауапты.

Сутектік байланыс кең тараған және молекулалардың ассоциациясында, кристалдануында, еруінде өте маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, сутектік байланыс органикалық қосылыстардың химиясында – белоктарда, полимерлерде және т.б. өте маңызды.



21-сурет. Су молекуласында сутектік байланыстардың түзілуі

Жаттығулар

1. Валенттілік деген не, мысалдар келтіріңіз.
2. Коваленттік байланыстың қанығушылығы қалай анықталады?
3. Химиялық байланыстың қандай түрлері бар?
4. Полярлы және полярлы емес коваленттік байланыстар.
5. Коваленттік байланыстың түзілуінің екі механизмі қандай?
6. Атомдардың орбиталының гибридтелуі деп нені айтамыз? Оның қандай түрлері бар?
7. sp -, sp^2 - , sp^3 –гибридтелу деген не, мысалдар.
8. Иондық және металдық байланыстардың ерекшеліктері.
9. Сутектік байланыс. Судың бір молекуласы қанша сутектік байланыс түзе алады?

4. Тотығу дәрежесі

Элементтердің электртерістігі түсінігін пайдаланып, қосылыстағы атомның күйіне *тотығу дәрежесі* деген түрде толық баға беруге болады. Тотығу дәрежесі деп қосылыс иондардан тұрады деп санап, қосылыстағы атомдардың электрлік зарядын есептеуді түсінеді.

Осы ұғымға сәйкес элементтің оң тотығу дәрежесі атомнан тартатын байланыстырушы электрон жұбының санына тең, ал теріс тотығу дәрежесі атомның өзіне қарай тартатын электрон жұбына тең.

Мысалы, HCl молекуласында хлор және сутек бір валентті; электртерістігі жоғары хлор атомының (3,0) тотығу дәрежесі -1, электртерістігі төмендеу сутек атомының (2,1) тотығу дәрежесі +1 деп қабылданған. Аммиак H_3N және азот фторидінде NF_3 азот үш химиялық байланыс түзетіндіктен – үш валентті. Азот (3,0), сутек (2,1) және фтор (4) электртерістіліктерінің айырмашылығына сәйкес H_3N молекуласында азоттың тотығу дәрежесі -3, ал NF_3 молекуласында - +3 деп анықталады.

Тотығу дәрежесі түсінігі тотығу-тотықсыздану реакцияларында кеңінен қолданылады және оны пайдаланған кезде мына ережелерді есте ұстаған пайдалы:

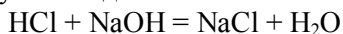
1. Элементтің жай заттағы тотығу дәрежесі нөлге тең;
2. Қосылыстарында фтордың тотығу дәрежесі әрқашан -1;
3. Қосылыстарында оттектің тотығу дәрежесі әрқашан -2 (OF_2 , H_2O_2 қосылыстарынан басқалары);
4. Сутектің тотығу дәрежесі көп қосылыстарында +1 және сирек -1 (KH , CaH_2);
5. Элементтің максимальдық оң тотығу дәрежесі, әдетте периодтық системадағы тобының нөміріне тең.

4.1. Тотығу-тотықсыздану реакциялары

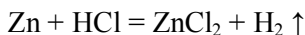
Барлық химиялық реакцияларды екі топқа бөлуге болады. Бірінші топтың реакцияларында әрекеттесуші заттардың құрамына кіретін элементтердің тотығу дәрежелері өзгермейді,

екінші топтың реакцияларында бір немесе бірнеше элементтің тотығу дәрежелері өзгереді.

Бірінші топтың реакциясының мысалына нейтралдау реакциясын келтіруге болады:



Екінші топқа металдың қышқылмен әрекеттесуі мысал бола алады:

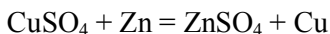


Соңғы реакцияда цинктің тотығу дәрежесі 0-ден +2-ге, сутектікі - +1-ден 0-ге дейін өзгереді.

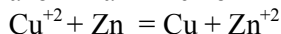
Элементтердің тотығу дәрежелері өзгеру нәтижесінде жүретін реакцияларды тотығу-тотықсыздану реакциялары (ТТР) деп атайды.

Техникада ТТР маңызды рөл атқарады. Барлық металлургиялық және көптеген технологиялық процестер тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген.

Элементтердің тотығу дәрежелерінің өзгеруі атомдардың электрондарының бір бөлшектен екіншісіне өтуі арқылы жүреді. Мысалы, мырыш мысты тұзының ерітіндісінен ығыстырып шығарғанда



электрондар мырыш атомынан мыс ионына көшеді:



Бөлшектің электронды жоғалтуы *тотығу*, қосып алуы *тотықсыздану* деп аталады. Реакцияларда бұл екі процесс қатар жүреді: бір бөлшектер тотығады, екіншілері тотықсызданады. Демек, тотығу-тотықсыздану процестері екі қарама-қарсы процестің бірігуі. Электронды қосып алатын заттарды *тотықтырғыштар*, электронын жоғалтатын заттарды *тотықсыздандырғыштар* деп атайды. Келтірілген мысалда Cu^{+2} – тотықтырғыш, Zn – тотықсыздандырғыш:



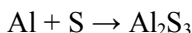
Бұл реакцияда мыс тотығу дәрежесін төмендетеді, мырыш – жоғарылатады.

Тотықтырғыш пен тотықсыздандырғышқа мынадай жалпы анықтама беруге болады: құрамына тотығу дәрежесін

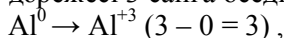
жоғарылататын элемент кіретін затты *тотықсыздандырғыш*, ал құрамына тотығу дәрежесін төмендететін элемент кіретін затты *тотықтырғыш* деп атайды. Элементтердің тотығу дәрежесін жоғарылатуы және төмендетуі бір мезгілде жүреді және бірі-біріне қарама-қарсы жүрмейді.

4.2. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының теңдеулерін құру

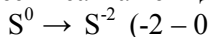
Тотығу-тотықсыздану реакцияларының теңдеулерін құру үшін екі түрлі әдіс қолданады. Оның біреуі тотығу дәрежелерін пайдалануға негізделген. Мысалы, алюминий күкіртпен әрекеттескенде



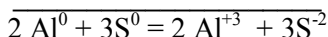
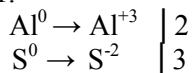
алюминийдің тотығу дәрежесі 3 санға өседі:



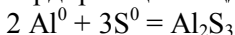
күкірттің тотығу дәрежесі 2 санға кемиді:



Реакцияның теңдеуіне коэффициенттер қою үшін тотығу дәрежелерінің жоғарылауы мен төмендеуін көрсететін сандар үшін еселігін табу қажет:



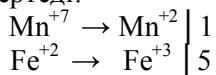
Табылған коэффициенттерді реакция теңдеуіне қоямыз:



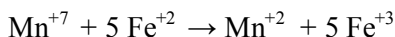
Енді күрделірек тотығу-тотықсыздану реакциясын қарастырайық:



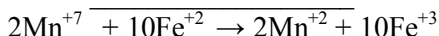
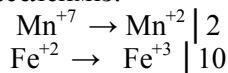
Бұл қосылыстардың ішінде тек марганец пен темір ғана тотығу дәрежелерін өзгертеді:



KMnO_4 —тотықтырғыш, FeSO_4 —тотықсыздандырғыш. 1 моль Mn(VII) атомдарына 5 моль Fe(II) атомдары қажет:



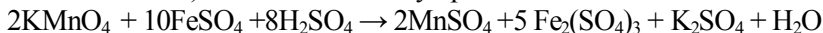
Бірақ, реакция нәтижесінде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ түзілетінін және оның құрамында 2 моль Fe(III) бар екенін ескеріп, негізгі 1 және 5 коэффициенттерін екі еселейміз:



Табылған коэффициенттерді теңдеуге қоямыз:



Қалған коэффициенттерді басқа элементтердің (сутек пен оттектен басқа) балансын есептеу арқылы табады:

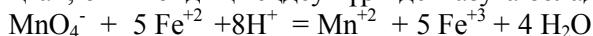


Енді сутек атомының балансы бойынша судың моль санын табады:

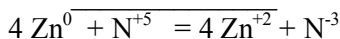
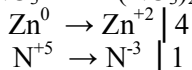
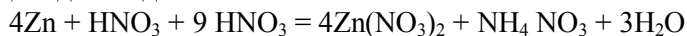


Қойылған коэффициенттердің дұрыстығын тексеру үшін оттектің балансын есептейді.

Бұл қарастырылған реакция сулы ерітіндіде жүретін болғандықтан, оны иондық теңдеу түрінде жазуға болады:



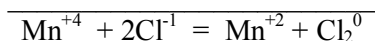
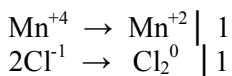
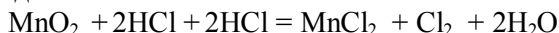
Жиі кездесетін жағдай: реакцияға қатысушы заттар тек қана тотығу немесе тотықсыздану функцияларын ғана атқарып қоймайды, сонымен қатар реакция өнімдерін байланыстырады (ол кезде элементтердің тотығу дәрежелері өзгермейді). Мысалы, өте сұйытылған азот қышқылы мырыш ұнтағымен тотықсызданғанда:



Реакцияға алынған қышқылдың он моль молекуласының бір молі мырыштың тотығуына жұмсалып тұр, ал қалған тоғызы реакция нәтижесінде түзілетін мырыш пен аммоний иондарын

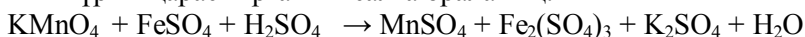
байланыстыруға жұмсалады, яғни қышқыл тотықтырғыш болып қана қоймай, ортаның да рөлін атқарып тұр.

Марганец оксидінің концентрлі тұз қышқылымен әрекеттесуінде тотықсыздандырғыштың да ортаның рөлін атқаратынын көруге болады:

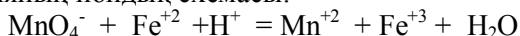


Ионды – электрондық әдіс. ТТР реакцияларының теңдеулерін құрудың ионды - электрондық әдісі иондық тотығу-тотықсыздану процестері үшін қолданылады. Бұл әдісте ең алдымен тотығу мен тотықсыздану реакцияларының дербес теңдеулері құрылады, содан кейін ол теңдеулер біріктіріледі. Ол үшін реакцияның иондық теңдеуі құрылады. Реакция нәтижесінде өзгермеген иондар иондық схемаға кіргізілмейді.

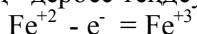
Бұрын қарастырған мысалға оралайық:



Реакцияның иондық схемасы:

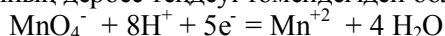


Fe^{+2} иондары Fe^{+3} иондарына тотығады, MnO_4^- иондары Mn^{+2} иондарына дейін тотықсызданады. Ион – тотықсыздандырғыштың тотығуының дербес теңдеуі:



Тотықсызданған түрі тотыққан түрі

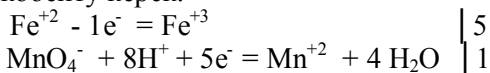
Тотықтырғыштың MnO_4^- тотықсызданған Mn^{+2} түріне көшуінің тотықсыздану реакциясының дербес теңдеуіне атомдардың балансы үшін оттегі атомын байланыстыруға қажет сутек ионын қосу керек. Зарядтардың балансы үшін теңдеудің сол жағына 5 моль электрон қосу қажет. Сонда тотықтырғыштың тотықсыздануының дербес теңдеуі төмендегідей болады:



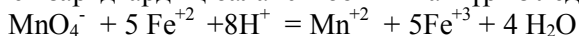
тотыққан түрі

Тотықсызданған түрі

Реакцияның жалпы теңдеуін қорытындылағанда жоғалтқан электрондардың моль сандары қабылданған электрондардың моль сандарына тең болатындай коэффициенттерге дербес теңдеулерді көбейту керек.



Құрылған теңдеудің дұрыстығын тексеру жалпы теңдеудегі атомдар мен зарядтардың балансы бойынша жүргізіледі:

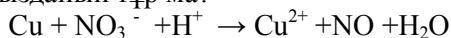


Егер орта ретінде күкірт қышқылы алынған болса, реакция теңдеуі мына түрге көшеді:



Жаттығулар

1. Элементтердің тотығу дәрежесі деген не және ол қосылыстарда қалай анықталады?
2. Иондар мен молекулалардағы азоттың тотығу дәрежесін табыңыз: NO, NO₂, N₂O₄, N₂O, NO₂⁻, N₂O₅.
3. Тотығу-тотықсыздану деп қандай реакцияны айтамыз. Мысал келтіріңіз.
4. Тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш деген қандай заттар? Мысал.
5. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының теңдеулерін құру әдістері қандай?
6. Реакция теңдеуін жазып, коэффициенттерін қойыңыз:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2 \rightarrow$
7. Асты сызылған элементтер тотығып тұр ма, әлде тотықсызданып тұр ма?



5. Ерітінділер

Көптеген процестер сұйық фазада жүретіндіктен, ерітінділер – химияның маңызды тарауы болып саналады.

Екі немесе одан да көп заттардан тұратын және құрамын белгілі аралықта өзгертуге болатын біртекті қоспаны ерітінділер деп атайды. Ерітіндінің кез келген бөлігінде химиялық құрамы және физикалық қасиеттері бірдей. Егер ерітінді екі заттан тұратын болса, оны *бинарлық ерітінді* деп атайды. Таза күйінде бөліп алуға болатын және оларды араластыру арқылы құрамы әртүрлі ерітінді алынатын ерітіндінің қарапайым құрама бөліктері – *ерітіндінің компоненттері* деп аталады. Артық мөлшердегі компонентті – *еріткіш* деп, басқасын – *еріген зат* деп атайды. Термодинамикалық тұрғыдан ерітіндінің барлық компоненттері тең бағалы, сондықтан еріткіш және еріген зат деген атаулар шартты түрде ғана қолданылады.

Ерітінді әртүрлі агрегаттық күйде болуы мүмкін: газдық, сұйық және қатты ерітінді. Сұйық ерітінділерді екі топқа бөледі: электролит ерітінділері және электролит еместердің ерітінділері.

5.1. Ерітінділердің құрамын белгілеу әдістері

Ерітіндінің маңызды сипаттамасы – оның құрамы (концентрациясы).

Сондықтан ерітінділердің концентрациясын белгілеу әдістерін білу өте маңызды.

Ерітіндінің концентрациясы деп еріткіштің немесе ерітіндінің белгілі бір көлеміндегі, не массасындағы еріген заттың мөлшерін айтады.

Ерітіндінің құрамын белгілеудің бірнеше әдістері бар.

1) *Массалық үлес.* Ерітіндінің i -компонентінің массалық үлесі – i -компонентінің массасының (m_i) ерітіндінің жалпы массасына ($m_{\text{ер}}$) қатынасына тең өлшемсіз физикалық шама:

$$\omega_i = m_i / m_{\text{ер}} \quad (16)$$

2) *Мольдік үлес.* Ерітіндінің i -компонентінің мольдік үлесі (x_i) - i -компонентінің моль санының (v_i) ерітіндідегі барлық

компоненттердің моль сандарының қосындысының қатынасына тең өлшемсіз физикалық шама:

$$x_i = v_i / (v_1 + v_2 + \dots + v_k) = v_i / \sum v \quad (17)$$

Массалық және мольдік үлестерді бірлік үлесінде немесе процентпен анықтайды.

Ерітіндідегі барлық компоненттердің массалық және мольдік үлестерінің қосындысы бірге тең.

3) *Молярлық концентрация.* Еріген заттың молярлық концентрациясы $C(x)$ – 1 литр ерітіндіде еріген заттың (x) моль санын - $v(x)$ көрсетеді:

$$C(x) = v(x) / V \quad (18)$$

V – ерітіндінің көлемі; молярлық концентрацияның өлшем бірлігі - моль/л немесе моль/м³;

Еріткіштің көлемі температураға тәуелді болатындықтан еріген заттың молярлық концентрациясы да өзгеріп отырады. Сондықтан, өте үлкен дәлдікті қажет ететін экспериментте еріткішті көлеммен өлшемей, массасы арқылы есептейді (моляльдық концентрация).

4) *Еріген заттың моляльдық концентрациясы* $v(x)$ – еріген заттың сан мөлшерінің $v(x)$ еріткіштің массасына - (m) қатынасына тең физикалық шама:

$$v(x) = v(x) / m \quad (19)$$

Моляльдық концентрацияның өлшем бірлігі - моль/кг, яғни *1 кг еріткіште еріген заттың моль санын көрсетеді.*

5) *Эквиваленттің молярлық концентрациясы* $C(x \cdot 1/z)$ – ерітіндідегі заттың эквивалент санының – $v(x \cdot 1/z)$ ерітіндінің көлеміне қатынасына тең физикалық шама:

$$C(x \cdot 1/z) = v(x \cdot 1/z) / V \quad (20)$$

мұндағы $v(x \cdot 1/z) = m(x) / M(x \cdot 1/z)$; $m(x)$ – еріген заттың массасы, $M(x \cdot 1/z)$ – эквиваленттің мольдік (молярлық) массасы.

Эквиваленттік молярлық концентрацияның өлшем бірлігі – моль/л немесе моль/м³;

Мысал: Күкірт қышқылының эквиваленттік концентрациясы $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л 1 л ерітінді дайындау үшін қышқылдың қандай массасы қажет?

Шешуі: H_2SO_4 екі негізді қышқыл болғандықтан, эквивалент саны екіге тең; $\frac{1}{2}$ моль қышқыл, яғни эквиваленттік массасы: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49$ г/ моль-экв;

Демек, 0,1 моль/л 1 л ерітінді дайындау үшін 1 л ерітіндіде 4,9 г H_2SO_4 ерітіледі.

5.2. Ерітінді буының қысымы

Заттың сұйық күйден буға айналуы екі түрде жүруі мүмкін: булану және қайнау:

1) булану процесі – сұйықтың еркін бетінен бу түзілуі. Булану кез келген температурада әртүрлі жылдамдықпен жүреді;

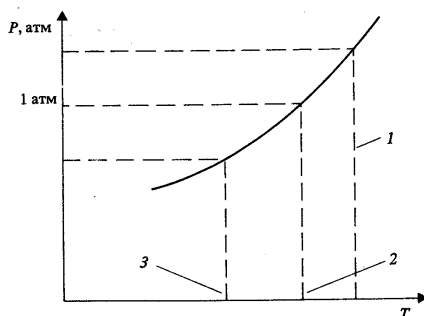
2) қайнау процесінде бу түзілуі бетінде ғана емес сұйықтың ішінде де жүреді. Бұл кезде сұйықтың барлық көлемінде будың көпіршіктері пайда болады. Будың молекулалары ыдыстың қабырғаларына соқтығысып, оған қысым көрсетеді. Сұйықтың бере алатын буының максимальдық қысымы осы сұйықтың қаныққан бу қысымы (ҚБҚ) деп аталады (22-сурет).

Температура жоғарылағанда энергиясы жоғары молекулалардың үлесі өсетіндіктен булану да өседі, демек қаныққан бу қысымы өседі.

22-суреттен көрініп тұрғандай, сыртқы қысым 101325 Па мәнінен көп болса, сұйықтың қайнау температурасы жоғарылайды, 101325 Па мәнінен аз болса, төмендейді.

Ерітіндінің тепе-теңдіктегі (қаныққан бу қысымы) жалпы буының қысымы және оның құрамы белгілі болса будағы компоненттерінің парциалдық қысымдарын есептеп табуға болады. Буды идеалдық газ деп қарастыра отырып, будағы компоненттердің мольдік үлесін жалпы қысымның мәніне көбейту арқылы олардың парциалдық қысымдарын анықтайды.

Қаныққан бу қысымының мәні сұйықтың табиғатына және температураға тәуелді, бірақ сұйықтың мөлшеріне тәуелді емес.



22-сурет. Қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі

1- сыртқы қысым $> 101325 \text{ Па}$

2- сыртқы қысым $= 101325 \text{ Па}$

3- сыртқы қысым $< 101325 \text{ Па}$

Бинарлық ерітіндінің компоненттерін 1, 2 деп белгілесек, 1 – компоненттің ерітіндінің үстіндегі буының қысымы - p_1 , ал p_2 - 2- компоненттің буының қысымы болады.

5.3. Ерігіштік. Еру процестері

Еруді бірнеше заттардың жай араласуы деп қарауға болмайды. Еру процесі оның компоненттерінің арасындағы физикалық және химиялық сипаты бар әртүрлі әрекеттесулермен байланысты. Мысалы, күкірт қышқылының, қатты сілтілердің суда еруі кәдімгі химиялық реакциялар тәрізді жылу бөлінуімен жүреді. Сондықтан ерітіндінің қасиеттері компоненттердің әрекеттесу сипатымен анықталады.

Ерітінді түзілу – динамикалық процесс, яғни еритін заттың молекулаларының бір бөлігі үзіліссіз ерітіндіге көшіп жатқанда, еріген заттың молекулаларының бір бөлігі қайтадан еритін затқа қайтып жатады. Нәтижесінде, бір уақыт өлшем бірлігінде берілген температурада екі бағыттағы молекулалар саны теңескенде еріген заттың шектік концентрациясы орнайды. Бұл нағыз динамикалық тепе-теңдік орнайды деген сөз. Мұндай ерітіндіні *қаныққан* деп, ал қаныққан ерітіндінің жеткен шекті концентрациясын *ерігіштік* деп атайды. Ерігіштікті әртүрлі өлшем бірлігінде анықтауға болады.

Ерітіндінің көлем бірлігінде немесе еріткіштің массасында еріген заттың массасымен белгілейді: 1 дм^3 еріткіште еріген заттың массасы – кг/дм^3 немесе 1 дм^3 еріткіште еріген заттың моль саны – моль/дм^3 .

5.3.1. Газдардың сұйықтарда еруі

Газдардың сұйықтарда еруі үлкен интервалда өзгеріп отырады және ол газдар мен еріткіштің табиғатына, температураға, қысымға тәуелді.

Газдардың сұйықта еруін анықтайтын ең маңызды фактор – олардың парциалдық қысымы. Тәжірибе жүзінде тапқан Генри заңы бойынша:

еріген заттың парциалдық қысымы сұйытылған ерітінділерде оның мольдік үлесіне тура пропорционал:

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (21)$$

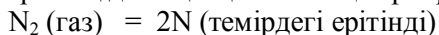
p_2 – газдың парциалдық қысымы, x_2 – газдың ерітіндідегі мольдік үлесі, k_2 – Генри тұрақтысы.

Есте ұстайтын жәй: зат еру кезінде молекулалық массасын өзгертпейтін болса, яғни еріткіш пен еритін зат арасында әрекеттесулер жоқ жағдай үшін ғана (21)-теңдеудің қолданылуы дұрыс болады.

Қоспадағы газдардың ерігіштігі олардың парциалдық қысымдарына тура пропорционал болатынын Дальтон көрсетті және әр газдың ерігіштігі басқа газдардың болғанына тәуелді емес. Мысалы, ауадағы оттектің суда ерігіштігі азотпен салыстырғанда екі есе жоғары, демек, еріген ауа судың үстіндегі ауамен салыстырғанда оттеппен көбірек байыған.

Газдардың сұйықтарда ерігіштігі температура артқанда кемиді, оның себебі еру процесі кезінде әдетте жылу бөлінетіндіктен (экзотермиялық процесс).

Көпатомдық газдар металдарда ерігенде молекулалық күйде емес, ерітіндіде атомдар түрінде болады. Оның себебі, газ еру кезінде өзара күшті байланысқан металл бөлшектерінің арасын ашу қажет болады. Мысалы, азоттың қатты немесе сұйық темірде еруі оның молекулаларының диссоциациясымен қатар жүреді:



Бұл жағдай үшін (21) – теңдеуді жазсақ: $p(N_2) = k_2 C^2(N)$; осыдан азот атомының темірдегі концентрациясы:

$$C_N = \sqrt{p_{N_2}/k_2} \quad (22)$$

Демек, *екіатомдық газдардың (N_2 , O_2 , H_2 , т.б.) металдарда ерігіштігі олардың парциалдық қысымына емес, парциалдық қысымының түбір астындағы мәніне пропорционал болады.* (22) - теңдеу Сивертс заңы деп аталады.

5.3.2. Қатты заттардың сұйықтарда еруі

Қатты заттың сұйықта еруі заттың және еріткіштің табиғатына, температураға тәуелді. Газдардан айырмашылығы: қатты заттардың ерігіштігі қысым өзгергенде өте аз өзгереді. Қатты заттардың сұйықтарда еруін кезек жүретін екі процестен тұрады деп қарауға болады: 1) *қатты заттың балқуы немесе кристалдық тордың бұзылуы*; 2) *екі сұйықтың араласуы, яғни еріген заттың молекулаларының (иондарының) еріткіштің молекулаларымен әрекеттесуі (сольваттануы).*

Қатты затты сұйыққа салғанда кристалдық тордың молекулаларының немесе иондарының байланыстары бұзылады. Бұл процесс жылу жұтуымен жүреді (эндотермиялық процесс) және ол энергияны көбірек қажет еткен сайын, қатты зат қиынырақ ериді. Бұған жұмсалатын энергия 2) –экзотермиялық процесте бөлінетін энергиямен компенсирленеді. Тұздың еру процесінің жылуын ($\Delta H_{\text{еру}}$) екі шаманың қосындысы ретінде көрсетуге болады: кристалл торының бұзылу жылуы (ΔH_1) және кристалдық тордан бөлініп шыққан иондардың еріткіштің молекулаларымен әрекеттесу (мұндай әрекеттесуді *сольваттану*, немесе егер еріткіш су болса *гидраттану* деп атайды) жылуы (ΔH_2):

$$\Delta H_{\text{еру}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Кристалл торының бұзылуы эндотермиялық, ал сольваттану-экзотермиялық процесс. Сондықтан, ΔH_1 мен ΔH_2 қосылғыштарының сан мәндеріне қарай еру жылуының шамасы он да, теріс те болуы мүмкін. Сонымен бірге, берілген ерітіндіде белгілі бір тұздың еру жылуының мәні алынған тұз бен еріткіштің мөлшерлеріне қарай да өзгереді.

Қатты заттардың ерігіштігі қыздырғанда артады. Темпера-тураға байланысты ерігіштіктің өзгеруін заттарды тазалау үшін қолданады. Оны *қайтадан кристалдау (перекристаллизация)* деп атайды. Оның мәні мынада: басқа қоспалармен ластанған тұздың қаныққан ыстық ерітіндісін суытқанда тұз тұнбаға түседі де, қоспалар ерітіндіде қалады, себебі қоспалар үшін ол қаныққан ерітінді емес.

5.3.3. Сұйықтардың өзара ерігіштігі

Екі сұйықты араластырғанда өзара ерігіштіктің үш әртүрлі жағдайы болуы мүмкін: 1) сұйықтар кез келген қатынаста біртекті ерітінді түзеді (су - спирт, су- глицерин); 2) сұйықтар толық бір-бірінде ерімейді (шекті ерігіштік, су- эфир); 3) сұйықтар іс жүзінде ерімейді (су- бензол).

Практикада маңызды 2) жағдайды толығырақ қарастырайық. Температура жоғарылағанда екі сұйықтың өзара ерігіштігі артады, тіпті шексіз еруге әкелуі мүмкін. Су-анилин, су-фенол, су-нитробензол, су-бутанол системаларында сұйықтардың өзара ерігіштігі температура артқан сайын ұлғая түседі де, жанасушы сұйық фазалардың құрамдары бір-біріне жақындай түседі. Белгілі бір температурада жанасушы екі сұйық фазалардың құрамдары өзара теңеседі де нәтижесінде біртекті (гомогенді) система, яғни ерітінді түзіледі (23- сурет).

Гомогенді система (ерітінді) түзілетін температураны *критиктік еру температурасы* (T_K) деп атайды. Мұндай системаларды *жоғарғы критиктік еру температурасы бар системалар* деп атайды.

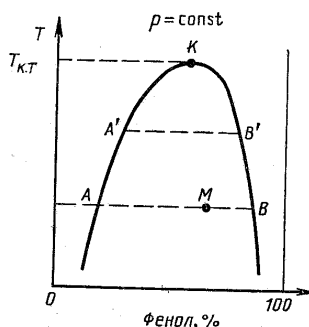
Мысалы, фенолдың суда еруі ($T = 293\text{ K}$) - массасы бойынша 8,36 %. Фенолды ары қарай қоссақ сұйық екі қабатқа бөлінеді: 1- қабат фенолдың судағы қаныққан ерітіндісі, 2-қабат судың фенолдағы қаныққан ерітіндісі. Бұл компоненттер үшін температура жоғарылаған сайын өзара ерігіштік артады және ерітінділердің құрамы (суреттегі А және В нүктелері) жақындасады (A' және B'). $T=65,84^{\circ}\text{C}$ болғанда екі қабаттың концентрациялары теңеседі де, ең жоғарғы К нүктесінде система

бір фазалыққа айналады. $65,84^{\circ}\text{C}$ температура *ерігіштіктің жоғарғы критиктік температурасы* деп аталады. Бұл температурадан жоғары фенол мен су бір- бірінде кез келген қатынаста шексіз ериді.

Өзара ерігіштік қисықтары екі фазалық системадан тұратын облысты шектеп тұрады (23-сурет). Мысалы, М нүктесінде система екі қаныққан ерітіндінің қабаттарына бөлінеді: судағы фенол және фенолдағы су. Иін ережесі бойынша (9.3 – тарауды қараңыз) МА және МВ кесінділері осы ерітінділердегі компоненттердің мөлшерін анықтайды:

$$\text{МВ/МА} = m_2 (\text{фен})/m_2 (\text{су})$$

мұндағы m_2 – (фен) және m_2 – (су) фенолдың фенол мен су фазаларындағы мөлшері.



23-сурет. Фенол мен судың өзара ерігіштігі

Жаттығулар

1. «Ерітінді», «еріген зат», «еріткіш» түсінігін беріңіз.
2. Ерітіндінің құрамын белгілеу әдістері қандай?
3. Ерігіштік және қаныққан ерітінді дегеніміз не?
4. Генри заңын түсіндіріңіз.
5. Сольваттану және гидраттану деген не?
6. Жоғарғы критиктік еру температурасы нені көрсетеді?
7. Құрамында 100 грамм ерітіндіге шаққанда 8 г натрий хлориді бар ерітіндінің тығыздығы $1,0541 \text{ г/мл}$.

Ерітіндінің концентрациясын есептеу керек:

а) мольдік, ә) моляльдық.

Жауабы: а) 1.44; ә) 1.49.

ЕКІНШІ БӨЛІМ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

6. Химиялық термодинамика

6.1. Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктері

Система: – термодинамика әдісімен зерттеу үшін қасиеттерін білгіміз келіп отырған заттың мөлшері немесе бір материалдық объект.

Термодинамикалық системада сол системаны құрап тұрған объектілерінің арасында материалдық алмасу жүреді (масса алмасу немесе жылу алмасу). Термодинамикалық система макрокопиялық.

Система *гомогендік* немесе *гетерогендік* болып бөлінеді.

Гомогендік система – дегеніміз қасиеттері барлық бөліктерінде бірдей және бір нүктеден екінші нүктеге дейін үзіліссіз өзгеретін (пішімі, T , ρ , P , түсі, магниттік, электрлік, гравитациялық өрістері және т.б.) система.

Гетерогендік система дегеніміз екі немесе одан да көп жеке облыстардан (фазалардан) тұратын система.

Фаза деп системаның басқа бөліктерінен физикалық түрде ажыратылатын, системаның біртекті бөлігін айтады. Газдардың қоспасы немесе ерітінділер – бір фаза.

Өзін қоршаған ортаға байланысты системаны *оқшауланған*, *жабық*, *ашық* деп бөледі.

Оқшауланған система: өзін қоршаған ортамен затпен де, энергиямен де алмаса алмайды және көлем тұрақты болады, яғни система қоршаған ортамен әрекеттеспейді.

Жабық система өзін қоршаған ортамен затпен алмаса алмайды, бірақ энергиямен алмаса алады және көлемі тұрақсыз болуы мүмкін. Мысал ретінде аузы дәнекерлеп жабылған, ішінде затты бар ампуланы алайық. Оны ыстық және салқын суға кезек батырсақ ампуланың ішіндегі зат (массасы тұрақты) энергия ала алады және бере алады.

Бұл шектеулердің бәрінен бос системаларды *ашық система* деп атайды (тірі организмдер, т.б.). Ашық системаның массасы да, энергиясы да азая да, көбейе де алады.

Егер системаның құрамы мен қасиеттері өте ұзақ уақыт ішінде өзгермейтін болса, система тепе-теңдікте тұр деп есептейді (жабық системалар).

Система күйінің термодинамикалық параметрлері

Системаның күйін оның барлық физикалық және химиялық қасиеттерінің жиынтығы сипаттайды. Осы қасиеттері өзгергенде системаның күйі де өзгереді.

Күйдің термодинамикалық параметрлері деп системаның күйін сипаттайтын кез келген шаманы айтады (T, P, V, U, H, S , т.б.). Берілген системаның күйін сипаттау үшін берілген жағдайда кейбір термодинамикалық параметрлердің саны жеткілікті. Оларды *тәуелсіз параметрлер* деп атайды, қалғандары осы тәуелсіз параметрлердің функциялары деп қарастырылады.

Тәуелсіз термодинамикалық параметрлер етіп, көбіне тікелей өлшеуге болатын параметрлерді таңдайды, мысалы: T, P, V , концентрация, т.б. $V = f(T, P)$. $T = f(V, P)$.

Күй теңдеуі. Тыныштықта тұрған қарапайым системаның күйі үш параметрмен анықталады деп есептейік: V, T, P .

$$f(P, V, T) = 0 \quad (23)$$

мұндағы P – қысым, V – көлем, T – температура.

Күй параметрлерін бір-бірімен байланыстыратын теңдеулерді *күй теңдеулері* деп атайды. Термодинамикалық параметр системаның қазіргі берілген сәттегі күйін сипаттайды, ол күйге қалай жеткенінен хабар бермейді. Осыдан өте маңызды салдар шығады: *Система бір күйден екінші күйге өткенде оның қасиеттерінің өзгеруі өту әдісіне тәуелді емес, тек бастапқы және соңғы күйлеріне ғана тәуелді.*

Система қасиетінің өзгеруінің өту әдісіне тәуелсіздігін математикалық түрде былайша айтуға болады: *қасиетінің шексіз аз өзгерісі – толық дифференциал.* Мысалы (1.1) – теңдеудің негізінде системаның көлемін температура мен қысымның функциясы деп жазуға болады.

$$V = f(P, T) \quad (24)$$

Екі айнымалысы бар функцияның толық дифференциалын табатын болсақ:

$$dV = df(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (25)$$

Көлем шексіз өте аз шамаға өзгергенде толық дифференциал алынады. 1 күйден 2 күйге өткендегі система қасиетінің толық өзгерісі шексіз аз өзгерістердің қосындысымен анықталады:

$$\Delta V = \int_1^2 dV = \int_1^2 df(P, T) \quad (26)$$

Өздеріңізге белгілі, толық дифференциалдың интегралы интегралдау жолына тәуелсіз.

Тек қана системаның күйіне байланысты мәні өзгеретін термодинамикалық функцияларды *күй функциялары* деп атайды және олардың процесс кезінде өзгеруі системаның *бастапқы* және *соңғы күйіне* ғана байланысты. Ол қандай әдіспен өтуіне тәуелді емес, яғни

$$\Delta X = X_2 - X_1,$$

X_1 – белгілі бір параметрдің процесс басталғандағы, X_2 – процестің соңындағы мәндері.

Жұмыс – жұмыс атқаратын системадан үстінен жұмыс жүргізілетін системаға энергия берудің бір түрі болып табылады.

Жұмыс екі шамамен анықталады:

- 1) интенсивтік фактор (ИФ) – шамасы массаға тәуелсіз
- 2) сиымдылық (экстенсивтік) фактор (СФ).

Егер экстенсивтік фактор берілген процесте тұрақты болса жұмыс интенсивтік факторы мен сиымдылық (экстенсивтік) фактордың өзгеруінің көбейтіндісіне тең. Егер интенсивтік фактор берілген процесте тұрақты болса жұмыс интенсивтік факторы мен сиымдылық (экстенсивтік) фактордың өзгеруінің көбейтіндісіне тең. Мысалы, газдың сыртқы қысымға қарсы ұлғаю жұмысы

$$A = P \Delta V \quad (27)$$

P – интенсивтік фактор, ΔV – сиымдылық (экстенсивтік) фактор.

(27) - теңдеуден элементарлық жұмыс:

$$\delta A = p dV \quad (28)$$

Жалпы жұмысты (процестің соңындағы) табу үшін (28) - өрнекті интегралдау керек:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (29)$$

Жұмыс күй функциясы бола алмайды. Жұмысты системаның қасиеті деп есептеуге болмайды, яғни системаға белгілі бір жұмыстың қоры тән деп айта алмаймыз.

Кинетикалық энергияны берудің басқы түрі – *жылу*. Жылу – термодинамикалық түсінікте энергия берудің микрофизикалық процестерінің жиынтығы. Бір дененің молекулаларының энергиясы басқа дененің молекулаларына жанасқанда беріледі. Жылу процестің жолына тәуелді. Сондықтан дене 1 күйден 2 күйге өтуі үшін жылудың белгілі мөлшері керек деп айта алмаймыз.

Сонымен жылу және жұмыс энергия берудің бірдей емес түрлері, олар системаның 1 күйден 2 күйге өту жолына тәуелді.

Жылусыйымдылық. Жылуды сан жағынан бағалау үшін (дененің қыздырғанда алатын жылуын) жылусыйымдылық деген ұғым пайдаланылады.

Жылусыйымдылық – заттың бірлік мөлшерін 1^0C өзгерту үшін қажет жылу мөлшері. 1 г затты 1^0C қыздыруға кететін жылу мөлшері меншікті жылусыйымдылық ($C_{\text{мен.}}$) деп, а 1 моль зат үшін жұмсалатын жылуды мольдік жылусыйымдылық ($C_{\text{м}}$) деп атайды.

Жылу жолға байланысты болғандықтан жылусыйымдылық та жолға байланысты өзгереді.

Тұрақты қысымда анықталған жылусыйымдылық – *изобарлық жылусыйымдылық* – (C_p), ал тұрақты көлемдегі – *изохорлық жылусыйымдылық* – (C_v) деп аталады. Изобарлық жылусыйымдылық (C_p) изохорлық жылусыйымдылыққа (C_v) қарағанда көбірек, себебі тұрақты қысымда қыздыру ұлғаю жұмысын тудырады.

Егер 1 моль идеал газды тұрақты қысымда қыздырсақ, поршеннің атқаратын жұмысы $p\Delta V = R\Delta T$. Температура 1^0 өзгерсе, жұмыс $p\Delta V = R$. Бұл 1 моль идеал газды 1^0 -қа тұрақты

қысымда қыздыру үшін қажет артық (қосымша) энергия (тұрақты көлемде қыздыруға кететін энергиямен салыстырғанда). Сондықтан, идеал газ үшін: $C_p - C_v = R$.

Сонымен бірге орташа жылуsыйымдылық (температуралар интервалында) және шынайы (нағыз) жылуsыйымдылық (берілген температурада) деген ұғымдар бар:

$$\bar{C} = \frac{q}{T_2 - T_1} \quad (30)$$

мұндағы $\bar{C}$ - орташа жылуsыйымдылық, Дж/К.

Шексіз аз жылудың шексіз аз температураның өзгерісіне қатынасы - нағыз жылуsыйымдылықты береді:

$$C_{\text{іәfûç}} = \frac{\delta q}{dT} \quad (31)$$

Термодинамикалық процестер. Системада термодинамикалық күй параметрлерінің біреуі болса да өзгеруімен жүретін кез келген өзгерісті *термодинамикалық процесс* деп атайды.

Тұрақты температурада жүретін процестерді – *изотермиялық*, тұрақты қысымда– *изобарлық*, тұрақты көлемде – *изохорлық* деп атайды.

Система жылуды алмай да, бермей де жүретін процестерді – *адиабаттық процестер* деп атайды.

Қайтымды термодинамикалық процесс – бұл процесте система өзінің бастапқы күйіне өзін қоршаған ортада ешқандай өзгеріссіз келе алады. Олай болмаған жағдайда термодинамикалық процесс қайтымсыз. Мұндай күйді *тепе-теңдікте тұрған күй* деп атайды. Фазалардың ішінде температура, қысым және құрам біркелкі болмайтын, уақыт бойынша өзгеріп отыратын күйді *тепе-теңсіздік күй* деп атайды.

Ішкі энергия және энтальпия. Системадағы жұмыс оның ішіндегі энергиясының өзгеруі арқасында атқарылуы мүмкін.

Заттың ішкі энергиясы – атомдар мен молекулалардың, сонымен қатар осы атомдар мен молекулаларды құрайтын элементар бөлшектердің кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысынан тұратын толық энергия.

Бірақ системаның кеңістіктегі жағдайына байланысты – потенциалдық энергия мен системаның тұтас қозғалуының кинетикалық энергиясы ішкі энергияға қосылмайды.

Ішкі энергия заттың физикалық күйіне ғана тәуелді, бірақ ол күйге қандай жолмен немесе әдіспен келгеніне тәуелді емес. Сондықтан ішкі энергия, температура, қысым, көлем сияқты күй функциялары болып саналады.

Ішкі энергия экстенсивтік қасиет:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (32)$$

Ішкі энергияны күй функциясы ретінде тәуелсіз параметрлер арқылы белгілеуге болады. Дененің ішкі энергиясы температураға (бөлшектердің кинетикалық энергиясы) және көлемге (потенциалдық энергия) тәуелді:

$$U = f(T, V) \quad (33)$$

Толық дифференциалы мына түрде жазылады:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (34)$$

Химиялық байланыстардың үзілуі және түзілуі потенциалдық энергияның өзгеруімен жүреді.

Көптеген процестер $P = \text{const}$ жағдайда жүргенде энтальпия түсінігін енгізген қолайлы:

$$H = U + PV \quad (35)$$

мұндағы H – энтальпия, P – тұрақты болғандықтан:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (36)$$

мұндағы ΔV – реакция нәтижесінде көлемнің өзгеруі.

Егер $\Delta V > 0$ болса, яғни көлем ұлғая болса: $\Delta H > \Delta U$

Егер $\Delta V < 0$, яғни кішіреюі, онда $\Delta H < \Delta U$.

Егер $\Delta V = 0$, яғни реакция нәтижесінде көлем өзгермесе, $\Delta H = \Delta U$.

Қатты және сұйық заттардың реакцияларында көлем айтарлықтай өзгермейді: ΔH мәні ΔU -ға жақын. Көлем айтарлықтай өзгертін реакциялар үшін (газдардың реакциялары) ΔH -ты идеал газдың $PV = nRT$ теңдеуінен есептеп шығаруға болады.

$$\text{Көлем өзгергенде:} \quad P\Delta V = \Delta nRT \quad (37)$$

мұндағы Δn – реакция нәтижесінде газдың моль санының өзгерісі, оны реакция теңдеуінен анықтайды.

U және P , V күй функциялары болғандықтан олардың қосындысы $(U+PV)$ күй функциясы және оның процестегі өзгерісі процестің жолына тәуелді емес, тек бастапқы және соңғы күйіне ғана тәуелді. Сондықтан:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Энтальпия қысым мен температураға тәуелді:

$$H = f(T, P) \quad (38)$$

Оның толық дифференциалы:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (39)$$

Энтальпия өзгерісі тұрақты қысымда жүретін процестер үшін кең қолданылады. Энтальпияның абсолюттік мәнін термодинамика теңдеуінің көмегімен табуға болмайды, себебі ол үшін энергияның абсолюттік мәні қажет.

Энтальпия – экстенсивтік қасиет. Сондықтан энтальпия мен ішкі энергия – аддитивтік шамалар.

Заттың стандарттық күйі

Заттың энтальпиясы туралы сөз болғанда, сол заттың температура, қысым және физикалық күйі туралы мағлұматтар қажет. Әртүрлі заттардың энтальпияларын, әдетте олардың стандарттық жағдайларында салыстырады.

Заттың стандарттық күйі – белгілі фазалық күйде тұрған (қатты, сұйық, газ) 1 атм. қысымдағы таза заттың күйі.

ΔH_T^0 – деп белгілесе, берілген температурадағы энтальпияның өзгерісін көрсетеді. Егер температура көрсетілмесе, (ΔH^0) , онда $T = 298\text{K}$ (25°C деген сөз).

Сонымен ΔH системаның тұрақты қысымда ($P = \text{const}$) сіңірген (бөлген) жылуы, ал ΔH^0 – стандартты жағдайда (СЖ) сіңірген (бөлген) жылу.

Газ үшін стандартты жағдай: қысым 1 атм., ерітінділер үшін – концентрация = 1 (бірлік концентрация), заттар үшін – олардың белгілі температурада кәдімгі физикалық күйлері.

Стандарттық түзілу энтальпиясы (стандарттық түзілу жылуы)

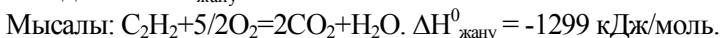
$\Delta H_{\text{түз.}}^0 (\Delta H_{\text{түз.}} \Delta H_f)$ – стандарттық жағдайдағы жай заттардан 1 моль күрделі зат түзілгенде сіңірілетін (бөлінетін) жылу.



Барлық жай заттардың стандарттық түзілу энтальпиялары (стандарттық жағдайда тұрған) нөлге тең деп алынады.

Стандарттық жану энтальпиясы (стандарттық жану жылуы)

$\Delta H_{\text{жану}}^0$ – 1 атм. қысымда оттег қатысында 1 моль зат толық жанғанда бөлінетін жылу. Жанғанда әрқашан жылу бөлінетіндіктен $\Delta H_{\text{жану}}^0 < 0$.



Барлық стандарттық түзілу энтальпиясы және стандарттық жану энтальпиясы заттың 1 молі үшін стандарттық жағдайда анықталады.

Жаттығулар

1. Система түсінігі. Оқшауланған, жабық, ашық системалар. Гомогендік және гетерогендік система.
2. Жұмыс, жылу. Орташа және шынайы жылусиымдылық, температураға тәуелділігі.
3. Түзілу және жану жылулары. Стандарттық жағдай. Эндотермиялық, экзотермиялық процестер.
4. Ішкі энергия және оның қасиеттері, толық дифференциалы.
5. Энтальпия және оның қасиеттері, толық дифференциалы.

6.2. Термодинамиканың бірінші заңы

Термодинамиканың I –заңы – энергия сақталу заңы. Бұл заң дәлелденбейді, адамзат тәжірибесінің қорытындысы ретінде каралады. Мұндай заңдарды табиғат заңы деп атайды.

1 – күйден 2-күйге көшу процесінде система өзін қоршаған ортамен жылу энергиясымен (q) және механикалық энергиямен (A) алмасады.

Термодинамиканың I – заңына сәйкес жылу және жұмыс түрінде бөлінетін немесе сіңірілетін энергия ($q+A$) кез келген

процесс үшін тұрақты. Энергия жоғалып та кетпейді, жоқтан пайда да болмайды, сондықтан $(q+A)$ системаның толық энергиясының өзгерісіне тең. Ол толық энергияны ішкі энергия деп атайды.

Басқа да анықтамалар беруге болады.

I - заң мәңгілік двигатель (қозғағыш машина) болмайтынын көрсетеді. Ондай машина үнемі өзі жұмыс істеуі үшін қажетті энергиядан артық мөлшерде энергия беруі, яғни энергияны жасауға қабілетті болуы керек. Ол I- заңға қайшы келеді.

$$\Delta U = q + A \quad (40)$$

(40) - теңдеу I- заңның математикалық өрнектелуі.

Оны былай айтуға болады: Системаның ішкі энергиясының өсуі системаға берілген жылу мен системаға қарсы істелген қоршаған ортаның жұмысының қосындысына тең.

ΔU – система 1 күйден 2 күйге көшкенде ішкі энергияның өзгеруі.

I – заңның бұл математикалық жазылуында жұмыстың (A) мәні оң шама болса, қоршаған орта системаның үстінен жұмыс жүргізеді. Егер мәні теріс болса, система қоршаған ортаға қарсы жұмыс жүргізеді. Жылудың q оң мәні системаның жылу сіңіретінін, ал теріс мәні системадан қоршаған ортаға жылудың кететінін көрсетеді.

Δ символы макроскопиялық өзгерісті белгілеу үшін, ал **d** шексіз аз өзгерістерді белгілеу үшін қолданылады. Олай болса I – заңды мына түрде де жазуға болады:

$$dU = \delta q + \delta A \quad (41)$$

dU – (толық дифференциал), себебі U күй функциясы $\Delta U = U_2 - U_1$, ал q мен A жолға тәуелді, сондықтан олардың шексіз аз өзгерісі үшін δ символ қолданылады. Екі термин де – жұмыс пен жылу энергияның беру әдістерін сипаттайды.

dU толық дифференциал болғандықтан система 1 күйден 2 күйге өткендегі ішкі энергияның өзгеруі интеграл арқылы анықталады:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta A + \int_1^2 \delta q \quad (42)$$

6.2.1. Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы

1) *Изобарлық процесс қысымның тұрақтылығымен сипатталады. Тұрақты қысымға қарсы ұлғаю жұмысы $\delta A = Pdv$ интегралдағаннан кейін:*

$$A = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) \quad (43)$$

$$A = -p(V_2 - V_1),$$

осыдан $A = PV_2 - PV_1$ аламыз және (11) теңдеуді пайдалансақ, изобарлық процесс жұмысының басқа өрнегін аламыз:

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (44)$$

Термодинамиканың 1-заңынан $\Delta U = q + A$ жылудың мына өрнегін алуға болады: $q_p = \Delta U - A = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$

$H = U + PV$ екенін еске алып жазсақ, $q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$.

$$q_p = \Delta H \quad \delta q_p = dH \quad (45)$$

q_p – система өзгерісінің (процестің) тұрақты қысымдағы жылу энергиясы. Ол процесс кезіндегі энтальпияның өзгерісіне (ΔH) тең және энтальпия күй функциясы болғандықтан бастапқы және соңғы күйге ғана тәуелді.

2) *Изохорлық процестер көлем тұрақтылығымен сипатталады.*

Егер процесс кезінде системаның көлемі өзгермесе, жұмыс атқарылмайды:

$$dV = 0 \text{ болса, } \delta A = -pdV = 0,$$

бұл жағдайда термодинамиканың 1-заңынан алатынымыз: $\delta q = dU$

$$\Delta U = \int_{V=\text{const}} dU = \int_{V=\text{const}} \delta q = q_v$$

Интегралдағаннан кейін $\Delta U = q_v$; $\delta q_v = dU$ (46)

q_v – көлем тұрақты болғанда процестің жылу энергиясы. Ол ішкі энергияның өзгеруіне тең, олай болса қарастырылып отырған системаның ішкі энергиясының азаюы жылуға кетеді, немесе керісінше, жұтылған жылу ішкі энергияны өсіруге жұмсалады.

3) *Изотермиялық процесс температураның тұрақтылығымен сипатталады.*

Айнымалы сыртқы қысымға қарсы ұлғаю кезінде сыртқы қысымшкі қысымнан өте аз шамаға ажыратылатын болса (dP), жұмысты есептегенде $P_{\text{сыртқы}}$ -ның орнына $P_{\text{ішкі}}$ -ні қоюға болады.

$$\dot{A} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ішкі}} dV \quad (47)$$

Бұл күйде интеграл алуға болмайды, сондықтан екі айнымалының біреуінен құтылу керек. Егер газ идеал десек (көптеген газдар төменгі қысым мен жоғары температурада жуықтап алғанда идеал газдардың заңына бағынады), $P = RT/V$. Интеграл астына P -ның мәнін қойып, тұрақты температурада алатынымыз:

$$\dot{A} = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (48)$$

Идеал газдардың заңы бойынша тұрақты температура үшін (48) мына теңдеуге эквивалентті болады:

$$\dot{A} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (49)$$

Температура тұрақты болғандықтан $\Delta U = 0$, $q + A = 0$ немесе

$$q = -A_{\text{м}} \quad (50)$$

($A_{\text{м}}$ – максимальдық жұмыс)

(50)-теңдіктен мынадай қорытынды жасауға болады: изотермиялық процесте системаның үстінен атқарылған жұмыс толығымен жылуға айналады, немесе керісінше, системаға берілген жылу толығымен ұлғаю жұмысына жұмсалады.

4) *Адиабаттық процесс*

Адиабаттық процесс қоршаған ортамен жылу алмаспайтындықтан $q=0$, термодинамиканың 1-заңынан $\delta A = -dU$, осыдан

$$A = -\Delta U \quad (51)$$

яғни жұмыс ішкі энергияның азаюымен жүреді.

$$dU = C_v dT \quad (52)$$

болғандықтан,

$$\delta A = C_v dT \quad (53)$$

Интегралдағаннан кейін:

$$A = C_v (T_1 - T_2) \quad (54)$$

(54)-теңдеуге сәйкес адиабаттық процестің жұмысы газ температурасының өзгерісіне және оның тұрақты көлемдегі жылу сиымдылығына C_v пропорционал. Мұндай жағдайда алынатын жұмыстың мөлшері үлкен деп қорытындылауға болады.

6.2.2. Тұрақты көлемде және тұрақты қысымда жүретін реакциялардың жылу эффектілерінің арасындағы байланыс

Әдетте, көптеген химиялық реакциялар тұрақты атм.қысымда жүргізіледі.

Тұрақты қысымдағы реакция жылуы q_p деп тұрақты қысымда реакция кезінде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу энергиясын айтады. Жоғарыда көрсетілгендей,

$$q_p = \Delta H$$

Ендеше q_p де q_v сияқты күй функциясы болады. Реакция жылуын есептегенде осы маңызды қасиетіне сүйенеді.

q_v – көлем тұрақты болғандағы реакция жылуы;

q_p – тұрақты қысымдағы реакция жылуы.

$H = U + PV$ екені белгілі; Өзгерісі үшін $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ және идеал газдың күй теңдеуінен $P\Delta V = \Delta nRT$ болғандықтан,

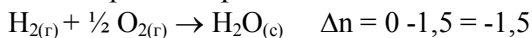
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

$$q_p = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\text{немесе } q_p = q_v + \Delta nRT \quad (55)$$

Ендеше, бұл теңдеу тұрақты қысымдағы реакция жылуы мен тұрақты көлемдегі реакция жылуының арасындағы байланысты анықтайды. Δn – түзілген газ өнімдерінің моль санымен бастапқы газ күйіндегі реагенттердің моль сандарының айырымы. R – универсалдық газ тұрақтысы. T – өнімдер мен реагенттердің температурасы.

Мысалы мына реакция үшін:



Жаттығулар

1. Термодинамиканың 1-заңын толық және шексіз аз өзгерістер үшін бейнелеңіз. Күй функциялары деген не?
2. Термодинамиканың 1-заңын идеал газ қатысатын процестерге қолдану.
3. Қайтымды және қайтымсыз процестерде атқарылатын жұмыстың қайсысы максимальдық болады? Олардың теңдеулері қандай?
4. Ішкі энергия мен энтальпия арасындағы байланыс қалай өрнектеледі?
5. $\text{CH}_3\text{OH} (\text{с}) + 1,5 \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ реакциясы үшін q_p мен q_v арасындағы байланысты бейнелеңіз.

6.2.3. Гесс заңы

Химиялық реакцияның жылу эффектілерін қарастыратын термодинамиканың пәнін термохимия деп атайды.

1840 жылы Гесс термохимияның негізгі заңын ашты. Ол заңды термодинамиканың 1-заңының химиялық түрі деп айтуға болады.

Егер реакцияны бірнеше жолмен жүргізуге болатын болса, онда энтальпияның жалпы өзгерісі (тұрақты қысымдағы реакцияның жылу эффектісі) реакцияның жолына тәуелді емес.

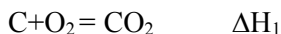
Гесс заңы $P = \text{const}$ және $V = \text{const}$ жағдайындағы процестер үшін дәл орындалады:

$$q_v = \Delta U; \quad q_p = \Delta H.$$

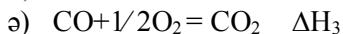
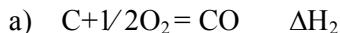
Тек осы жағдайлар үшін жылу эффектісі жолға байланысты емес, химиялық реакцияның ерекшелігіне байланысты.

Бірақ бұл заңды қолдану үшін мына шарттарды сақтау міндет: процестерде *бастапқы* және *соңғы күйлері* бірдей болу керек. Онда тек қана химиялық құрамын ғана емес, олардың тұрған жағдайлары (T , P т.б.) және агрегаттық күйі, ал кристалдық заттар үшін кристалл модификациясы бірдей болуы міндетті.

Мысалы, көміртек диоксидін екі жолмен алуға болады. Бірінші жол бойынша CO_2 бір сатыда алынады:



Екінші жол бойынша CO_2 екі сатыда алынады:



мұндағы $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ – сатыларға сәйкес жылу эффекттері.

Гесс заңы бойынша:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Гесс заңы орындалу үшін екі жолда да бастапқы заттар (C, O_2) мен соңғы зат (CO_2) бірдей күйде болуы шарт. Бірдей күй деген – химиялық құрамы, агрегаттық күйлері мен кристалдық модификациясы, реакция жүру жағдайлары бірдей болуын білдіреді.

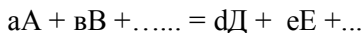
Гесс заңынан термохимиялық есептеулер үшін практикалық маңызы бар бірнеше салдар шығады.

1-салдар: химиялық қосылыстың ыдырау жылуы осы қосылыстың түзілу жылуына абсолюттік шамасы бойынша дәл тең, ал таңбасы жағынан қарама-қарсы болады.

2-салдар: Әртүрлі бастапқы күйлерінен бірдей соңғы күйге келетін екі реакция жүретін болса, осы екі реакцияның жылу эффекттерінің айырмасы бір бастапқы күйден екінші бастапқы күйге көшуінің жылу эффектісі болады.

3-салдар: Бірдей бастапқы күйлерінен әртүрлі соңғы күйге келетін екі реакция жүретін болса, осы екі реакцияның жылу эффекттерінің айырмасы бір соңғы күйден екінші соңғы күйге көшуінің жылу эффектісі болады.

4-салдар: Реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылулары мен бастапқы реагенттердің түзілу жылуларының айырмасына тең.



$$\Delta H = (d\Delta H_{\text{түз. D}} + e\Delta H_{\text{түз. E}} + \dots) - (a\Delta H_{\text{түз. A}} + b\Delta H_{\text{түз. B}} + \dots)$$

$$\text{Немесе} \quad \Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{\text{түз. өнім}}^0 - \sum \Delta H_{\text{түз. реаг.}}^0 \quad (56)$$

Жай заттардың түзілу жылуы нөлге тең деп қабылданады.

(Түзілу жылуы деген не? Еске түсіріңіз).

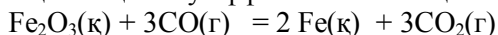
5-салдар: (Жану жылуын еске түсіріңіз). Егер реакцияға қатысушы заттардың жану жылулары белгілі болса, онда реакцияның жылу эффектісін есептеуге болады.

Гесс заңынан шығатын тұжырым бойынша реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттар мен реакция өнімдерінің жану жылуларының айырымына тең:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n \Delta H_{\text{сжылу}}^0)_{\text{заттар}} - \sum (n \Delta H_{\text{сжылу}}^0)_{\text{өнімдер}} \quad (57)$$

Жану жылуларын да заттың 1 моль үшін табады (арнаулы калориметрде) және анықтама кестесінде мәндері келтірілген.

Мысал: 298 К температурада қысым тұрақты жағдайда төмендегі реакцияның жылу эффектісін есептеңіз:



Шешуі: анықтама кестесінен реакцияға қатысушы заттардың түзілу жылуларын табамыз және (56)- теңдеуді қолданамыз:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (3\Delta H_{\text{түз. CO}_2}^0 - 3\Delta H_{\text{түз. CO}}^0 - \Delta H_{\text{түз. Fe}_2\text{O}_3}^0) = \\ &= 3(-393,5) - 3(-110,5) - (821,3) = 27,6 \text{ кДж / моль.} \end{aligned}$$

Жай зат темірдің түзілу жылуы $\Delta H_{\text{түз. Fe}}^0 = 0$.

6.2.4. Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігі

Қатты, сұйық және газдардың жылусыйымдылықтары температураға байланысты өседі. Тек бір атомдық газдар (He, Ar, т.б.) ғана бұл ережеге бағынбайды, олардың жылусыйымдылығы температураға іс жүзінде тәуелсіз. Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігін (әдетте C_p үшін) көпмүшелі температуралық қатар түрінде анықтайды:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{органикалық заттар үшін}) \quad (58)$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (\text{анорганикалық заттар үшін}) \quad (59)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} \quad (\text{органикалық және анорганикалық заттар үшін}) \quad (60)$$

Бұл теңдеулердегі коэффициенттер (a , b , c , c') таза заттарды сипаттаушы тұрақты шамалар (анықтама кестесінен алынады).

Химиялық реакция жүру барысында жылусыйымдылықтың өзгерісі – түзілген өнімдердің жылусыйымдылықтарының қосындысының бастапқы заттардың жылусыйымдылықтарының қосындысының айырымына тең:

$$\Delta C_p = \sum C_{p, \text{өнім}} - \sum C_{p, \text{реаг.}} \quad (61)$$

$$\text{немесе} \quad \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (62)$$

$$\Delta a = \sum a_{(\text{өнім})} - \sum a_{(\text{бастапқы})} \quad (63)$$

Δv , Δc , $\Delta c'$ - коэффициенттері де (63)- теңдеу түрінде есептеледі.

6.2.5. Реакция жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгофф заңы

Процестің жылу эффектісінің температуралық коэффициенті (жылу эффектісінің температураға тәуелділігі) процесс нәтижесінде системаның жылу сыйымдылығының өзгерісіне тең:

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V \quad (64)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta i)}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad (65)$$

ΔC_V , ΔC_P – жылу сыйымдылықтың реакция нәтижесінде өзгерісі.

Жылу эффектісін температураның функциясы ретінде анықтау үшін бұл теңдеуді интегралдайды және интеграл тұрақтысынан құтылу үшін берілген температура интервалында белгілі температурадағы жылу эффектісі белгілі болу керек.

Жылу эффектісінің температураға қалай тәуелді болатыны жылу сыйымдылық өзгерісінің таңбасына, яғни реакция нәтижесінде оның артуына немесе азаюына байланысты:

- 1) $\Delta C_P > 0$ болса, $d\Delta H/dT > 0$ температура өскенде ΔH өседі;
- 2) $\Delta C_P < 0$ болса, $d\Delta H/dT < 0$ температура өскенде ΔH кемиді;
- 3) $\Delta C_P = 0$ болса, $d\Delta H/dT = 0$ ΔH температураға тәуелді емес.

Егер (58), (59) – тәуелділік реакцияға қатысушы барлық заттар үшін белгілі болса, бұл теңдеулерді сәйкес стехиометриялық коэффициенттерге көбейтіп, содан кейін олардың алгебралық қосындысын тауып және бірдей температураның дәрежелері бар мүшелерін біріктіріп $\Delta C = f(T)$ анықтайды.

Осы алынған теңдікті Кирхгофф теңдеуіне қойып интеграл алады. Әдетте интегралдау ΔH мәні белгілі стандарттық 25⁰С (298 К) температурадан белгілі бір температура аралығында

жүргізіледі. Сонда алатынымыз (егер реакция тек қана органикалық заттар қатысуымен жүрсе):

$$\Delta H_{\dot{O}} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{\dot{O}} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{\dot{O}} (\Delta a + \Delta \hat{a} \dot{O} + \Delta c \dot{O}^2) dT =$$

$$= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(\dot{O} - 298) + \frac{1}{2} \Delta \hat{a}(\dot{O}^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c(\dot{O}^3 - 298^3) \quad (66)$$

Енді реакцияға тек қана анорганикалық заттар қатысса:

$$\Delta H_{\dot{O}}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{\dot{O}} (\Delta a + \Delta \hat{a} \dot{O} + \Delta c' \dot{O}^{-2}) dT =$$

$$= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(\dot{O} - 298) + \frac{1}{2} \Delta \hat{a}(\dot{O}^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{\dot{O}} - \frac{1}{298} \right) \quad (67)$$

Жалпы жағдай үшін:

$$\Delta H_{\dot{O}} = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(\dot{O} - 298) + \frac{1}{2} \Delta \hat{a}(\dot{O}^2 - 298^2) +$$

$$+ \frac{1}{3} \Delta c(\dot{O}^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{\dot{O}} - \frac{1}{298} \right) \quad (68)$$

$$\Delta a = \sum_{\mu^+ \gamma \alpha \delta \delta} a - \sum_{\alpha \alpha \eta \delta \delta \cdot \zeta \alpha \delta} a$$

Δa , Δc , $\Delta c'$ – Δa сияқты есептеледі.

Жаттығулар

1. Гесс заңы және түзілу, жану жылулары бойынша реакцияның жылу эффектісін есептеу.
2. Жылусыйымдылық (ЖС). Орташа, нағыз ЖС. Меншікті, мольдік ЖС олардың өлшем бірліктері. Изобарлық және изохорлық ЖС.
3. Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігі (органикалық және анорганикалық заттар үшін) қалай өрнектеледі?
4. Реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділік теңдеулерін V=const және P=const жағдайлары үшін келтіріңіз.
5. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Реакцияның стандартты жағдайдағы $T = 298 \text{ K}$ жылу эффектісін есептеңіз:

а) $p = \text{const}$; ә) $v = \text{const}$

6.3. Термодинамиканың екінші заңы

Термодинамиканың 2-заңы адамзат тәжірибесінің талдау қорытындысы. Ол заң жылу машинасының пайдалы әсер коэффициентін (ПӘК) зерттеу нәтижесінде ашылды. Жылу машинасы (бу машинасы) жылуды жұмысқа айналдыратын құрал. Двигатель (қозғағыш) деп циклді түрде жұмыс істейтін және сондықтан бастапқы күйіне периодты түрде қайтып оралатын құралды айтады. Мұндай құралғы қыздырғыштан энергия алып қанша уақыт болса да жұмыс істей алады. Ал қыздырғыш энергияны отынның жануынан алады.

Ыстық денеден салқын денеге жылу көшкенде жұмыс алуға болады, себебі бұл процесс өздігінен жүреді. Бұл кез келген жылу машинасында іске асатын процесс. Бірақ жылудың бәрі (q_1) (жұмысқа айналмайды, оның тек бір бөлігі ғана айналады: $A = q_1 - q_2$. Қалған бөлігі q_2 төменгі температуралы (T_2) денеге көшеді (жылуалғыш немесе суытқыш). T_1 - қыздырғыштың температурасы.

Сөйтіп мұндай машинаның жұмысы тек қана жылу алып және жұмыс атқару емес, сонымен қатар жылудың кейбір мөлшерін q_2 төменгі температуралы жылуалғыш денеге беріп отыру болып табылады (Карно циклін қараңыз).

Бұл кезде $T_1 > T_2$ болуы шарт, егер $T_1 = T_2$ болса жылу жұмысқа айналмайды.

η – машинаның пайдалы әсер коэффициенті істелінген жұмыстың алған жылуға қатынасымен өрнектеледі:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \quad \text{немесе} \quad \eta = \frac{\dot{Q}_1 - \dot{Q}_2}{\dot{Q}_1} \quad (69)$$

Олай болса жылуды толығымен (100%) жұмысқа айналдыру мүмкін емес.

Соның көмегімен термодинамиканың 2-заңының анықтамасын беруге болады: *жылу машинасының ең үлкен пайдалы әсер коэффициенті машинаның жұмысына қатысушы заттар мен денелердің түрлеріне немесе табиғатына тәуелді емес, ол тек қана қыздырғыш пен суытқыштың температураларына тәуелді (Карно-Клаузиус теоремасы).*

Енді (69) – теңдеуді мына түрде жазуға болады:

$$1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ немесе } \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad (70)$$

мұндағы $\frac{q}{T}$ – процестің келтірілген жылуы деп аталады.

Термодинамиканың 2-заңының тұжырымдары.

«Нәтижесінде жылу толығымен жұмысқа айналатын процесті іске асыру мүмкін емес» (Макс-Планк, Кельвин).

«Идеал жылу машинасының пайдалы әсер коэффициенті қыздырғыш пен суытқыштың температурасымен анықталады» (Сади Карно).

«Барлық әрекеті жылу көзін салқындату арқылы жұмыс өндіруге ғана бейімделген машина жасау мүмкін емес (2-текті мәңгілік двигатель)» (Оствальд). Мысалы: мұхиттардың энергиясының шексіз қорын толық пайдалану мүмкін емес.

Мұхиттардың жылуын пайдалану оның температурасы қоршаған ортадан төмен бола бастаған кезде салқын денеден ыстық денеге жылу берілетін процесс жүргізуге итерер еді, бірақ ол өздігінен жүруі мүмкін емес.

«Температурасы төменірек денеден температурасы жоғарырақ денеге жылу өздігінен берілмейді».

6.3.1. Өздігінен жүретін процестердің мүмкіншілігі және бағыты. Энтропия

Табиғатта өз еркімен жүретін процестерді *өздігінен жүретін немесе табиғи процестер* деп атайды. Жүруі үшін

энергия жұмсалуды талап ететін процестерді өздігінен жүрмейтін процестер дейді.

Кез келген термодинамикалық система үшін оның тұрған жағдайында термодинамикалық процестердің бағытын және өздігінен жүруінің шегін сипаттайтын жалпы критерийі болуы қажет. Мысалы, *оқшауланған система үшін мұндай критерий ретінде энтропия деп аталатын термодинамикалық функцияны атайды*. Басқа жағдайларда тұрған системалар үшін басқа критерий – басқа термодинамикалық параметрлер қолданылады. (Энтропия деген атауды Клаузиус енгізген; грекше «өзгеріске қабілетті» деген мағына береді). 19 ғасырдың ортасында Клаузиус күй функциясы болатын және өзгерісі q/T болатын термодинамикалық функция – энтропия термодинамиканың 2-заңын бейнелеу үшін өте пайдалы екенін көрсетті.

Энтропия – экстенсивтік термодинамикалық шама, ол заттың мөлшеріне тәуелді.

S – таңбасымен белгіленеді және мына қасиеттерімен ерекшеленеді:

Системаның шексіз аз қайтымды өзгерістері үшін:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (71)$$

және шексіз аз өздігінен жүретін қайтымсыз өзгерістері үшін:

$$dS > \frac{\delta q}{T} \quad (72)$$

Энтропия күй функциясы болғандықтан өзгерісі өту жолына тәуелді емес: система 1-күйден 2-күйге өткенде оның өзгерісі (71) – теңдеудің интегралымен бейнеленеді:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} \quad (73)$$

Қайтымды процесс үшін (73) –ден интеграл алғанда:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{q_{\text{ө}}}{T} \quad (74)$$

$q_{\text{ө}}$ – қайтымды процесте сіңірілген жылу.

Термодинамиканың 2-заңының анықтамасы: *оқшауланған системаларда оның энтропиясын жоғарылататын процестер ғана өздігінен жүре алады және ондай процестер берілген жағдайларда энтропияның мәні максимальдық болатын күйге жеткенше ғана жүре алады* ($\Delta S > 0$).

$$dS > \frac{\delta q}{T}, \quad \Delta S > \frac{q}{T} \quad (75)$$

Қайтымды және қайтымсыз процестер үшін теңдеулерді біріктіріп жазсақ:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}, \quad \Delta S \geq \frac{q}{T} \quad (76)$$

(75) - (76) - термодинамиканың 2-заңының математикалық өрнектері.

Оқшауланған системаларда өздігінен жүретін қайтымсыз процестерде

$$dS > 0, \quad \Delta S > 0 \quad (77)$$

Энтропия түсінігін шашырап кеткен энергия өлшемі ретінде жиі қолданады, яғни ΔS мәні үлкен болған сайын пайдалы жұмысқа айналмайтын жылудың көбірек мөлшері кеңістікке тарап кетеді.

Термодинамиканың 1 және 2-заңдарының біріккен теңдеулерін қорытындылап алу үшін термодинамиканың 1-заңының теңдеуіне жұмыс $\delta A = p dV$ және термодинамиканың 2-заңынан жылудың мәндерін δq қояйық:

Термодинамиканың 1- заңы: Термодинамиканың 2-заңы:

$$dU = \delta q + \delta A \quad \delta q = T dS$$

Сонда алынатын термодинамиканың 1- және 2-заңдарының біріккен теңдеулері төмендегідей:

$$dU = T dS + p dV \quad dU < T dS + p dV \quad dU \leq T dS + p dV$$

қайтымды процесс қайтымсыз процесс кез келген процесс

Бөлшектерге (молекулалар, атомдар) әрқашан ретсіз қозғалыс тән болғандықтан, система реттілігі көбірек күйден реттілігі азырақ күйге өздігінен көшуге тырысады. Мысалы, жылудың ыстық денеден салқын денеге берілісі, газдың

араласуы ретсіздігі көбірек күйге көшуіне әкеліп соғады. Ретсіздіктің сан мөлшерін энтропия көрсетеді.

Бірақ бұдан кері бағытта процесс жүрмейді деген ұғым тұмауы керек. Ол тек өздігінен жүрмейді ($\Delta S < 0$), оның жүруі сырттан жұмыс жасалуын талап етеді.

6.3.2. Энтропия және ықтималдық

Термодинамиканың 2-заңы статистикалық заң. Ол уақиғалардың үлкен санын қарастырғанда ғана қолданылады. Өздігінен жүретін процестер – бұл біздің айналамызда жүріп жататын ықтималдығы көбірек процестер.

Статистикалық термодинамикада микроскопиялық параметрлер қолданылады. Системаның макроскопиялық күйі – оның қысымы, температурасы, химиялық құрамы сияқты макроскопиялық параметрлері белгілі болған жағдайда анықталады. Системаның микроскопиялық күйі – оның әрбір бөлшектерінің бір-біріне қатысты сипаттамалары белгілі болған жағдайда анықталады.

Белгілі макроскопиялық күйге микроскопиялық күйлердің өте үлкен саны сәйкес келеді. Бұл *микроскопиялық күйлердің саны термодинамикалық ықтималдықты көрсетеді.*

Энтропия системаның термодинамикалық ықтималдығының W функциясы:

$$S = k \ln W \quad (78)$$

Демек, системаның энтропиясы оның күйінің термодинамикалық ықтималдығының логарифміне пропорционал. Мұндағы k – Больцман тұрақтысы. Бұл маңызды қатынас (78) қазіргі статистикалық термодинамиканың негізін қалайды. Термодинамиканың 2-заңын енді былай айтуға болады: *Оқшауланған система микроскопиялық күйлерінің саны ең көп болатын ықтималдық күйіне жетуге тырысады.*

Термодинамиканың 3-заңы постулат ретінде тұжырымдалады:

Абсолюттік нөл температурада идеал кристалл түріндегі таза заттың энтропиясы нөлге тең.

Бұл 0 К температурада толық реттілік орын алатынын көрсетеді. Белгілі макроқүй тек қана жалғыз микроқүй $W = 1$ арқылы іске асады:

$$S = k \ln 1 = 0 \quad (79)$$

(79) теңдеу – термодинамиканың 3-заңы болып саналады.

Термодинамиканың 3-заңы барлық таза заттардың абсолюттік энтропиясын кез келген температурада анықтауға мүмкіндік береді.

Заттардың энтропияларының мәндерін салыстыру үшін оларды стандарттық жағдайда қарайды:

$T = 298\text{K}$, $P = 101325 \text{ Па}$, ерітінділер үшін концентрациясы немесе активтілігі 1-ге тең.

Осы жағдайда анықталған энтропияны S_{298}^0 деп белгілеп *стандарттық энтропия деп атайды*, өлшем бірлігі – Дж/К моль.

6.3.3. Энтропия өзгерісін есептеу

1) *Қайтымды изотермиялық процестер* (балқу, булану т.б. фазалық өзгерістер) үшін энтропия өзгерісі:

$$\Delta S = q/T = \Delta H/T. \quad (80)$$

мұндағы ΔH – фазалық өзгеріс жылуы, T – фазалық өзгеріс температурасы (К).

2) *Идеал газдың изотермиялық ұлғаюы*

Идеал газдың 1 моль V_1 көлемінен V_2 -ге дейін ұлғайсын ($T = \text{const}$).

Газдың бастапқы 1-күйінің көлемін V_1 , ықтималдығын W_1 , энтропиясын S_1 деп, ал соңғы күйінің көлемін V_2 , ықтималдығын W_2 , энтропиясын S_2 деп белгілейік. Газдың 1-күйінен 2-не дейін изотермиялық ұлғаюы кезінде энтропия ΔS шамасына өзгереді:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2 - R \ln W_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$S = k \ln W$ – 1 молекула үшін; $k = R/N$; 1 моль газ үшін энтропияны есептегенде теңдіктің екі жағын Авагадро тұрақтысына көбейтеміз: $S \cdot N = k \cdot N \cdot \ln W$. $k \cdot N = R$ болғандықтан, мольдік энтропияны есептеу үшін теңдікті $S = R \ln W$ түрінде қолданамыз.

Бұл жерде нәтижелерді өңдеудің бір ерекшелігімен кездесеміз. Бір шаманы екіншісіне бөлу операциясын орындағанда бұл шамаларды оларға пропорционалдық басқа шамалармен алмастыруға болады (пропорционалдық коэффициенттерін білмей-ақ).

$$\Delta S = R \ln \frac{W_2}{W_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (81)$$

$$\text{немесе } \Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (82)$$

Идеалдық газдың энтропиясы тұрақты температурада көлемі үлкейген сайын өседі, қысымы артқан сайын кемиді.

3) *Температура өзгергенде таза заттың энтропиясының өзгеруі*

Температура өзгергенде таза заттың энтропиясының өзгерісін заттың физикалық күйі тұрақты жағдайы үшін есептейміз.

Процесс тұрақты қысымда жүрсін делік.

Энтропия өзгерісін ΔS анықтағанда процесс қайтымды деп есептейміз.

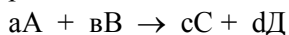
$$P = \text{const} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{кайт.}}}{T}; \quad (C_P = \frac{\delta q_P}{dT}; \delta q_P = C_P dT)$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (83)$$

$$V = \text{const} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (84)$$

4) *Химиялық реакциялардың энтропия өзгерісін есептеу*

Таза заттардың абсолюттік энтропиясын кез келген температурада есептеуге болатындықтан химиялық реакциялардағы энтропия өзгерісін анықтауға болады. Энтропия күй функциясы болғандықтан оның өзгерісі реакция жағдайындағы температура мен қысымда өнімдер мен бастапқы заттардың абсолюттік энтропияларының айырымына тең. Төмендегі реакция үшін:



$$\Delta S_T = [cS_T(C) + dS_T(D)] - [aS_T(A) + bS_T(B)]$$

$$\Delta S_T = \sum S_{T(\text{өнім})} - \sum S_{T(\text{баст.})}$$

Стандарттық жағдай үшін:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298(\text{өнім})}^0 - \sum S_{298(\text{баст.})}^0 \quad (85)$$

Қорытынды: Оқшауланған системада процестер адиабатты жүреді: $q = 0$.

Ендеше, термодинамиканың 2-заңына сәйкес процесс қайтымды болса

$$\left(\Delta S = \frac{q}{T} \right) \Delta S = 0; \quad dS = 0$$

Кез келген өздігінен жүретін процесс кейбір дәрежеге дейін қайтымсыз. *Оқшауланған системада өздігінен жүретін қайтымсыз процестер үшін $\Delta S > 0$; $dS > 0$; $(\Delta S > q/T)$.* Бұл оқшауланған системаларда процестердің өздігінен жүруінің термодинамикалық критерийі. Алайда, іс жүзінде (табиғи процестерде, техникада) металлургиялық процестердің көпшілігі оқшауланған системада емес, жылу алмасу арқылы жүреді. Мұндай жағдайда процестерді сипаттау үшін энтропия қолайлы емес, сондықтан басқа термодинамикалық функциялар енгізіледі.

Мысал: 1 моль темірдің кристалдық күйден сұйық күйге айналғанда энтропия өзгерісін есептеңіз. Балку жылуы $\Delta H_{\text{балку}}^0 = 13765 \text{ Дж/моль}$, балку температурасы 1536°C (1809 K).

Шешуі: энтропия өзгерісі тұрақты қысымда жүретін қайтымды процесс үшін (77) – теңдеу бойынша есептеледі: $\Delta S = S_{\text{Fe(сұйық)}} - S_{\text{Fe(қатты)}} = \Delta H_{\text{балку}}^0 / T_{\text{балку}} = 3765 / 1809 = 7,61 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$.

Жауабы: Ричардстың эмпирикалық ережесіне бағынып тұр; ол ережеге сәйкес жай заттардың, оның ішінде металдардың балку энтропиялары өзара жақын және R мәніне ($8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$) жуық болады. Әдетте қосылыстар үшін $\Delta S_{\text{балку}} > R$.

Жаттығулар

1. Термодинамиканың 2-заңы. Қайтымды және қайтымсыз процестер.
2. Энтропия - өздігінен жүретін процестердің критерийі.

3. Термодинамиканың 3-заңы. Энтропияның абсолюттік мәні.
4. Фазалық өзгерістің энтропиясын есептеу.
5. Температура өзгергенде таза заттың энтропия өзгерістерін есептеу.

6.3.4. Изобарлық, изохорлық потенциалдар

Жоғарыда көрсетілгендей, окшауланған системаларда процесс өздігінен энтропия артуымен жүреді және тепе-теңдік жағдайына жеткенде оның мәні максимальдық болады. Сондықтан *энтропия өзгерісі процестердің жүру бағытын тек окшауланған системалар үшін ғана көрсетеді*. Алайда, практика жүзінде көпшілік процестер окшауланбаған системаларда жүреді. Барлық өндірістік агрегаттардың жұмысы жылу алмасумен және көлем өзгеруімен байланысты. Сондықтан мұндай системалар үшін тепе-теңдіктің басқа критерийлерін таңдау қажеттігі туындайды. Осы тұрғыдан пайдалы қасиеттері бар үш функция кіргізу қолайлы: G , F және μ . *Изобарлық потенциал G (Гиббстің еркін энергиясы) – тұрақты қысым мен тұрақты температурада системаларда жүретін процестердің бағытын анықтайды.*

Изохорлық потенциал F (Гельмгольцтің еркін энергиясы) – тұрақты көлем мен тұрақты температурада системаларда жүретін процестердің бағытын анықтайды.

Химиялық потенциал μ химиялық және физикалық процестердің бағытын анықтаушы интенсивтік шама.

Изобарлық потенциал

Изобарлық потенциал (ИБП) басқа термодинамикалық функциялар арқылы мына қатынаспен анықталады:

$$G = H - TS \quad \text{немесе} \quad G = U + PV - TS \quad (86)$$

Бір күйден екінші күйге көшкенде системаның изобарлық потенциалының өзгерісі:

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ \Delta G &= \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = \Delta H - \Delta(TS) \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned}$$

Соңғы теңдеуден G – күй функциясы екені айқын көрінеді.

Еркін энергия өзгерісінің физикалық мәнін қарастырайық. Температура мен қысым тұрақты болғанда

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$\Delta U = q + A$ екенін еске алсақ,

$$\Delta G = q + A + P\Delta V - T\Delta S \quad (87)$$

Толық жұмыс системаның атқаратын пайдалы жұмысы мен қысымға қарсы атқарылатын механикалық жұмысының қосындысына тең:

$$A_{\text{қайт.}} = -P\Delta V + A'_{(\text{қайт.пайд.})} \quad (88)$$

$$\text{Ендеше} \quad \Delta G = A_{\text{қайт.}} + q_{\text{қайт.}} + P\Delta V - T\Delta S \quad (89)$$

(88) тендеуден (87)–ге $A_{\text{қайт.}}$ –ның мәнін және $q_{\text{қайт.}} = T\Delta S$ қойсақ:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -P\Delta V + A'_{(\text{қайт.пайд.})} + T\Delta S + P\Delta V - T\Delta S \\ \Delta G &= A'_{(\text{қайт.пайд.})} \end{aligned} \quad (90)$$

Сонымен еркін энергияның өзгерісі системаның атқаратын пайдалы жұмысына тең. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тендеуде ΔH – энергетикалық фактор, $T\Delta S$ – энтропиялық фактор.

Энергетикалық фактор система энергиясының минималь күйге көшуін көрсететін фактор. Энергетикалық факторды сан жағынан жылу эффектiсiнiң мәні (ΔH) бойынша бағалайды.

Энтропиялық фактор системаның көбірек ретсіздік күйіне көшуін анықтайды. Энтропиялық фактор температураның болуын, қыздырғанда системаның ретсіздігі артатынын көрсетеді. $T\Delta S$ көбейтіндісі энергия бірлігімен өлшенеді (ΔH сияқты, К·Дж/К = Дж). Екі фактор химиялық процеске қарама-қарсы әсер етеді. Химиялық процестің жүру мүмкіншілігі осы факторлардың арақатынасы арқылы анықталады.

Процесс жүру үшін қолайлы жағдай болып системаның энергиясының кемуі мен энтропиясының өсуі саналады:

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0$$

Демек, химиялық реакция жүруінің принципіалдық мүмкіндігі:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \Delta G < 0, \quad dG < 0$$

Энергетикалық және энтропиялық факторлардың әсерлері теңескенде ($\Delta H = T\Delta S$) химиялық тепе-теңдік орнайды:

$$\Delta G = 0; \quad dG = 0.$$

$\Delta G > 0$ болса процесс кері бағытта өздігінен жүреді.

Изохорлық потенциал (ИХП)

Изохорлық потенциал (F) мынадай термодинамикалық функциялар арқылы анықталады:

$$F = U - TS \quad (91)$$

немесе изохорлық потенциал өзгерісі:

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$$

Температура тұрақты жағдайда және термодинамиканың 1-заңына сәйкес:

$$\begin{aligned} \Delta F &= q_{\text{кайт.}} + A_{\text{кайт.}} - T\Delta S = T\Delta S + A_{\text{кайт.}} - T\Delta S \\ \Delta F &= A_{\text{кайт.}} \end{aligned} \quad (92)$$

Сонымен изохорлық потенциалдың өзгерісі изотермиялық процесте атқаруға болатын максималь жұмысқа тең.

$U = F + TS$ теңдеуі бойынша ішкі энергияны екі бөліктен тұрады деп қарастыруға болады: F – жұмысқа айналатын еркін энергия, TS – байланған энергия, оны жұмысқа айналдыру мүмкін емес, жылуға ғана айналады.

Изобарлық потенциал мен изохорлық потенциалдың толық дифференциалдарын өрнектейік ($F = U - TS$):

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (93)$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (94)$$

(93) пен (94) теңдеулеріне термодинамиканың 1-заңы бойынша dU –дың мәнін қойсақ:

$$(dU = \delta q + \delta A, \delta q = TdS, \delta A = -PdV, dU = TdS - PdV)$$

$$\begin{aligned} dF &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ dF &\leq -SdT - PdV \end{aligned} \quad (95)$$

$$\begin{aligned} dG &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \\ dG &\leq -SdT + VdP \end{aligned} \quad (96)$$

Теңдік белгісі қайтымды, ал теңсіздік қайтымсыз процестер үшін қолданылады. Осы қатынастардан изохорлы-изотермиялық процестер үшін ($V = \text{const}, T = \text{const}$),

$$\text{яғни } dV=0, dT=0 \text{ болғанда} \quad dF \leq 0 \quad (97)$$

Ал изобарлы-изотермиялық процестер үшін ($P = \text{const}, T = \text{const}$), яғни $dP=0, dT=0$ болғанда:

$$dG \leq 0 \quad (98)$$

Осыдан өте маңызды қорытынды туады: *Температура мен көлем тұрақты болатын системада изохорлық потенциалдың азаюымен ғана жүретін процестер өздігінен жүреді:*

$$dF = 0, \quad d^2F > 0 \quad (99)$$

Тұрақты температура мен қысымда тұрған системаларда изобарлық потенциалдың азаюымен ғана жүретін процестер өздігінен жүреді.

Ол процестердің шегі, яғни тепе-теңдік жағдайы G функциясының берілген жағдайда минимальдық мәнге жетуімен анықталады.

$$dG=0, \quad d^2G > 0 \quad (100)$$

Бірақ бұдан F және G функциясының өсуімен жүретін процестер болмайды деген түсінік тұмау керек. Ондай процестер сырттан жұмыс жасағанда ғана іске аса алады (электр тогының немесе жарықтың әсерімен).

(91) теңдікті ($F = U - TS$) тұрақты температура үшін изохорлық потенциалдың толық дифференциалы түрінде жазсақ:

$$dF = dU - TdS \quad (101)$$

мұндағы dU – энергетикалық фактор, ал TdS – энтропиялық фактор деп аталады. Процестің өздігінен жүру мүмкіндігі осы екі фактордың қатынасымен анықталады.

Термодинамиканың 2-заңына сәйкес өздігінен жүретін процесс үшін $dF < 0$ және тепе-теңдік жағдайында $dF = 0$.

6.3.5. Изобарлық және изохорлық потенциалдардың температураға тәуелділігі

Температура өзгергенде изобарлық және изохорлық потенциалдың өзгерісі энтальпияның және ішкі энергияның өзгерісімен қарапайым қатынаспен анықталады. Бұл байланысты бір-біріне тәуелсіз Гиббс пен Гельмгольц ұсынған. Осы функциялардың процесс нәтижесіндегі өзгерістері:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (102)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (103)$$

(102), (103) – Гиббс-Гельмгольц теңдеулері деп аталады.

6.3.6. Химиялық потенциал

Осы уақытқа дейін қарастырған термодинамикалық қатынастар химиялық реакция нәтижесінде заттың моль санының өзгеруін немесе бір фазадан екінші фазаға көшуін есепке алмады. Мысалы, системаның ішкі энергиясы S және V -ның функциясы деп қана қарастырылады. Өзін қоршаған ортамен жылумен және жұмыспен алмасатын ашық системалар қоршаған ортамен затпен де алмаса алады. Соның нәтижесінде әртүрлі заттардың моль сандарының ($n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$) өзгерісін есепке алу үшін термодинамикалық теңдеулерді мына түрде жазуымыз керек:

$$dU = TdS - PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V,S,n_j(j \neq 1)} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{V,S,n_j(j \neq k)} dn_k \quad (104)$$

мұндағы n_j – деп i -компонентінен басқа заттардың моль сандарын белгілейді.

Сонда i -компонентінің химиялық потенциалы (μ_i) мына шамаға тең болады:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j(j \neq i)} \quad (105)$$

Бұл туынды системаға кіретін компоненттердің моль санының өзгеруіне байланысты оның ішкі энергиясының өзгерісін анықтайды.

$$\text{Онда} \quad dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (106)$$

$$\text{Сол сияқты} \quad dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i, \quad (107)$$

$$\text{мұндағы} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j(j \neq i)}.$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i, \quad (108)$$

$$\text{мұндағы} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (109)$$

$$\text{мұндағы} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

Демек, i -компонентінің химиялық потенциалы тұрақты температура мен қысым жағдайында (басқа компоненттердің моль саны тұрақты болғанда) осы i -затының 1 молін қоспаның өте үлкен мөлшеріне қосқанда Гиббс энергиясының өзгерісіне тең (қоспаның мөлшері үлкен болғанда құрамы іс жүзінде өзгермейді деп қарауға болады).

Химиялық потенциалдар әрқашан заттың 1 моліне қатысты қаралатындықтан, олар қоспаның жалпы моль санына тәуелді емес, тек қана қоспаның құрамына және қысым мен температураға тәуелді.

Қысым мен температура тұрақты болғанда ($dP = 0$, $dT = 0$):

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (110)$$

Сонымен химиялық потенциалдар кез келген термодинамикалық потенциалдың берілген заттың моль саны бойынша (басқа компоненттердің моль саны және сәйкес күй параметрлерінің тұрақты болу кезінде) дербес туындысы. J –индексі i -ден басқа компоненттердің тұрақты болатындығын көрсетеді.

(107-109) теңдеулер – ашық системалар үшін фундаменталдық болып саналады.

Бұл жаңа түсініктің мәні неде? Кез келген энергияның түрін екі шаманың көбейтіндісі (интенсивтік фактор және сыйымдылық фактор) деп қарауға болатынын білеміз. Сол сияқты химиялық энергияны да екі шаманың көбейтіндісі μdn десек, μ - интенсивтік фактор, dn - сыйымдылық фактор болатыны көрініп тұр. Әртүрлі потенциалдармен сипатталатын системалар өзара әрекеттескенде сәйкес сыйымдылық фактордың өзгеруі нәтижесінде потенциалдардың теңесетіні белгілі. Мысалы, қысым көлем өзгеруімен, температура энтропия өзгеруі нәтижесінде теңеседі. Сол сияқты химиялық потенциал концентрация өзгеруі нәтижесінде теңеседі. Химиялық потенциалдың кез келген термодинамикалық системаның тепе-теңдік жағдайын анықтаушы қасиетін қарастырайық. Система көп фазалы, көп компонентті және изобарлы-изотермиялық күйде тұр делік. Мұндай системаның тепе-теңдік критерийі:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (111)$$

Осы системада i -компонентінің dn_i моль саны α фазадан β фазаға ауыссын, қалғандары $dn_j = 0$, ($j \neq i$). Сонда $dn_i^\beta = dn_i^\alpha$, өйткені зат α фазадан β фазаға өтеді.

α фаза үшін $dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i$, β фаза үшін $dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i$

Система үшін Гиббс энергиясының толық өзгерісі:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i$$

(110)- теңдеуге сәйкес, тепе-теңдік орнаған жағдайда:

$$\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0. \quad (112)$$

(110) мен (111) - теңдеулерінен шығатын тепе-теңдік шарты:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (113)$$

Тепе-теңдік жағдайында кез келген компоненттің химиялық потенциалы системаның барлық нүктелерінде бірдей болады.

Егер система тепе-теңдік күйінде болмай, мысалы, $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ болса, системаны тепе-теңдік күйге жақындататын процесс, яғни i -компонентінің α фазадан β фазаға көшуі, жүре бастайды және ол процесс $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ шарты орындалғанша жүреді.

Сонымен химиялық потенциал берілген компоненттің өзгеріс кезінде бір фазадан екінші фазаға өз еркімен көшуінің мүмкіншілігін және шегін анықтайтын функция (булану, еру, кристалдану, әрекеттесу).

Химиялық потенциал күй функциясы және оның мәні температура, қысым (немесе көлем) және концентрацияға тәуелді.

$$1 \text{ моль идеал газ үшін } \mu = \mu^0 + RT \ln X_i \quad (114)$$

$$\text{немесе } \mu = \mu^0 + RT \ln P_i$$

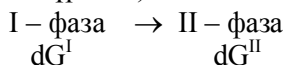
мұндағы X_i – i компонентінің мольдік үлесі, P_i – i компонентінің газдар қоспасындағы парциалдық қысымы, μ^0 - константа, ол $X_i = 1$ тең болғанда $\mu^0 = \mu$.

Демек, процестің өз бетімен жүру мүмкіндігінің жалпы шарты $\sum \mu_i dn_i < 0$, ал тепе-теңдік жағдайда $\sum \mu_i dn_i = 0$.

6.3.7. Термодинамиканың 2-заңының фазалық өзгерістерге (булану, балқу, т.б.) қолданылуы

Заттың бір фазадан екінші фазаға (химиялық реакция жүрмей) көшуін *фазалық өзгеріс* деп атайды. Фазалық өзгерістің маңызды параметрі – температура. Ал, фазалық өзгеріс температурасы қысымға тәуелді. Осы тәуелділікті 2-заңның негізінде қорытындылайық.

Заттың 1 молі 1-фазадан 2-фазаға көшіп тепе-теңдік орнауын қарастырайық (Р және Т тұрақты).



Екі күйі үшін Гиббс энергиясының толық дифференциалы:

$$dG^{\text{I}} = V^{\text{I}} dP - S^{\text{I}} dT$$

$$dG^{\text{II}} = V^{\text{II}} dP - S^{\text{II}} dT$$

Тепе-теңдік жағдайында соңғы күйінің энергия өзгерісінен бастапқыны алып тастасак:

$$(V^{\text{II}} - V^{\text{I}})dP - (S^{\text{II}} - S^{\text{I}})dT = 0 \text{ немесе } (V^{\text{II}} - V^{\text{I}})dP = (S^{\text{II}} - S^{\text{I}})dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{\text{II}} - S^{\text{I}}}{V^{\text{II}} - V^{\text{I}}} \quad (115)$$

$V^{\text{II}} - V^{\text{I}}$ - екі фазаның мольдік көлемдерінің айырымы.

Фазалық өзгеріс изотермиялық және қайтымды процесс деп қарастырсақ:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (116)$$

мұндағы ΔH – фазалық өзгерістің жылуы.

(116) мәнін (115) – теңдеуге қойсақ:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V^{\text{II}} - V^{\text{I}})} \quad (117)$$

(117) – барлық фазалық өзгерістер үшін $\frac{dP}{dT}$ тәуелділігін

сипаттайтын *Клаузиус-Клапейрон теңдеуі*. Оны булану процесі үшін қолдансақ, (117) – теңдеу мына түрге айналады:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (118)$$

интегралдағаннан кейін алатынымыз:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} + const \quad (119)$$

мұндағы *const* – интегралдау тұрақтысы. Бұл алынған түзу сызықты теңдеуді графиктік түрде $\ln P = f(1/T)$ координатасында тұрғызғанда түзудің қисаю коэффициенті $\Delta H/R$ мәніне тең болады; осыдан булану процесінің жылуын - ΔH мәнін анықтайды.

(118) – теңдеуді T_1 - T_2 аралығында интегралдағанда, төмендегі теңдеу алынады:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{бул.}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (120)$$

Екі температурадағы бу қысымдарының мәндері белгілі болса, реакцияның стандарттық энтальпиясын, яғни жылу эффектісін ΔH есептеуге болады.

Жаттығулар

1. Изобарлық және изохорлық потенциалдар, олардың физикалық мәні.
2. Химиялық потенциал қандай системалар үшін қолданылады?
3. Клаузиус-Клапейрон теңдеуін булану процесі үшін қорытындылаңыз.
4. Энтропия өзгерісін (Дж/ моль · К) мына процестер үшін есептеңіз:
 - а) 1 моль алюминий 660°C балку нүктесінде балқығанда ($\Delta H_{\text{балқу}} = 7,99$ кДж/ моль); ә) 2 моль сұйық оттек қайнау нүктесінде $-182, 97^\circ$ ($\Delta H_{\text{бул}} = 6,820$ кДж/ моль) буланғанда. Жауабы; а) 8,56; ә) 151,5

7. Химиялық тепе-теңдік

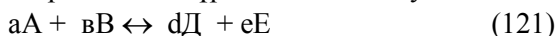
Термодинамиканың 2-заңынан шығатын жалпы қатынастар химиялық тепе-теңдік орнау жағдайының мүмкіншілігін береді. Химиялық реакция кезінде орнайтын тепе-теңдіктің қарапайымы болып, фазалық өзгеріссіз жүретін реакциялар саналады. Оның үстіне, бастапқы заттар да, өнімдер де бір фазада тұрады делік. Мысалы, газдардың арасындағы немесе ерітінділерде жүретін реакциялар (система гомогендік).

Химиялық реакциялар, әдетте, аяғына дейін жүрмейді, яғни бастапқы заттар толығымен өнімге айналмайды. Химиялық реакциялар кез келген өздігінен жүретін процестер сияқты, тепе-теңдік күйге жеткенше ғана жүреді.

1867 жылы Гильдберг және Вааге массалардың әрекеттесу заңын тұжырымдады: ***Химиялық реакциялардың жылдамдығы әрекеттесуші заттардың массаларына тура пропорционал.***

Әрекеттесуші заттардың массалары деп заттардың мольдік концентрациясын айтады.

Қайтымды реакцияларды жалпы түрде былайша жазуға болады:



Жоғарыдағы заң бойынша тура бағыттағы реакцияның жылдамдығы:

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad (122)$$

k_1 – пропорционалдық коэффициент, тура бағытта жүретін химиялық реакцияның жылдамдық константасы. Сол сияқты, кері бағытта жүретін реакцияның жылдамдығы:

$$V_2 = k_2 C_D^d \cdot C_E^e \quad (123)$$

k_2 – кері реакцияның жылдамдық константасы.

Химиялық тепе-теңдік орнағанда $V_1 = V_2$ демек,

$$k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_D^d \cdot C_E^e$$

немесе $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$ $\frac{k_1}{k_2} = K$ деп белгілесек,

$$K = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} \quad (124)$$

(124) – теңдеуі массалардың әрекеттесу заңы немесе тепе-теңдік константасының K_c өрнегі. Тепе-теңдік константасының өрнегін жазған кезде реакция теңдеуінің оң жағындағы қосылыстардың (өнімдердің) концентрацияларын бөлшектің алымына, ал сол жақтағы қосылыстардың концентрацияларын (әрекеттесуші заттардың) бөліміне жазуға келісілген. Ендеше, оған мынадай анықтама беруге болады:

егер қайтымды реакция тепе - теңдік жағдайға жетсе, онда өнімдердің концентрацияларының көбейтіндісінің бастапқы реагенттердің концентрацияларының көбейтіндісіне қатынасы берілген температурада тұрақты шама.

Тепе-теңдік константасы температураға байланысты өзгереді, әрекеттесуші заттардың (тура және кері бағыттағы) концентрацияларына тәуелді емес. Тепе-теңдік константасы реакция өнімдерінің максимальдық шығымын есептеуге мүмкіндік береді.

7.1. Массалардың әрекеттесу заңының термодинамикалық қорытылуы

Химиялық тепе-теңдіктің негізгі заңы – массалардың әрекеттесу заңын кинетикалық шешіммен шығардық. Алайда, жылдамдықтары жоғарыда көрсетілгендей, концентрациялардың тәуелділігімен сипатталатын химиялық реакциялар өте сирек кездеседі. Сондықтан массалардың әрекеттесу заңының кинетикалық шешімі әрқашан дұрыс бола бермейді. Термодинамиканың 2-заңы бойынша тепе-теңдік критерийі:

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

мұндағы μ_i - i – компонентінің химиялық потенциалы; dn_i – осы компоненттің моль санының өзгеруі.

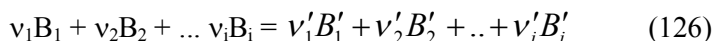
Бұдан бұрын қарастырғанда барлық компоненттердің моль сандарын бір-біріне тәуелсіз деп есептедік. Бірақ, химиялық реакция жүргенде ол тәуелсіздік орындалмайды.

Егер реакцияға B_1 затының dn_1 – моль түссе, онда реакцияға түскен B_2 затының моль саны

$$dn_2 = - \frac{v_2}{v_1} dn_1 \quad (125)$$

(-) таңбасы реакцияға түскен заттың моль санының кемігенін көрсетеді.

Гомогендік химиялық реакцияның теңдеуін схемалық түрде жазайық:



$v_1, v_2, \dots v_i$ – бастапқы реагенттердің, ал $v'_1, v'_2, \dots v'_i$ – өнімдердің стехиометриялық коэффициенттері.

(125)- теңдеуге сәйкес, (126) -реакция теңдеуінің сол жағындағы барлық заттар үшін:

$$dn_i = - \frac{v_2}{v_1} dn_1 \quad (127)$$

ал оң жағындағы заттар үшін:

$$dn'_i = \frac{v'_i}{v_1} dn'_1 \quad (128)$$

Енді тепе-теңдік шарты $\sum \mu_i dn_i = 0$ мынадай түрге көшеді:

$$\sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i \frac{v_i}{v_1} dn_i = \frac{dn_1}{v_1} \sum \mu_i v_i = 0$$

осыдан

$$\sum \mu_i v_i = 0 \quad (129)$$

Мұнда (126) -теңдеудің сол жағындағы барлық заттар үшін v минус (-) таңбамен, алынады. Демек, химиялық тепе-теңдік проблемасын шешу үшін

$\sum \mu_i v_i = 0$ -алгебралық қосындысын тауып нөлге теңестірсе болды. Ол үшін химиялық потенциалдың (μ) теңдеуі белгілі болуы керек.

Реакцияға қатысушы барлық реагенттер идеал газ күйінде болсын делік. Онда

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i.$$

P_i - коспадағы i -компонентінің парциалдық қысымы. Ендеше,

$$\sum \mu_i v_i = \sum v_i \mu_i^0 + \sum v_i RT \ln P_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln P_i^{v_i} = 0$$

$$\sum \nu_i \mu_i^0 = -RT \sum \ln P_i^{\nu_i} \quad \sum \ln P_i^{\nu_i} = -\frac{\sum \nu_i \mu_i^0}{RT} \quad (130)$$

Тұрақты температурада бұл теңдіктің оң жағы тұрақты, оны K_p деп белгілесек:

$$\sum \ln P_i^{\nu_i} = \ln K_p \quad (131)$$

Логарифмдердің қосындысы логарифмдердің көбейтіндісіне тең болғандықтан және барлық ν' – оң, ал барлық ν - теріс таңбалы екендігін ескерсек, онда:

$$\frac{P_{B'_1}^{\nu'_1} \cdot P_{B'_2}^{\nu'_2} \dots P_{B'_i}^{\nu'_i}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \dots P_{B_i}^{\nu_i}} = K_p, \quad (132)$$

немесе қысқаша белгілесек:
$$\frac{\prod P_{B'_i}^{\nu'_i}}{\prod P_{B_i}^{\nu_i}} = K_p \quad (133)$$

Парциалдық қысымның орнына газдардың концентрациясын C_i – қоюға болады ($C_i = \nu_i/V$). ν_i – моль саны, V - көлемі.

Газ қоспасы идеалдық болғанда:

$$C_i = \frac{\nu_i}{V} = \frac{P_i}{RT}; \quad (PV = \nu RT)$$

немесе $P_i = C_i RT \quad (134)$

(133) -теңдеуіне (134) –ден P_i – н мәнін қойсақ, алатынымыз:

$$\frac{C_{B'_1}^{\nu'_1} \cdot C_{B'_2}^{\nu'_2} \dots C_{B'_i}^{\nu'_i}}{C_{B_1}^{\nu_1} \cdot C_{B_2}^{\nu_2} \dots C_{B_i}^{\nu_i}} = K_c. \quad (135)$$

олай болса, $K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}, \quad (136)$

мұндағы $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{өнім}} - \sum \nu_{\text{баст.}}$,

яғни газ күйіндегі өнімдердің моль сандарының қосындысынан газ күйіндегі бастапқы заттардың моль сандарының қосындысын алғанға тең. Егер реакция нәтижесінде газ күйіндегі заттардың моль сандары өзгермесе, яғни

$$\Delta \nu = 0, \text{ болса, } K_p = K_c.$$

Химиялық термодинамиканың бұл негізгі заңын идеал газдардың гомогендік реакциясы үшін ғана дәлелделік. Енді басқа кездерде оның қандай түрге көшетінін көрсетейік, яғни

осы заңды реалдық газдар мен сұйықтар (электролит еместер) үшін қолданайық. Сұйықтар үшін концентрацияның (x) орнына *активтілік* (a) түсінігін кіргіземіз:

Активтілік = концентрация · түзету көбейткіші

$$a = x \cdot \gamma.$$

Түзету көбейткіші γ - сұйық күйде молекулалар арасындағы әрекеттесуді есепке алушы. Оны *активтілік коэффициенті* деп атайды.

Бұл жағдайда әрекеттесуші заттардың химиялық потенциалы:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i) = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (137)$$

x_i – i компонентінің мольдік үлесі (концентрация)

γ_i – активтілік коэффициенті (түзету көбейткіші).

Тепе-теңдікті $\sum \mu_i dn_i = 0$ шарты бойынша жоғарыдағыдай қорытындылағанда алатынымыз:

$$\frac{a_{B_1'}^{v_1'} \cdot a_{B_2'}^{v_2'} \dots a_{B_i'}^{v_i'}}{a_{B_1}^{v_1} \cdot a_{B_2}^{v_2} \dots a_{B_i}^{v_i}} = K_a \quad (138)$$

Енді реакция компоненттерінің барлығы газдық фазада делік.

Реал газ фазасының i -компонентінің химиялық потенциалы:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(P_i \gamma_i) = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (139)$$

мұндағы $f_i = P_i \gamma_i$

P_i – i -компонентінің парциалдық қысымы;

f_i – i -компонентінің *ұшқыштығы* (фугитивтігі).

Массалардың әрекеттесу заңын дәл жоғарыдағыдай талдап шығаратын болсақ:

$$K_f = \frac{P_{B_1'}^{v_1'} \cdot P_{B_2'}^{v_2'} \dots P_{B_i'}^{v_i'}}{P_{B_1}^{v_1} \cdot P_{B_2}^{v_2} \dots P_{B_i}^{v_i}} \cdot \frac{\gamma_{B_1'}^{v_1'} \cdot \gamma_{B_2'}^{v_2'} \dots \gamma_{B_i'}^{v_i'}}{\gamma_{B_1}^{v_1} \cdot \gamma_{B_2}^{v_2} \dots \gamma_{B_i}^{v_i}} = \frac{f_{B_1'}^{v_1'} \cdot f_{B_2'}^{v_2'} \dots f_{B_i'}^{v_i'}}{f_{B_1}^{v_1} \cdot f_{B_2}^{v_2} \dots f_{B_i}^{v_i}} \quad (140)$$

Енді көп фазалы системаны қарастырайық, яғни әрекеттесуші заттардың кейбіреуі газ фазада, ал басқалары сұйық немесе қатты күйде болсын. Газ фазада конденсирленген заттардың аз да болса қаныққан буының қысымы болады. Мұндай реакцияларды *гетерогендік* деп атайды. Бұл жағдай үшін массалардың әрекеттесу заңын қорытындылап шығарғанда, қатты немесе сұйық

компоненттердің (конденсирленген) химиялық потенциалдарының формуласын пайдаланамыз:

$$\mu^{\text{конд.}} = \mu_i^0 + RT \ln P_S, \text{ немесе } \mu^{\text{конд.}} = \mu_i^0 + RT \ln f_S$$

$\mu^{\text{конд.}}$ – конденсирленген (қатты және сұйық) фазаның химиялық потенциалы.

P_S, f_S – қаныққан будың қысымы және фугитивтігі. Тұрақты температурада бұлар да тұрақты шамалар.

(126) -реакция үшін:

$$\sum \nu_i \mu_i = (\sum \nu_k \mu_k)^{\text{газ}} + (\sum \nu_i \mu_i)^{\text{конд.}} = 0$$

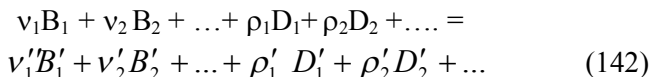
Тұрақты температурада екінші қосылғыш тұрақты. Сонда (130) - теңдік мына күйге келеді:

$$\left(\sum \ln P_k^{\nu_k} \right)^{\text{газ}} = - \left(\frac{\sum \nu_k \mu_k^0}{RT} \right)^{\text{газ}} - \left(\frac{\sum \nu_i \mu_i}{RT} \right)^{\text{конд.}}$$

Теңдіктің оң жағын $\ell n K_P$ символымен белгілесек, алатынымыз:

$$K_P = \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \dots P_{B_i'}^{\nu_i'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \dots P_{B_i}^{\nu_i}} \quad (141)$$

Сонымен бұл жағдайда да массалардың әрекеттесу заңының түрі гомогендік реакция үшін шығарылған түрі сияқты болады. Ондағы айырмашылық – газ фазадағы компоненттер ғана есепке алынады (яғни концентрациялары өзгертін компоненттер). Қалған компоненттердің концентрациялары K_P символының ішіне кіреді (іс жүзінде қатты заттың үстіндегі буының концентрациясы тұрақты). Гетерогендік реакцияның жалпы түрде схемасын келтірейік:



$\rho_i D_i$ - конденсирленген фазалардағы заттар, ал $\nu_i B_i$ – газдық фазадағы заттар.

Тепе-теңдік кезінде:

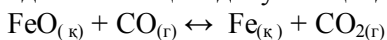
$$K_P = \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \dots P_{D_1'}^{\rho_1'} \cdot P_{D_2'}^{\rho_2'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \dots P_{D_1}^{\rho_1} \cdot P_{D_2}^{\rho_2}} = \left[\frac{P_{B_1}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2}^{\nu_2'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2}} \right] \cdot \text{const} \quad (143)$$

P_{D_i} және $P_{D'_i}$ - белгілі температурада тұрақты.

(143)- өрнекте K_p -ның мәнін *const*-қа бөлсек, жаңа константа аламыз. Бұл константа гетерогендік реакцияның шартты тепе-теңдік константасы болады:

$$K'_p = \frac{P_{B'_1}^{v'_1} \cdot P_{B'_2}^{v'_2} \dots P_{B'_i}^{v'_i}}{P_{B_1}^{v_1} \cdot P_{B_2}^{v_2} \dots P_{B_i}^{v_i}} \quad (144)$$

Осы алынған қорытындыны, мысалы, темір (II) оксидінің көміртек (VI) оксидімен тотықсыздануына қолданайық:

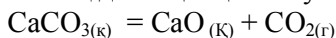


Темір (II) оксиді мен темір қатты күйде болғандықтан, бұл гетерогендік реакцияның тепе-теңдік константасы:

$$K'_p = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$$

яғни, тепе-теңдік көміртек оксиді мен диоксидінің парциалдық қысымдарының белгілі бір қатынасында орнайды және темір (II) оксиді мен темірдің мөлшерлеріне тәуелді емес.

Енді реакцияға қатысушы заттардың біреуі ғана газ күйінде болатын жағдайды қарастырайық. Мысал ретінде кальций карбонатының термиялық диссоциациялануын алайық:



Кальций карбонаты мен кальций оксиді конденсирленген күйде болғандықтан

$$K'_p = P_{\text{CO}_2}$$

Демек, P_{CO_2} қысымы системадағы кальций карбонаты мен кальций оксидінің мөлшеріне тәуелсіз әр температура үшін тұрақты шама. Бұл тепе-теңдік P_{CO_2} қысымы *диссоциация қысымы* немесе *диссоциация серпінділігі* деп аталады.

7.2. Химиялық тепе-теңдікке әртүрлі факторлардың әсері

Тепе-теңдік константасы K_c және тепе - теңдік жағдайы – әртүрлі түсініктер.

Тепе-теңдік константасы әр температурада тұрақты шама болса, сыртқы факторлардың әсері тепе-теңдік жағдайына әсер

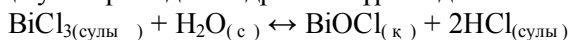
етеді. Технологиялық процестерді жүргізу үшін қолайлы жағдайларды табу, мысалы тепе-теңдікті өнімдер түзілу жағына қарай жылжыту мүмкіндігін анықтау өте маңызды. Сол себепті тепе-теңдік күйін басқаратын факторларды зерттеу экономикалық тұрғыдан өте тиімді.

Ле – Шателье (1884 ж.) қысымның, температураның және концентрацияның тепе-теңдікке әсерін принцип түрінде тұжырымдады (*Ле – Шателье принципі*):

егер тепе-теңдік күйдегі системаға қандай да бір әсер жасаса (мысалы, қысымды, температураны немесе концентрацияны өзгерту арқылы), сонда жүретін процестердің нәтижесінде тепе-теңдік жасалған әсерді азайту жағына қарай жылжи бастайды.

Система сыртқы фактордың әсерін толық жойып жібере алмайды, бірақ сол әсерді азайту бағытында қозғалады.

1) *Реагенттер концентрациясының әсері.* Бұл әсерді анықтау үшін нақты мысал келтірейік. Мысалы, висмут хлоридінің сулы ерітіндісі гидролиз жүретіндіктен лайланады:



Хлорлы сутек ерітіндісін қосса, тепе-теңдік қышқылды жұту (азайту) бағытында, яғни оңнан солға қарай жылжиды. Ерітінді барлық қосылған қышқылды жұта алмайды, бірақ висмут хлоридінің гидролизі әжептәуір бәсеңдейді де, ерітінді мөлдірленеді.

Сыртқы фактордың тепе-теңдікті жылжыту себебі, ол тура және кері жүретін реакциялардың жылдамдықтарына көрсететін әсері бірдей болмайды. Тепе-теңдік жылдамдықтарының бұзылуы тепе-теңдікті жылжытады және системаны жаңа тепе-теңдік күйіне көшіреді. Бұл жаңа тепе-теңдік күйінде тура және кері жүретін реакциялардың жылдамдықтары қайтадан теңеседі, бірақ ол алдыңғы күйден басқаша болады.

Қорытып айтқанда, *концентрация өзгерісі тепе-теңдікті жылжытады; тепе-теңдік константасы өзгермейді.*

2) *Газ қоспасының жалпы қысымының тепе-теңдік жағдайына әсері.*

Бұған жауап беру үшін массалар әрекеттесу заңының теңдігін мольдік үлес арқылы белгілейік. Егер қоспаның жалпы қысымын P деп белгілесек, i -компонентінің мольдік үлесі:

$$x_i = p_i/P \quad \text{немесе} \quad p_i = x_i P \quad (145)$$

деп белгілесек, онда p_i -дің мәнін массалардың әрекеттесу заңының теңдеуіне қойып, келесі теңдеуді аламыз:

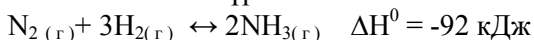
$$K_p = \frac{x_{B_1}^{v_1'} \cdot x_{B_2}^{v_2'} \dots x_{B_i}^{v_i'}}{x_{B_1}^{v_1} \cdot x_{B_2}^{v_2} \dots x_{B_i}^{v_i}} \cdot P^{\Delta v} \quad (146)$$

немесе $K_p = K_x \cdot P^{\Delta v}$, K_p - қысымға тәуелді емес.

K_x – мольдік үлес арқылы бейнеленген тепе-теңдік константасы. Бұл теңдік жалпы газ қысымының тепе-теңдік жағдайға әсері Δv шамасының таңбасы арқылы анықталатындығын көрсетеді. Егер $\Delta v > 0$ болса, K_x кемиді, қысымның өсуі X_{B_i} азаюын және X_{B_i}

көбеюін туғызады, яғни тепе-теңдік солға қарай жылжиды.

Бұл қорытындыны Ле – Шателье принципі тұрғысынан қарастырайық. Мысал үшін тепе-теңдік жағдайында тұрған азот, сутек және аммиактан тұратын системаны алайық:

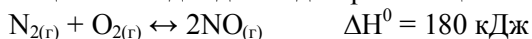


Тепе-теңдіктегі осы газ қоспаларының қысымы өсетін болса, тепе-теңдік қысым азаю жағына қарай жылжиды. Қысымның азаюы қатысушы газдардың моль сандары азайғанда, яғни солдан оңға қарай жылжығанда іске асады. Тепе-теңдік аммиак түзілу жағына қарай жылжығанымен, тепе-теңдік константасының мәні өзгермейді.

3) *Температураның әсері. Реакцияның изобара және изохора теңдеулері*

Аммиак түзілуі экзотермиялық процесс. Жоғарыда келтірілген реакцияның термохимиялық теңдеуі бойынша азот пен сутектен екі моль аммиак түзілуі 92 кДж жылу бөлуімен жүреді. Егер температура артатын болса, аммиактың азот пен сутекке диссоциациялануы нәтижесінде система жылу жұта бастайды. Аммиак түзілуінің тепе-теңдік константасы азаяды.

Егер реакция төмендегідей эндотермиялық болса,



Температураның артуы тепе-теңдік константасын өсіреді.

Катализаторлар тепе-теңдік күйіне әсер етпейді, тек қана тепе-теңдіктің орнау жылдамдығына әсер етеді.

Тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігін Вант-Гоффың *изобара* (147) және *изохора* (148) теңдеулері бейнелейді.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (147)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (148)$$

ΔH^0 , ΔU^0 – Т температурасындағы реакцияның стандартты энтальпиясы немесе жылу эффектілері; R – универсалдық газ тұрақтысы; K_p , K_c – парциалдық қысымдар және концентрациялар арқылы өрнектелген тепе-теңдік константалары.

Көптеген процестер тұрақты қысымда жүретіндіктен, изобара теңдігі жиі қолданылады. Реакция эндотермиялық $\Delta H > 0$

болса, онда $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, яғни температура өскенде тепе-теңдік

константасының мәні артады; егер реакция экзотермиялық $\Delta H < 0$ болса, онда $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$. ΔH мәні нөлге жақын болса

температура K_p мәніне әсер етпейді.

ΔH мәні қысымға тәуелді емес деп жорамалдап, (147) - теңдеуді интегралдағанда шығатыны:

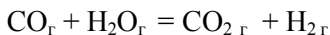
$$\ln K_p = - \Delta H / RT + \text{интегралдау тұрақтысы} \quad (149)$$

Алынған түзу сызық теңдеуін $\ln K_p = f(T)$ координатасында графиктік түрде бейнелеуді реакцияның жылу эффектісін - ΔH мәнін анықтауға қолданады; түзудің қисаю коэффициенті - $\Delta H / R$ - ге тең. (147) – теңдеуді $T_1 - T_2$ аралығында интегралдағанда:

$$\ln \frac{K_{p(2)}}{K_{p(1)}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (150)$$

Екі температурадағы тепе-теңдік константаларының мәндері белгілі болса, реакцияның стандарттық энтальпиясын, яғни жылу эффектісін ΔH есептеуге болады.

Мысал:



Берілген реакцияның жоғары температурадағы жылу эффектiсi $\Delta H^0 = - 30540$ Дж /моль, 600 К температурада $K_{p(1)} = 15,24$; 1000 К температурадағы тепе- теңдік константасын $K_{p(2)}$ есептеңіз.

Шешуі: (140) – теңдікті пайдаланып, белгісіз $K_{p(2)}$ мәнін табамыз:

$$\lg \frac{K_{p(2)}}{K_{p(1)}} = \frac{\Delta H}{2,3 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

немесе $\lg K_{p,1000} / 15,24 = - 30540 \cdot 400 / 19,14 \cdot 600 \cdot 1000$

Осыдан $K_{p,1000} = 1,33$.

7.3. Изобарлық потенциалдың өзгерісі мен тепе-теңдік константасының арасындағы қатынас

Бұрын тепе-теңдік константасының өрнегін химиялық потенциал көмегімен алған едік. Енді тепе-теңдік константасын изобарлық потенциал (Гиббстің еркін энергиясы) арқылы алғанымыз қолайлы, себебі бұл функцияның мәндері анықтама кітаптарында келтірілген. Егер система тепе-теңдік жағдайында тұрмаса, системаны тепе-теңдікке жеткізетін өздігінен жүретін процесс орын алады. Сол кездегі ΔG өзгерісін (126)- реакция үшін табайық:

Реагенттердің ν_i моль реакцияға түскенде Гиббс энергиясының өзгерісін есептесек:

$$dG = - SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i,$$

Изобарлы-изотермиялық жағдайда ($dT = 0$, $dP = 0$) dn_i шамасы сәйкес ν_i шамасына тең деп жорамалдайды.

$$dT = 0, dP = 0 \text{ болғандықтан}$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Әрі қарай қорытындылағанда барлық парциалдық қысымдарды p_i символдарымен белгілейміз. Сонда химиялық потенциал (идеал газдар үшін):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

Сондықтан

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum \ln P_i^{v_i} \quad (151)$$

Алдыңғы параграфта

$$\ln K_p = - \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} \quad \text{екенін көрдік}$$

$$\text{Олай болса, } \sum v_i \mu_i^0 = -RT \ln K_p \quad (152)$$

(151) – теңдеуді (152) - теңдеуімен салыстырсақ:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{B_1}^{v_1'} \cdot P_{B_2}^{v_2'} \dots P_{B_i}^{v_i'}}{P_{B_1}^{v_1} \cdot P_{B_2}^{v_2} \dots P_{B_i}^{v_i}} \quad (153)$$

(153) – өте маңызды теңдікті алғаш рет Вант-гофф ұсынды. Ол *реакцияның изотерма теңдеуі* деп аталады. Бұл теңдіктің негізгі мәні мынада: егер бізге берілген температурада K_p - ың мәні және кез келген күйдегі (тепе-теңдікте тұрған –тұрмағаны белгісіз) реакциялық қоспадағы барлық компоненттердің парциалдық қысымдары белгілі болса, (153) – теңдіктің оң жақ бөлігінің сандық мәнін есептеп шығара отырып, ΔG – ның мәнін табуға болады. Сол кезде $\Delta G < 0$ болса, онда системада тура бағыттағы реакция өздігінен жүре алады. $\Delta G > 0$ болса, кері бағытта жүреді. $\Delta G = 0$ болса, реакциялық қоспа тепе-теңдік күйде тұрғаны анық.

Табылған ΔG – ның мәні *химиялық ынтықтық* деп аталады. Ол заттың химиялық табиғатына, концентрацияға, парциалдық қысымға және температураға байланысты өзгеріп отырады.

$A_{\text{макс (пайд)}} = - \Delta G$ болғандықтан,

$$A_{\text{макс (пайд)}} = RT \ln K_p - RT \ln \frac{P_{B_1}^{v_1'} \cdot P_{B_2}^{v_2'} \dots P_{B_i}^{v_i'}}{P_{B_1}^{v_1} \cdot P_{B_2}^{v_2} \dots P_{B_i}^{v_i}} \quad (154)$$

Максималь пайдалы жұмыс химиялық ынтықтық өлшемі бола алады, яғни заттардың өздігінен әрекеттесіп, өнім түзу тенденциясын сипаттайды. Заттардың бір-біріне химиялық ынтықтығы көбірек болған сайын система тепе-теңдік күйінен қашықта болады және максималь жұмыс та көп болады.

Енді стандарттық жағдай түсінігін кіргізейік. Парциалдық қысымдардың стандарттық мәнін 1 Па деп есептейік. Сонда (153)- теңдік мына түрге көшеді:

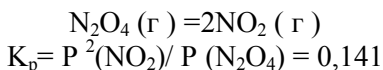
$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (155)$$

немесе
$$K_p = e^{[-\Delta G_T^0 / RT]} \quad (156)$$

ΔG_T^0 - стандарттық химиялық ынтықтық. (изобарлық потенциалдың, яғни Гиббс энергиясының стандарттық өзгеруі). (153)-теңдеу өте маңызды, себебі реакция кезіндегі стандарттық изобарлық потенциалдың өзгерісін тепе-теңдік константасымен байланыстырады. Стандарттық изобарлық потенциалдың өзгерісін термодинамикалық мәліметтердің көмегімен есептеуге болады. Олай болса, химиялық тепе-теңдікті эксперимент жүргізіп зерттемей де тепе-теңдік константасын анықтауға болады.

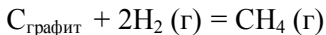
Стандартты жағдайда тұрған әрекеттесуші реагенттер стандартты күйдегі реакция өнімдеріне айналғанда изобарлық потенциалдың өзгерісі $-RT$ мәнін тепе-теңдік константасының натуралдық логарифміне көбейткенге тең (155-теңдеу). Бұл қатынас идеалдық газдар үшін шығарылған, бірақ K_a , K_f т.с.с. үшін сәйкес өрнек алынған.

1-мысал: Мына реакция үшін 25^0 C температурада ΔG^0 табу керек:



Шешуі: $\Delta G = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 298 \cdot 2,303 \lg 0,141 = 4854,43$ Дж.

2-мысал: Реакцияның тепе-теңдік константасын 25^0C температурада анықтаңыз:



Шешуі: Анықтама кестесінен метанның $\text{CH}_4(\text{г})$ түзілу жылуын, яғни реакцияның жылу эффектісін табамыз: $\Delta H^0 = -74,85$ кДж

Реакция нәтижесінде энтропия өзгерісін ΔS^0 анықтама кестесінің мәліметтерінен есептейміз:

$$\Delta S^0 = 186,27 - 2 \cdot 130,52 - 2,37 = -77,14 \text{ Дж/К}$$

Есептелген ΔH^0 , ΔS^0 мәндерін изобарлық потенциалдың теңдеуіне қоямыз, сонда:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -74850 - 298 (-77,14) = -51862,28 \text{ Дж}$$

Енді тепе - теңдік константасын табамыз:

$$-51862,28 = -8,314 \cdot 298 \cdot 2/303 \lg K_p$$

Осыдан $\lg K_p = 9,09$

$$\text{Жауабы: } K_p = 7,9 \cdot 10^9$$

Жаттығулар

1. Массалардың әрекеттесу заңы (МЭЗ). Тепе-теңдік константаларын кинетикалық әдіспен қорытындылау.
2. Тепе-теңдік константаларын өрнектеу әдістері; мына реакция үшін K_p мен K_c арасындағы байланысты көрсетіңіз: $\text{NH}_4\text{HS} (\text{қ}) = \text{NH}_3 (\text{г}) + \text{H}_2\text{S} (\text{г})$.
3. Тепе-теңдік заңын термодинамикалық (химиялық потенциал арқылы) әдіспен идеалдық газдар қатысатын гомогендік реакциялар үшін қорытындылаңыз.
4. Вант-Гоффтың изобара, изохора теңдеулері нені анықтайды?
5. Химиялық реакцияның изотерма теңдеуі және оның маңызы қандай?

8. Идеалдық және сұйытылған ерітінділердің заңдары

8.1. Парциалдық мольдік шамалар

Зат ерігенде ерітіндінің компонентіне айналады да жекелік қасиетін жоғалтады.

Ерітіндінің қасиеттері термодинамикалық шамалармен (V , H , F , G және т.б.) сипатталады. Әдетте бұл сипаттамалар біртұтас ерітінді үшін қолданылады, бірақ оны құрап тұрған компоненттеріне қатысты емес. Ерітіндінің көлемін дәл өлшеп білуге болады, ал оның компоненттерінің жеке қандай көлем алып тұрғаны белгісіз. Ал, әр компоненттің ерітіндінің қасиетіне қосатын үлесін анықтау өте маңызды. Мұндай сипаттама *парциалдық шама* деп аталады. Санмен белгілеуге болатын көптеген қасиеттерді 2 топқа бөлуге болады: *экстенсивтік және интенсивтік*.

Экстенсивтік қасиет заттың мөлшеріне пропорционал. Оған, мысалы: көлем, масса, ішкі энергия, энтальпия, энтропия жатады. Бірдей екі кесек металдың ішкі энергиясы бір кесекке карағанда екі есе көп. Системаның экстенсивтік қасиеттері оны құрап тұрған бөліктерінің экстенсивтік қасиеттерін аддитивті қосқанға тең. Системаны құрап тұрған барлық компоненттердің массасын тұрақты қысым мен температурада n есе арттырсақ, онда системаның интенсивтік қасиеттері (концентрация, молярлық көлем, т.б.) өзгермейді, ал экстенсивтік (жалпы көлем, жылу сыйымдылық, т.б.) – n есе өседі.

Ерітінділер үшін *интенсивтік қасиеттер* (температурасы, қысымы сияқты қасиеттері заттың мөлшеріне тәуелді емес) олардың құрамымен анықталады. Мысалы, компоненттің ерітінді үстіндегі бу қысымы оның концентрациясына тәуелді. Системаның әр бөліктеріндегі интенсивтік қасиеттерінің шамалары теңесуге тырысады. Интенсивтік шаманы өлшеу – оның өзгерісі белгілі бір экстенсивтік шаманың өзгеруімен жүретініне негізделген.

Температураны өлшеу үшін заттың температураға байланысты көлемінің өзгерісін, яғни, экстенсивтік қасиетінің өзгерісін қолданады.

n_1 моль 1-компоненттен, n_2 моль 2 –компоненттен, n_3 моль 3- компоненттен және т.б. тұратын ерітіндінің экстенсивтік термодинамикалық қасиетін $g_{жалпы}$ деп белгілейік.

Бұл қасиеттің қысымға, температураға және ерітінді компоненттерінің моль сандарына тәуелділігін (157) - теңдеу көрсетеді:

$$g_{жалпы} = f(p, T, n_1, n_2, \dots) \quad (157)$$

Тұрақты қысым мен температурада, $T = \text{const}$, $P = \text{const}$:

$$g_{жалпы} = f(n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (158)$$

Экстенсивтік қасиеттері күй функциялары болғандықтан, бірінің өзгерісі (мысалы, көлем V) бұл өзгерісті іске асырып тұрған әдіске байланысты емес, яғни толық оның дифференциалы:

$$dg_{жалпы} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial g_{жалпы}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_j} dn_2 + \dots \quad (159)$$

P , T және құрамы тұрақты болғанда экстенсивтік қасиеттің әр компоненттің моль саны бойынша туындысы парциалдық мольдік шама (ПМШ) деп аталады. Ерітіндідегі i – компоненттің парциалдық мольдік шамасы деп P және T тұрақты болғандағы i – компонентінің 1 моль ерітіндінің өте үлкен мөлшеріне қосқанда ерітіндінің берілген экстенсивтік қасиетінің өзгерісін айтады.

Ерітіндінің үлкен көлемінің көрсетілуі i – компонентінің 1 моль мұндай ерітіндіге қосылғанда іс жүзінде ерітіндінің құрамын өзгерте алмайды деген сөз. Ендеше ерітіндінің құрамын бұл жағдайда тұрақты деп қарауға болады (ерітіндінің өте үлкен мөлшеріне қарастырып отырған компоненттің 1 мольді қосса). Соның әсерінен байқалатын эффект осы қосылған 1 моль затқа байланысты есептеледі.

Парциалдық мольдік шаманың белгісі ретінде, белгілі бір қасиетті көрсететін әріптің үстінен көлденең сызық қойылады.

Төменгі индекс ерітінді компонентінің нөмірін көрсетеді және 1 – деп, әдетте, еріткішті белгілейді. Мысалы, екі компонентті (бинарлық) ерітінді үшін,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j} = \bar{g}_1 ; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_j} = \bar{g}_2 \quad (160)$$

V, H, C_p – көлем, энтальпия, жылуsыйымдылық таза заттар үшін. $\bar{V}_1, \bar{H}_1, \bar{C}_{p_1}$ -еріткіштің парциалдық мольдік шамалары: көлемі, энтальпиясы, жылуsыйымдылығы; ал $\bar{V}_2, \bar{H}_2, \bar{C}_{p_2}$ – еріген заттың парциалдық мольдік шамалары болып саналады.

Парциалдық мольдік шамалар ерітіндінің қасиетін емес, оның қасиетінің өзгерісін көрсетеді (ерітіндегі 1 моль компонент қосқанда оның экстенсивтік қасиетінің өзгерісін көрсетеді). Сондықтан парциалдық мольдік шамалардың мәні, таза заттардың қасиеттері үшін мағынасыз болуы мүмкін. Мысалы, парциалдық мольдік көлем теріс мән алуы мүмкін. Оның себебі, ерітіндіге компонент қосқанда молекулалардың әрекеттесуі нәтижесінде көлемінің кішіреюінен болады.

Парциалдық мольдік шамалардың негізгі теңдеулері. Гиббс-Дюгем теңдеулері.

Ерітінді компоненттерінің парциалдық мольдік шамалары өзара байланысты. Ендеше, бинарлық ерітіндінің бір компонентінің бу қысымының концентрацияға тәуелділігі белгілі болса, онда екінші компоненттің бу қысымын есептеп шығаруға болады. Бұл ерітіндінің термодинамикалық сипаттамасы үшін қажетті тәжірибелік анықтауларды азайтуға мүмкіндік береді.

Парциалдық мольдік шамаларының арасындағы байланысты мына жолмен табуға болады. (160) -өрнектен парциалдық мольдік шамалардың мәндерін (159) –теңдеуге қойсақ, онда мынадай теңдеу аламыз:

$$dg = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \dots \quad (161)$$

dg -1,2 ... компоненттердің $dn_1, dn_2...$ моль сандарын ерітіндіге қосқанда оның қасиетінің өзгеруі. Қасиетінің шамасын табу үшін (161) -теңдеуді интегралдау қажет. Берілген ерітіндіге концентрациясы дәл сондай аз мөлшерде ерітінді қосылды дейік. Сонда $g_1, g_2...$ өзгермейді (құрамы тұрақты) және осы жағдайда (161)- теңдеуді интегралданғаннан кейін алатынымыз:

$$g_{\text{жалпы}} = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \dots \quad (162)$$

(162) - Гиббс-Дюгемнің бірінші теңдеуі. Мұнда интегралдау тұрақтысы нөлге тең, себебі $n_1=n_2=...=0$ болғанда, $g_{\text{жалпы}}=0$

Сонымен, кез келген ерітіндінің экстенсивтік қасиетін оның компоненттерінің қасиеттерін аддитивті қосып табуға болады. Ол үшін олардың парциалдық мольдік шамалары пайдаланылуы шарт.

Мысалы:
$$C_{p \text{ жалпы}} = n_1 \bar{C}_{p1} + n_2 \bar{C}_{p2} + \dots n_i \bar{C}_{pi}$$

Егер ерітіндінің мөлшерін де, құрамын да бір кезде өзгертетін болсақ, онда g қасиетінің өзгерісін (162) - өрнекті дифференциалдау арқылы табамыз:

$$dg = \bar{g}_1 dn_1 + n_1 \overline{dg}_1 + \bar{g}_2 dn_2 + n_2 \overline{dg}_2 \dots \dots \quad (163)$$

(161)- мен (163)- ні салыстырғанда, алатынымыз:

$$\begin{aligned} \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \dots = \bar{g}_1 dn_1 + n \overline{dg}_1 + \bar{g}_2 dn_2 + n_2 \overline{dg}_2 \dots \\ n_1 \overline{dg}_1 + n_2 \overline{dg}_2 + \dots = 0 \end{aligned} \quad (164)$$

(164) - Гиббс - Дюгемнің екінші теңдеуі. Бұл теңдеуді барлық компоненттердің моль сандарының қосындысына ($\sum n$) бөлсек, мольдік үлес кіретін қатынас аламыз:

$$x_1 \overline{dg}_1 + x_2 \overline{dg}_2 + \dots = 0 \quad (165)$$

(165) - өрнекте Гиббс-Дюгемнің екінші теңдеуі. (162), (163), (164) - Гиббс-Дюгем теңдеулері деп аталады.

(162) - өрнекті $\sum n$ -ге бөлсек, ерітіндінің 1 молінің қасиеті анықталады:

$$g = x_1 \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2 + \dots \quad (166)$$

мұндағы
$$g = \frac{g_{\text{жалпы}}}{\sum n}$$

Гиббс-Дюгем теңдеулері парциалдық мольдік шамаларды ерітіндінің құрамымен байланыстырады.

8.2. Идеалдық ерітінділер

Практикада, әсіресе, металлургияда концентрленген ерітінділер, мысалы, балқымалар мен шлактар жиі қолданылады. Сондықтан мұндай ерітінділердің қасиеттерін білу өте маңызды. Ол үшін, ең алдымен идеалданған ерітінділерді, яғни физика-химиялық қасиет-

тері бойынша компоненттері өте жақын ерітінділерді қарастырамыз. Мысалы, оған изотоптардың немесе оптикалық изомерлердің ерітінділері жатады. Мұндай ерітінділерге, сонымен қатар, гомологтық көмірсутектердің қоспасы немесе табиғаты жағынан өте ұқсас заттардың балқымалары (Fe-Ni, FeO-MnO) өте жақын. Мұндай идеалдық ерітінділерді *жетілген ерітінділер* деп те атайды. Олардың ерекшелігі – түзілгенде жылу эффектісі болмайды және көлемі өзгермейді ($\Delta H=0$, $\Delta V=0$), себебі әртүрлі молекулалардың арасындағы әрекеттесу бірдей молекулалардың өзара әрекеттесу күшімен бірдей. Басқаша айтқанда, А, В компоненттері жетілген ерітінді түзетін болса, А...А, А...В, В...В молекулалық күштері тең болады.

Идеал ерітіндінің түзілуі ішкі энергияның өзгеруінсіз жүреді. Сонымен идеал ерітінділердің энтальпиясы, көлемі, жылу сыйымдылығы ($g_{\text{жалпы}}$) таза компоненттердің сәйкес қасиеттерінің аддитивті қосындысымен анықталады:

$$g_{\text{жалпы}} = n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0 \quad (167)$$

мұндағы $g_{\text{жалпы}}$ – $H_{\text{жалпы}}$, $C_p(\text{жалпы})$, $V_{\text{жалпы}}$, $U_{\text{жалпы}}$.

$\Delta H = 0$ болғандықтан $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ теңдігінен

$$\Delta G = -T\Delta S,$$

яғни мұндай ерітіндінің түзілу тенденциясы (тұрақты температурада) тек қана энтропияның өсуімен анықталады. Бинарлық ерітіндінің энтропиясы:

$$S = \nu_1 S_1^0 + \nu_2 S_2^0 + \Delta S \quad (168)$$

мұндағы ΔS – араласу энтропиясы.

Ерітінді түзілу өздігінен жүретін процесс болғандықтан, ΔG әрқашан теріс мәнге ие болады: $\Delta G < 0$, демек жетілген ерітінді кез келген мольдік үлесте (компоненттердің кез келген концентрациясында) өздігінен түзіле алады.

Идеал ерітінді деген түсінікті ерітіндінің өлшеуге болатын қасиетімен байланыстыру қажет. Ондай қасиеті ретінде қаныққан бу қысымын таңдап алады.

Рауль заңы. Бинарлық ерітіндінің компоненттерін 1 және 2 деп белгілесек, p_1 ерітіндінің үстіндегі 1-компоненттің буының парциалдық қысымы, p_2 – екінші компоненттің буының парциалдық

қысымы. Төмендегі қатынастарға бағынатын ерітінділерді идеалдық деп атайды:

$$p_1 = p_1^0 X_1 \quad (169)$$

$$p_2 = p_2^0 X_2 \quad (170)$$

мұндағы p_1^0 және p_2^0 – ерітіндінің температурасында таза 1 және 2- компоненттерінің буының қысымдары.

Осылайша, идеалдық ерітіндінің компонентінің буының парциалдық қысымы оның сұйық фазадағы мольдік үлесіне тура пропорционал, ал пропорционалдық коэффициенті - таза заттың буының қысымы. Бұл қатынасты 1887 жылы француз физигі Рауль эмпирикалық түрде тапқандықтан, (169)-, (170) – теңдеулер Рауль заңы деп аталады.

Жалпы түрде Рауль заңының өрнегі:

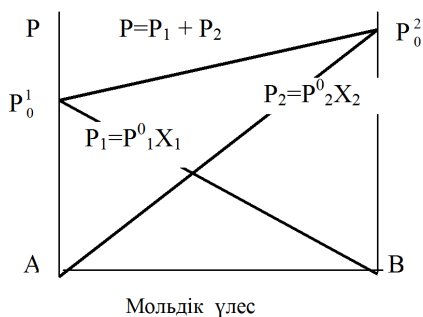
$$P_i = P_i^0 x_i \quad (171)$$

Сонымен, идеал ерітінді деп Рауль заңына бағынатын, яғни i -компонентінің барлық концентрацияларында ($0 < x_i < 1$) парциалдық қысымы сұйық фазадағы мольдік үлесіне пропорционал, ал пропорционалдық коэффициенті осы таза күйіндегі қаныққан бу қысымына тең болатын ерітінділерді айтады (24-сурет).

Идеалдық ерітіндінің толық қаныққан бу қысымы:

$$P = P_1 + P_2 \quad (172)$$

немесе
$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 \quad (173)$$



24-сурет. Идеалдық ерітіндінің парциалдық және қаныққан бу қысымының ерітінді құрамына тәуелділігі

Іс жүзінде Рауль заңына бағынатын идеал ерітінділер өте сирек кездеседі. Алайда, бұдан Рауль заңының маңызы

кемімейді. Реал ерітінділерінің қасиеттері бұл заңнан ауытқу дәрежелеріне байланысты анықталады.

8.2.1. Идеалдық бинарлық ерітінділердің буының құрамы

Бу қысымдары бірдей екі сұйықтың идеалдық ерітінділерінің буының құрамы берілген температурада ерітіндінің құрамымен бірдей болады. Іс жүзінде мұндай шарттарға бағынатын сұйықтардың мысалына изотоптық құрамдарымен ажыратылатын, атап айтқанда $C^{12}HCl_3$ және $C^{13}HCl_3$ сияқты ерітінділерді келтіруге болады. Бірақ, көпшілік ерітінділер үшін таза компоненттерінің буының қысымы бірдей болмайды және берілген температурада буының қысымы жоғарырақ компоненттің молекулалары газдық фазада көбірек мөлшерде болады.

Будағы компоненттің мольдік үлесі жалпы бу қысымына шаққандағы оның қысымының үлесіне тең. Идеалдық ерітінділер үшін компоненттерінің парциалдық қысымын Рауль заңы бойынша теңдеулерді қолданып оңай есептеуге болатындықтан, будағы компоненттердің мольдік үлесі төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$x_1(\text{бу}) = p_1 / (p_1 + p_2) = x_1 p_1^0 / (x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0) \quad (174)$$

Мысал: 60°C температурада таза бензол мен толуолдың буының қысымы 385 және 139 мм.с.б. Будағы бензол мен толуолдың парциалдық қысымдарын, толуолдың мольдік үлесі 0,60 ерітіндінің үстіндегі толуолдың будағы мольдік үлесін және ерітінді буының жалпы қысымын есептеңіз.

Шешуі: $p(\text{бензол}) = (0,40)(385) = 154,0$ мм.с.б.

$P(\text{толуол}) = (0,60)(139) = 83,4$ мм.с.б.

$P(\text{жалпы}) = 237,4$ мм.с.б.

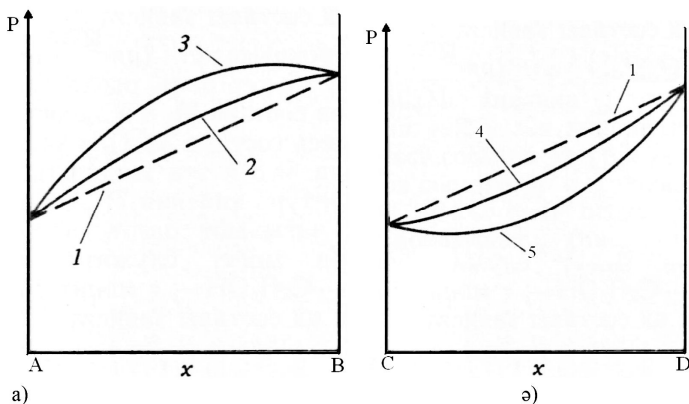
$x(\text{будағы толуол}) = 83,4 / 237,4 = 0,351$

8.2.2. Идеалдық емес ерітінділердің буының қысымы

Реалдық ерітінділер идеалдық ерітінділердің заңдылықтарынан ауытқиды. Сондықтан, реалдық ерітінділерді сипаттау үшін $P_i = P_i^0 x_i$ формула бойынша осы заңнан ауытқуларды анықтау қажет. Ауытқудың екі жағдайы кездеседі: *оң және теріс ауытқулар* (25-сурет).

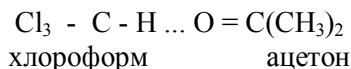
Егер парциалдық қысымдардың мәні Рауль заңы бойынша есептелгеннен артық болса оң ауытқу, егер кем болса теріс ауытқу болып саналады. Оң ауытқу ерітіндіде біртекті молекулалардың арасындағы әрекеттесу әртекті молекулалардың арасындағы әрекеттесуге қарағанда күштірек болса байқалады. Оның себебі компоненттердің газдық фазаға жеке ұшып шығуы оңай жүреді. Бұл жағдайда идеалдық ерітінді түзілуі қиындайды. Оң ауытқулар күшті болса, сұйықтар қабатқа бөлінеді.

Ерітінді молекулаларының арасында әрекеттесулер болатынын ескерсек, идеалдық ерітінділерді сипаттау үшін А және В молекулаларының арасындағы әрекеттесулерді ($A - B$) екі А молекуласының ($A - A$) немесе екі В молекуласының арасындағы ($B - B$) әрекеттесулермен бірдей деп қарастыруға болады. Идеалдық емес ерітінділерде А және В молекулаларының арасындағы тартылыс энергиялары $A-A$ немесе $B-B$ арасындағы тартылыс энергияларынан өзгеше. Егер $A-B$ әрекеттесу энергиясы $A - A$ және $B-B$ әрекеттесу энергияларынан көбірек болса, онда ерітінді компоненттерінің газдық фазаға көшуі қиындайды да, Рауль заңынан



25-сурет. Рауль заңынан ауытқулар: а) оң ауытқу; ә) теріс ауытқу

теріс ауытқу байқалады. Мысалы, Рауль заңынан теріс ауытқуға әкелетін хлороформ мен ацетон арасындағы әрекеттесулер ацетонның оттегі атомы мен хлороформның сутек атомының арасында әлсіз сутектік байланыс түзілуінің нәтижесінде орын алады:



8.3. Сұйытылған ерітінділердің заңдары

Практикада және ерітінділердің жалпы теориясында зор маңызы бар, идеал ерітінділерге жататын ерітінділердің тағы бір класын қарастырамыз.

Еріткішті 1 индексмен, еріген затты i индексмен ($i=2, 3, 4$) белгілесек, *сұйытылған ерітінді деп еріткіштің мольдік үлесі бірге ұмтылатын $x_1 \rightarrow 1$, ал еріген заттың мольдік үлесі нөлге ұмтылатын $x_1 \rightarrow 0$ ерітінділерді айтамыз.* Термодинамиканың заңдарынан ерітінділердің қандай жағдайда идеал бола алатынын анықтау өте қиын. Сұйытылған ерітінділердің ($x_1 \rightarrow 0$) бәрі идеал ерітінділер сияқты болатыны тәжірибе жүзінде дәлелденген. Берілген ерітіндінің идеалдықтан ауытқу байқалатын концентрациясы осы ерітіндіні түзуші компоненттердің табиғатына тәуелді. Мысалы, электролит емес ерітінділер үшін идеалдық еріген заттың мольдік үлесі 10^{-3} шектерінде орындалатын болса, электролит ерітінділері үшін ол 10^{-6} шамасында орындалады. Мұндай ерітіндінің ерекшелігі – еріген зат молекулаларының бір-бірінен еріткіштің көптеген молекулаларымен бөлініп кетуінде. Сондықтан, еріген заттың молекулалары өзара әрекеттесе алмайды, еріткіш пен еріген заттың молекулаларының арасында ғана әрекеттесу бола алады. Соның салдарынан, егер тұрақты температурада сұйытылған ерітіндіге еріткіш қосатын болсақ, ерітінді көлемінің ұлғаюы ерітіндінің ішкі энергиясын да, энтальпиясын да өзгертпейді,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (175)$$

яғни мұндай ерітіндінің сұйылту жылуы нөлге тең:

$$\frac{dH}{dx_i} = 0 \quad (176)$$

Жетілген ерітінділерден айырмашылығы сұйытылған ерітінділердің түзілу жылуы нөлге тең емес.

Сұйытылған ерітінділерде еріген заттың буының парциалдық қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесіне пропорционал:

$$P_2 = kx_2 \quad (177)$$

(177) – Генри заңының өрнегі.

Еріткіш үшін жетілген ерітіндідегі сияқты Рауль заңы орындалады:

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad (178)$$

Сөйтіп, шексіз сұйытылған ерітінділерде еріген зат үшін Генри заңы, еріткіш үшін Рауль заңы орындалады.

8.3.1. Ұшқыш емес заттардың үстіндегі бу қысымының төмендеуі. Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қайнау температурасының жоғарылауы. Эбулиоскопия

Эксперименттік зерттеулер нәтижесінде сұйықта ұшпайтын қатты затты еріткенде сұйықтың қаныққан бу қысымы төмендейтіні байқалған. Мысалы, 20 °С температурада суда қатты ерітсе, судың қаныққан буының қысымы 2333,13 Па төмендейді. Бұл құбылыс ерітінді түзілгенде еріткіш концентрациясының төмендеуімен түсіндіріледі.

Таза еріткішке қарағанда, ерітіндіде еріткіш концентрациясы төмен болады, сондықтан ерітінді бетінен уақыт бірлігінде буланатын молекулалар саны таза еріткіш бетінен буланатын молекулалар санынан аз, осының салдарынан ерітінді түзілгенде еріткіш буының қысымы төмендейді, яғни ерітінді буының қысымынан әрдайым төмен болады. Рауль ерітінді үстіндегі еріткіш буының қысымы мен еріген зат концентрациясының арасында байланыс бар екенін тауып, мынадай заң тұжырымдады:

ерітінді үстіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымының салыстырмалы төмендеуі ерітіндідегі еріген заттың мольдік үлесіне тең.

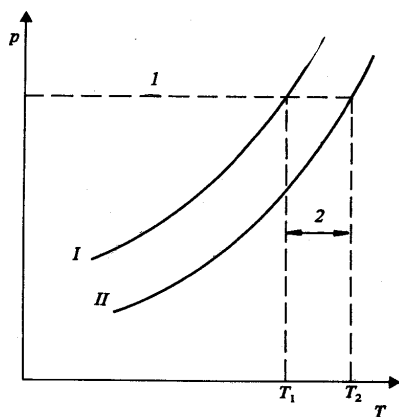
Бұл заң Раульдің бірінші заңы деп аталады және математикалық өрнегі:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = x_2 \quad (179)$$

мұндағы P_0 – таза еріткіштің қаныққан буының қысымы; P_1 – ерітінді үстіндегі еріткіш буының қысымы; x_2 – еріген заттың мольдік үлесі.

Рауль заңына сәйкес, еріген зат еріткіштің буының қысымын кемітетіндіктен, еріткіштің қайнау температурасы артады (таза еріткішпен салыстырғанда).

26-суретте еріткіштің бу қысымының төмендеуі мен қайнау температурасының жоғарылауы арасындағы қатынас көрсетілген. Р-Т диаграммасында ұшқыш ерітінділердегі ұшпайтын заттың сұйытылған ерітіндісін сипаттайық.



26-сурет. Таза еріткіштің (I) және осы еріткіштегі ұшпайтын заттың ерітіндісінің үстіндегі (II) қаныққан бу қысымының қисықтары: 1 – сыртқы қысым; 2 – қайнау температурасының артуы; T_1 , T_2 – еріткіш пен ерітіндінің қайнау температуралары

Е нүктесінде қысым 101,325 кПа болсын. Кез келген сұйықтық (таза немесе ерітінді) оның қаныққан бу қысымы сыртқы қысымға теңескенде қайнайды. Сондықтан қалыпты қысымда қайнау температурасын табу үшін диаграммада ордината осінен изобара жүргіземіз (пунктир сызық 1).

Қайнау температурасын Р-Т тәуелділік қисығында изобара қиып өткен нүктенен абсцисса өсіне перпендикуляр түсіру

арқылы табамыз. Таза зат (еріткіш) үшін қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі I-қисықпен сипатталады. Демек, T_1 нүктесінде таза еріткіш қайнайды. Енді еріген заттың концентрациясы ν болатын сұйытылған ерітіндіні алайық. Оның қаныққан бу қысымының температураға тәуелділік қисығы Рауль заңына сәйкес I-қисықтан төмен жатады (II-қисық). Ерітіндінің қаныққан бу қысымы сыртқы қысымға тең болғанда қайнайды. Оның қайнау температурасы T_2 жоғары болатындығы диаграммдан айқын көрінеді.

Еріген заттың концентрациясы көбейген сайын қайнау температурасы да арта береді; егер концентрациясы ν_2 ерітінді ($\nu_2 > \nu_1$) алсақ, P-T тәуелділік қисығы II-қисықтан төменірек ығысады да, оның қайнау температурасы T_2 мәнінен де жоғары болар еді.

Сөйтіп, ерітінді еріткішке қарағанда жоғары температурада қайнайды және қайнау температурасының ығысуы ($\Delta T_{\text{қайн}}$) еріген заттың концентрациясына пропорционал болады:

$$\Delta T_{\text{қайн}} = E \nu \quad (180)$$

($\Delta T_{\text{қайн}} = T_2 - T_1$), мұндағы E-пропорционалдық коэффициенті; ν - молярлық концентрация, моль/кг.

Пропорционалдық коэффициентінің (E) физикалық мәнін түсіну үшін молярлық концентрация бірге тең деп алайық:

$$\nu = 1 \text{ моль/кг} \quad \text{болса, } \Delta T_{\text{қайн}} = E$$

Ендеше E – дегеніміз еріген заттың концентрациясы $\nu = 1$ моль/кг болғанда, ерітіндінің қайнау температурасының өсуі. Сондықтан оны берілген еріткіштің қайнау температурасының мольдік артуы немесе *эбуллиоскопиялық тұрақтысы* (лат. *ebullire*-қайнау) деп атайды.

Мысалы, 1 моль затты 1кг суда еріткенде судың қайнау температурасы 0,52 K артады, демек судың эбуллиоскопиялық константасы – 0,52.

(180) – формула бойынша тәжірибе жүзінде еріген заттың молекулалық массасын анықтауға болады. Бұл анықтауды *эбуллиоскопиялық әдіс* деп атайды.

Еріген заттың табиғатына тәуелді емес, тек қана оның концен-трациясына тәуелді болатын, мысалы, еріткіштің бу қысымының төмендеуі сияқты қасиеттерді *коллигативтік* деп атайды.

1-мысал: 1г динитробензолды 50,0 г бензолға қосқанда бензолдың қайнау температурасы $0,30^0$ -қа өсті. Динитробензолдың молекулалық массасын анықтаңыз.

Шешуі: (161)-теңдеуді қолданып, молярлық концентрацияның (в- моль/кг болғандықтан, еріген заттың моль саны = g/M және оның еріткіштің массасына m қатынасы) мәнін қойғанда, алатынымыз:

$\Delta T_{\text{қайнау}} = E \frac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$, мұндағы E – бензолдың эбулиоскопиялық кон-стантасы= $2,53^0$, g мен m – еріген зат (динитробензол) пен еріткіштің (бензол) массалары. M – динитробензолдың молекулалық массасы. $\Delta T=0,30^0$: Жоғарыдағы теңдеуден бір белгісіз M - молекулалық массаны есептейміз:

$$M = (E \cdot g \cdot 1000) / \Delta T \cdot m = (2,53 \cdot 1 \cdot 1000) / 0,30 \cdot 50 = 169$$

Жауабы: $M = 169$ г / моль.

2-мысал: 75 г суда 5 г мочеина ерітілген. Мочевинаның молекулалық массасы 60,06.

Ерітіндінің қайнау температурасын анықтаңыз.

Шешуі:

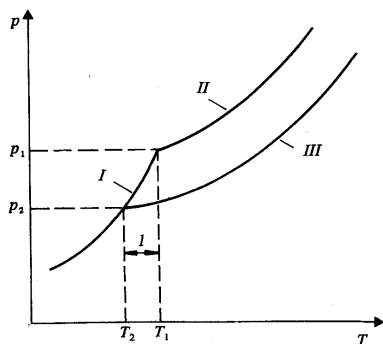
$\Delta T_{\text{қайнау}} = E \frac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$, мұндағы E – судың эбулиоскопиялық констан-тасы= 0,52, $\Delta T = (0,52 \cdot 5 \cdot 1000) / 60,06 \cdot 75 = 0,58$, $\Delta T = 0,58^0$; 1 атм. қысымда ерітіндінің қайнау температурасы $100,00 + 0,57 = 100,57^0$ C.

Жауабы: $100,57^0$ C.

8.3.2. Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қату температурасының төмендеуі. Криоскопия

Ерітіндінің қату температурасы таза еріткішке қарағанда төменірек болады.

Таза еріткішке еритін зат қосқанда еріткіштің қату тем-пературасының төмендеуі оның бу қысымының төмендеуімен қандай байланыста екені 27-суреттен анық көрінеді.



27-сурет. Қатты (I) және сұйық (II) күйдегі таза еріткіштің және ерітіндінің (III) үстіндегі бу қысымының қисықтары; *l* - қату температурасының төмендеуі

T_1 - еріткіштің қату температурасы, яғни қатты және сұйық күйдегі таза еріткіштің үстіндегі бу қысымы қисықтарының қиылысу нүктесі; T_2 - ерітіндінің қату температурасы. Ерітіндінің үстіндегі бу қысымы таза еріткіштің үстіндегі бу қысымынан азырақ болғандықтан, ерітінді төменірек температурада қатады.

Ерітіндінің төменірек температурада қатуы – басқа коллигативтік қасиет, яғни температураның төмендеуі еріген заттың табиғатына тәуелді емес, ерітіндідегі бөлшектердің концентрациясына тәуелді:

$$\Delta T_{\text{қату}} = K \cdot \varphi \quad (181)$$

мұндағы φ – моляльдық концентрация, моль/кг; K – пропорционалдық коэффициенті; $\varphi=1$ моль/кг десек,

$$\Delta T_{\text{қату}} = K$$

Сондықтан пропорционалдық коэффициентін (K) еріткіштің қату температурасының мольдік төмендеуі немесе *криоскопиялық тұрақтысы* (грек. «κρυος»-суық, аяз, мұз) деп атайды. Ол әр еріткіш үшін тұрақты шама.

(181) – формула бойынша тәжірибе жүзінде еріген заттың молекулалық массасын $\Delta T_{\text{қату}}$ арқылы анықтауды *криоскопиялық әдіс* деп атайды.

Мысал: 100 грамм суда ерітілген 5,12 г **X** затының молекулалық массасын табу керек, егер ерітінді – $0,280^\circ \text{C}$ температурада қатса; судың *криоскопиялық тұрақтысы* $K=1,86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Шешуі: $\Delta T = K \frac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$ теңдеуіне берілген мәліметтерді

қойып, белгісіз молекулалық массаны табамыз. Мұндағы $\Delta T = 0^\circ - (-0,280) = 0,280$, g – және m – еріген зат пен еріткіштің массалары.
 $M = (K \cdot g \cdot 1000) / \Delta T \cdot m = (1,86 \cdot 5,12 \cdot 1000) / 0,280 \cdot 100 = 340$

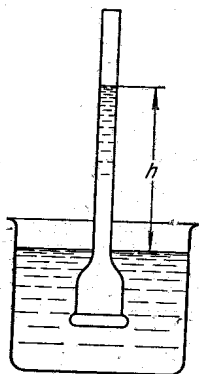
Жауабы: $M = 340$ г / моль.

8.3.3. Осмос қысымы

Егер ерітінді еріткіштен мембрана арқылы бөлінген болса және ол мембрана арқылы ерітінді өтпейтін, бірақ еріткіш өтетін болса, ол кезде мембрана арқылы еріткіш ерітіндіге көше бастайды. Себебі, ерітіндідегі еріткіштің химиялық потенциалы таза еріткіштегіге қарағанда азырақ. Бұл процесс *осмос* деп аталады. Еріткіштің мембрана арқылы ерітіндіге көшуін тоқтату үшін ерітіндіге артық қысым жасау керек.

Осмос қысымы π – дегеніміз еріткіштің мембрана арқылы ерітіндіге өздігінен көшуін тоқтату үшін мембранаға жасалатын қысымның айырымы.

Осмос құбылысын түсіну үшін 28-суретте көрсетілген құралғыда қандай процесс жүретінін қарастырайық.



28-сурет. Осмос қысымын анықтайтын қарапайым құралғы

Бірінің ішінде бірі орналасқан екі ыдыс бар дейік. Ішкі ыдыстың түбі еріткіш өтетін, бірақ еріген зат өте алмайтын материалдан (мембрана) жасалған болсын. Сыртқы ыдысты сумен толтырайық, ал ішкі ыдысқа сулы ерітінді, мысалы қант ерітіндісін орналастырайық. Сыртқы ыдыстан су ішкі ыдысқа көше бастайды да, түтікшемен көтеріледі. Сол кезде ішкі ыдыстағы ерітіндіге жасалатын гидростатикалық қысым өсе бастайды. Соның салдарынан ішкі ыдыстан

сыртқы ыдысқа судың молекуласының өту жылдамдығы арта бастайды. Ақырында, ерітіндінің түтіктегі h биіктікке жеткенде судың сыртқы ыдыстан ішкі ыдысқа көшу жылдамдығы мен ішкі ыдыстан сыртқы ыдысқа көшу жылдамдығы теңеседі де, түтіктегі сұйықтың көтерілуі тоқтайды.

Осы тепе-теңдік орнау кезіндегі қысым осмос құбылысын сан жағынан сипаттайтын маңызды шама, оны *осмос қысымы* деп атайды.

Басқаша айтқанда, *осмос қысымы- таза еріткіштен жартылай өткізгіш арқылы бөлініп тұрған ерітіндінің қысымын таза еріткішпен тепе-теңдікке жеткізу үшін ертіндіге берілетін қысым*. Осмос қысымы еріген зат пен еріткіштің табиғатына тәуелді емес, ерітіндінің концентрациясы мен температураға тәуелді болатыны анықталды. Вант–Гофф тапқан эмпирикалық теңдеуге сәйкес:

$$\pi V = n_2 RT, \text{ немесе } \pi = cRT \quad (182)$$

V - ерітіндінің көлемі, n_2 - ерітіндідегі еріген заттың моль саны, c - концентрация

Мысал: 30^0 температурада қанттың судағы 1 моль/л ерітіндісінің осмос қысымын есептеңіз.

Шешуі: $\pi V = n_2 RT$ теңдеуінен:

$$\pi = nRT / V = (8,314 \cdot 303) / 10^{-3} = 2519140 \text{ Па} = 24,86 \text{ атм.}$$

Жаттығулар

1. Ерітіндінің анықтамасы. Ерітіндінің түрлері. Мысал. Еріген зат, еріткіш және ерітінді түсініктерінің айырмашылығы қандай. Ерітіндінің компоненттері деген не?
2. Массалық, көлемдік және мольдік үлес түсініктері. Бұл үлестердің өлшем бірліктері бар ма?
3. Молярлық концентрацияның молярлық концентрациядан қандай өзгешелігі, артықшылығы бар?
4. Парциалдық мольдік шама деген не және ол қандай қасиет (интенсивтік, экстенсивтік)? Парциалдық мольдік Гиббс энергиясын еріткіш үшін және еріген зат үшін өрнектеңіз.

5. Қаныққан бу қысымы (ҚБК) қандай факторларға тәуелді?
Сұйық және қатты заттың (мысалы, су үшін) ҚБК-ң температураға тәуелділік диаграммасын салыңыз.
6. Идеалдық (жетілген) ерітіндінің сұйытылған ерітіндіден айырмашылығы қандай?
7. Эбулиоскопиялық әдістің мәні және маңызы неде?
8. Криоскопиялық әдістің мәні және маңызы қандай?
9. Реал ерітінділердегі Рауль заңынан ауытқулар. Қай кезде ерітінді жақсы түзіледі: оң немесе теріс ауытқуда ма?
10. Не себептен сұйытылған ерітінділерде еріткіш үшін Рауль заңы орындалады?
11. Осмос қысымы деген не? Вант-Гофф теңдеуі қандай ерітінділер үшін орындалады?

9. Фазалық тепе-теңдік

Гетерогендік тепе-теңдік жағдайларын сан жағынан Клапейрон-Клаузиус теңдеуі сипаттаса, сапалық жағынан Гиббстің фазалар ережесі сипаттайды. Осы фазалар ережесінде қолданылатын негізгі түсініктерді қарастырайық. Олар – фаза, компоненттер саны, системаның еркіндік дәрежесі.

Фаза. *Химиялық және физикалық қасиеттері бірдей системаның гомогендік бөліктерінің жиынтығын фаза (Ф) деп атайды.*

Әртүрлі фазалар бір-бірінен физикалық бөліну беттері арқылы ажыратылады және ол беттерде қасиеттерінің шұғыл өзгерісі орын алады. Гиббстің фазалар ережесінің қорытындысы әр фазаға

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (183)$$

сияқты өзінің фундаментальдық теңдеуі сәйкес келеді деген болжамға негізделген. Гиббстің идеясына негізделген қазіргі көзқарастарға сәйкес, фаза дегеніміз – *термодинамикалық қасиеттері күй параметрлеріне бірдей тәуелділік көрсететін, басқаша айтқанда, бірдей фундаментальдық фаза теңдеуімен сипатталатын системаның біртекті бөліктерінің жиынтығы.*

Екі немесе бірнеше фазалардан құралатын системаны *гетерогендік* деп атайды.

Кез келген системада тек қана бір газдық фаза бола алады, ал бір системадағы қатты және сұйық фазалардың саны бірден көп болуы мүмкін.

Егер система қатты және сұйық заттардан тұрса, оны *конденсирленген система* деп атайды.

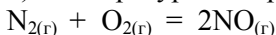
Компоненттер саны (К) деп системадағы индивидуалдық заттар санынан осы заттарды байланыстыратын тәуелсіз химиялық теңдеулер санын алып тастағандағы қалған санды айтады.

Сондықтан компоненттер саны (К) системада процестің жүруіне тәуелді. Индивидуалдық заттардың саны өзгермегенмен К – әртүрлі болуы мүмкін. Мысалы азот N₂, оттегі O₂ және азот

(II) оксидінен NO тұратын қоспаны қарастырайық. Мұнда үш түрлі жағдай болуы мүмкін:

1) Температура өте төмен болғанда N_2 , O_2 , NO өзара химиялық әрекеттеспейді. Демек, компоненттер саны индивидуалдық заттар санына тең, яғни $K = 3$.

2) Температура жоғары болғанда



реакциясы жүреді. Тепе-теңдік күй орнағанда үш газдың концентрацияларының арасында бір теңдікпен өрнектелетін байланыс орнайды:

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$$

K_p – парциалдық қысымдар арқылы бейнеленген тепе-теңдік константасы.

Демек, $K = 3 - 1 = 2$.

NO бастапқы зат болса, $2NO = O_2 + N_2$, тепе-теңдік орнағанда:

$$K_p = \frac{P_{O_2} \cdot P_{N_2}}{P_{NO}^2}$$

Бұл теңдеуден басқа, үш газдың сан мөлшерінің арасында қосымша байланыс пайда болады. Оның мәнісі - NO газынан түзілетін O_2 мен N_2 газдарының концентрациялары кез келген жағдайда өзара тең болады:

$$[O_2] = [N_2] \text{ немесе } P_{O_2} = P_{N_2}, \text{ демек, } K = 3 - 2 = 1.$$

Олай болса, соңғы реакцияда үш индивидуалдық заттан тұратын система бір компоненттік системаның қасиетін көрсететіні байқалады.

Еркіндік дәрежесі. Системадағы тепе-теңдіктегі фазалардың санын өзгертпей белгілі бір аралықта өзгертуге болатын тәуелсіз параметрлердің (қысым, температура, концентрация) санын – еркіндік дәрежесінің саны (C) деп атайды. Еркіндік дәрежесінің санына байланысты системаларды неовариантты ($C=0$), моновариантты ($C=1$), бивариантты ($C=2$) деп жіктейді.

Гиббстің фазалар ережесі. Гиббстің фазалар ережесі Φ , K және C арасындағы байланысты анықтайды:

$$C = K + 2 - \Phi \quad (184)$$

(184) –тендеу – фазалар ережесінің өрнегі. Еркіндік дәрежесінің саны теріс болмайтындықтан, (184)-тендеуден

$$K+2 \geq \Phi$$

болатыны анық, яғни тепе-теңдікте фазалар саны $K + 2$ мәнінен артық бола алмайды. Басқаша айтқанда, системадағы фазалардың максимальдық саны $C=0$ жағдайында анықталады.

Практикалық маңызы көп жағдайларда қысым тұрақты ұсталады, яғни зерттеулер $p=\text{const}$ жағдайда жүргізіледі. Бұл әсіресе, металлургиялық процестерде жиі кездеседі. Сыртқы факторлардың саны бірге (температура) тең болса, Гиббстің фазалар ережесі мына түрде жазылады:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (185)$$

Химиялық құрамы бірдей, бірақ физикалық қасиеттері әртүрлі болатын бірнеше кристалдық фазалар түзе алатын таза заттың қатты күйінің ерекшелігіне көңіл аударған абзал. Мысалы, темірдің үш түрлі фазасы - α , γ , δ - темір кристалдық торлары құрылысының әртүрлілігімен ерекшеленеді. Бұл полиморфизм деп аталатын құбылысты талдау - фазалар ережесін қолданғанда оңайланады. Бір полиморфтық фазаның екіншісіне айналуы ($p=\text{const}$ болғанда) дәл анықталған температурада іске асады.

$$K = 1, \Phi = 2 \text{ болса: } C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Химиялық тепе-теңдік орын алатын системаны талдау үшін де фазалар ережесін қолдануға болады. Мысалы, ізбес тасты өртегенде жүретін реакция



Фазалар саны $\Phi = 3$, компоненттер саны $K = 2$ (неге екіге тең?):

$$C = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Системаның еркіндік дәрежесі бірге тең, яғни, температура белгіленген болса, онда CO_2 газының қысымы тепе-теңдік жағдайында осы температураға сәйкес дәл анықталған мән алады.

Сонымен, фазалар ережесі – көп компонентті және көп фазалы күрделі системалардағы тепе-теңдік жағдайын анықтаушы ең маңызды принцип.

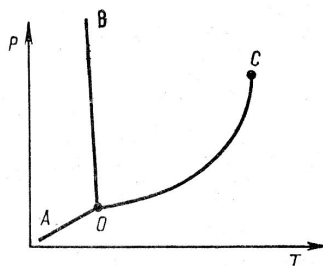
Фазалар ережесін ең алдымен бір компонентті система-ларға қолданайық.

9.1. Бір компонентті системалар.

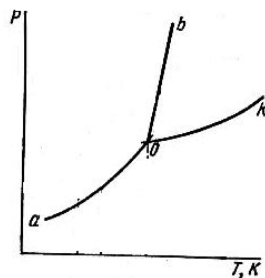
Судың күй диаграммасы

Белгілі физикалық күйдегі таза заттың бір молін қарастырайық. Осы системаның күйін анықтау үшін екі күй параметрлерінің шамасын білу жеткілікті. Координаталар системасында абсцисса бойынша абсолюттік температура, ордината бойынша қысымды көрсетсек, система күйі *нүктемен* анықталады.

Егер екі фаза тепе-теңдікте тұрса, (мысалы, қатты-сұйық) P және T параметрлерінің арасындағы байланыс бойынша екеуінің біреуі ғана тәуелсіз параметр болады: тепе-теңдік қысымы тепе-теңдік температурасының функциясы болады және тепе-теңдік күйінің әртүрлі жағдайларын беретін нүктелер $P=f(T)$ қисығының бойында жатады. Бұл қисықтың бір жағында система қатты күйінде болса, екінші жағында система сұйық күйде болады. Екінші $P = f(T)$ қисығы сұйық-газ, үшіншісі – қатты-газ күйлерінің тепе-теңдік жағдайларын береді.



29-сурет. Балқуы көлем кішіреюімен жүретін бір компонентті системаның күй диаграммасы (судың күй диаграммасы)



30-сурет. Балқуы көлем ұлғаюымен жүретін бір компонентті системаның күй диаграммасы

Үш тепе-теңдік қисықтарының қиылысу нүктесі *үштік нүкте* деп аталады. Бұл нүктеде Р мен Т алдын ала берілген, тәуелсіз параметр жоқ және бұл нүкте мына тепе-теңдікке сәйкес келеді:

Қатты зат ↔ сұйық ↔ газ

Осы қисықтардың жиынтығы заттың күй диаграммасын түзеді: бұл қисықтар жазықтықты таза заттың үш күйіне сәйкес үш облысқа бөледі. Күй диаграммасында таза бір фаза жазықтықпен, екі фазаның тепе-теңдік жағдайлары - сызықпен, үш фазаның тепе-теңдік жағдайы нүктемен белгіленеді.

Күй диаграммасындағы $P=f(T)$ тәуелділік қисықтарын сан жағынан Клаузиус-Клапейрон теңдеуі сипаттайды:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (186)$$

мұндағы ΔH – фазалық өзгеріс жылуы, $\Delta V = (V_2 - V_1)$; V_2, V_1 – фазалардың мольдік көлемдері. (29) және (30)- суреттерде балку қисығының әртүрлі қисаюына назар аударыңыз. Балку жылуы әрқашан $\Delta H > 0$, себебі бұл процесс іске асу үшін системаға энергия

беріледі. Ендеше $\frac{dP}{dT}$ туындының таңбасы ΔV -ның таңбасына тәуелді. Егер балку көлемінің ұлғаюымен жүрсе (30-сурет) (көпшілік таза заттар үшін ол солай жүреді), бұл жағдайда $\frac{dP}{dT} > 0$.

Егер балку көлемінің кішіреюімен жүрсе (29-сурет), мысалы, су үшін (мұздың балкуы), онда $\frac{dP}{dT} < 0$.

Сонымен, ОА, ОС – будың облысы, ОС, ОВ – сұйықтың облысы, ОА, ОВ – қатты фаза облысы. Бұл үш облыста да белгілі шектікте (облыстың шегінен шықпай) бір уақытта Т пен Р-ның мәнін қалағанымызша өзгертуге болады. Диаграммада бір фазалық облыс жазықтықпен берілген. Фазалар ережесіне сәйкес бұл облыстардағы бір фазалық системаның екі еркіндік дәрежесі бар:

($K=1, \Phi=1$), $C=1-1+2=2$, система бивариантты.

Сызықтардың үстіндегі кез келген нүкте, мысалы, ОВ – сызығындағы, екі фазаның тепе-теңдік жағдайына сәйкес келеді (сұйық және газ). Бұл жағдайда, егер бір параметрді қалағанымызша өзгертсек, екіншісі соған сәйкес белгілі мән алады. Берілген температурада бу қысымының тек бір ғана мәні бола алады, яғни система моновариантты:

$$K=1, \Phi=2 \text{ болса, } C=1.$$

Егер температураны еркін өзгертсек, онда бу қысымы ОВ қисығына сәйкес екі фазаның тепе-теңдігін сақтап тәуелді өзгереді.

Үш қисықтың қиылысу нүктесінде үш фаза тепе-теңдікте болады. Мұнда температура да, қысым да дәл анықталған ($t=0,0076^{\circ}\text{C}$, $P=613,28 \text{ Па}$), система неовариантты, тәуелсіз өзгертін параметр жоқ. Бұл нүктеде, температура мен қысымның біреуінің мәні өзгерсе де, тепе-теңдіктегі фазалар саны өзгереді. Мысалы, тұрақты қысымда температураны өсірсек, немесе тұрақты температурада қысымды кемітсек, екі конденсирленген фаза бұға айналады да, тек бір ғана фаза (бу) қалады.

Сонымен кез келген бір компонентті системада саны үштен артық фазалар тепе-теңдікте бола алмайды.

Жаттығулар

1. Фаза, компонент, еркіндік дәрежесі түсініктері.
2. Гиббстің фазалар ережесі және оны бір компонентті системаларға қолдану.
3. Судың күй диаграммасы, үштік нүкте. 29-суреттегі күй диаграммасының облыстарындағы, сызықтарындағы және әр нүктелеріндегі фазаларды атап, әр жағдай үшін еркіндік дәрежесін есептеңіз.

9.2. Физика-химиялық анализ (ФХА)

Физика-химиялық анализдің дамуы Н.С. Курнаковтың есімімен байланысты. Бұл әдіс – күрделі системалардағы әртүрлі параметрлер арасындағы дәл аналитикалық тәуелділікті анықтау өте қиын жағдайда күрделі системаларды зерттеу әдісі.

Физика-химиялық анализ тепе-теңдіктегі системаның қасиеттерінің құрамына және болу шарттарына эксперименталдық тәуелділікті зерттеп және алынған тәуелділікті графиктік түрде салуға негізделген. Сыртқы жағдайлардың үзіліссіз өзгерісі системаның қасиеттерінің үзіліссіз өзгеруіне әкеледі. Системада фазалар саны өзгергенде ғана кейбір қасиеттері ырғып өзгереді. Бұл өзгерістер күй диаграммасында максимум, минимум, қисаю, сыну нүктелерімен т.б. көрінеді. Ерітіндінің немесе балқыма компоненттерінің арасындағы әрекеттесу немесе әрекеттеспеу «құрам-қасиет» диаграммасынан айқын көрінеді. Сонымен, физика-химиялық анализдің негізгі мақсаты «құрам-қасиет» диаграммасының геометриялық формасымен фазалардың санының, химиялық табиғатының және фазалардың болу шекарасының және т.б. арасындағы байланысты анықтау болып табылады.

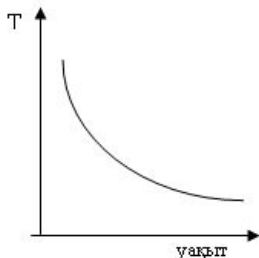
Күй диаграммасын тұрғызу үшін қолданылатын әдістерге: ерігіштік әдісі, термиялық анализ, микроструктура анықтау т.б. жатады.

Термиялық анализ – сұйық және қатты денелердің арасындағы тепе-теңдік температурасын анықтауға негізделген. Негізгі әдістері: 1) визуалдық: мөлдір ерітіндіде кристалдардың пайда болу (немесе жоғалу) температурасы белгіленеді. 2) суыту немесе қыздыру қисықтарын тұрғызу. 2-әдісте термометр немесе термопараның көмегімен аз уақыт аралықтарында үзіліссіз суытып (қыздырып) отырған системаның (мысалы мыс кесегі) температурасын өлшеп отырады. Алынған мәліметтерді температура-уақыт диаграммасына салу арқылы бірқалыпты қисық (31-сурет) алдық делік. Бұл суытқанда фазалық өзгеріс болмағанын көрсетеді.

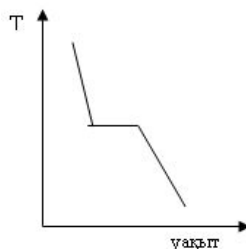
Егер бұл температура облысында фазалық өзгеріс болса, қисықтың түрі мүлдем басқаша болады (32-сурет). Мысалы, суды суытқанда температураның біркелкі төмендеуі 0°C дейін ғана болады ($P=1\text{атм.}$). Бұл температурада су мұзға айналады. Су қатқанда бөлінетін жылу суыту кезіндегі жылу жоғалтуды компенсирлейді де су мұзға толық айналғанша температура тұрақты болып қалады. Тек содан кейін ғана ары қарай суыту температураны төмендетеді.

Фазалар ережесіне сәйкес екі фазаның арасында (қатты және сұйық) таралған таза заттың тұрақты қысымда бірде еркіндік дәрежесі жоқ, яғни кристалдану тұрақты температурада өтеді.

Температураның уақыт бойынша өзгеруі *суыту қисықтары* деп аталады.



31-сурет. Фазалық өзгеріссіз суыту қисығы



32-сурет. Фазалық өзгерісі бар суыту қисығы

Керісінше процесте (яғни системаны қыздырғанда) – *қыздыру қисықтары* деп аталады. Суыту немесе қыздыру қисықтарын алғанда сыртқы қысым тұрақты сақталады. Термиялық анализ (суыту және қыздыру қисықтарын алу) - физика-химиялық анализдің әдістерінің бірі.

9.3. Екі компонентті системаның күй диаграммалары

Екі компонентті системалар үш тәуелсіз параметрлермен – температура, қысым және компоненттің біреуінің концентрациясымен сипатталады. Металлургия және металтануда негізгі қасиеті ретінде балку температураларын немесе сұйық және қатты фаза арасындағы тепе-теңдік температураларын таңдап алу ерекше маңызды. Екі компонентті сұйықтан қатты фаза бөлінетін жағдайларды қарастырамыз. Қысым тұрақты болғандықтан фазалар ережесін $C=K-\Phi+1$ түрінде пайдаланамыз. Егер система бір ғана сұйық фазадан тұратын болса, $C= 2-1 +1 = 2$. Демек, белгілі шектікте температураны да, балқыманың

құрамын да қалағанымызша өзгерте аламыз (системаның бір фазалық жағдайында).

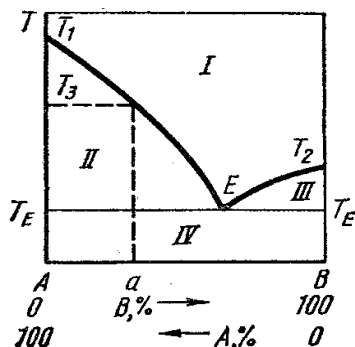
Диаграммада бір фазалық екі компонентті системаға жазықтық сәйкес келеді. Егер сұйықтан бір қатты фаза бөлінсе, $\Phi=2$, $C=1$. Мұндай моновариантты тепе-теңдік сызықпен беріледі. Мұндай екі сызықтың қиылысу нүктесінде бір мезгілде үш фаза – екі қатты және сұйық, тепе-теңдікте бола алады. Мұндай тепе-теңдік нонвариантты $C=0$. Кез келген параметрінің (температура мен құрам) өзгеруі фазалардың біреуінің жоғалуына әкеледі.

Екі компонентті системалардағы негізгі тепе-теңдік диаграммаларын қарастырамыз. Ордината өсінде балку температуралары, абсциссада – балқыманың құрамы (мол.%) белгіленеді.

1-түні. А және В компоненттері сұйық күйлерінде шексіз ериді, ал қатты күйінде ерітінді де, химиялық қосылыс та түзбейді. Сұйықтан суытқанда жеке фаза түрінде таза компоненттер бөлінеді. Бұл Pb-Ag, Cd-Bi, Au-Ti, KCl-LiCl, CaO-MgO сияқты системалар үшін байқалады. Мұндай системалар үшін тепе-теңдік диаграммасы төмендегі 33-суретте көрсетілген. Ордината өсінде балку температуралары, абсциссада – құрам көрсетілген. $T_E T_E$ –көлденең сызығы (31-сурет) *солидус сызығы* (лат.*solidus-қатты*) деп аталады, себебі одан төмен температураларда сұйық толық жоғалады да, тек қана қатты фазалар қалады. $T_1 E$ және $T_2 E$ *ликвидус* (лат. *Liquidus-сұйықтық*) деп аталады, себебі бұл сызықтан жоғары температураларда тек қана сұйық фаза болады.

I - облыстағы сұйық балқыма үшін белгілі шектікте жаңа фаза туғызбай температурасын да, құрамын да кез келген мәнде өзгертуге болады, яғни еркіндік дәрежесі $C=2$, II және III – облыстар моновариантты ($C=1$) екі фазалық тепе-теңдікке сәйкес келеді.

II - облыстағы екі фаза: температураға тәуелді құрамы айнымалы балқыма және қатты компонент А.



33-сурет. Күй диаграммасының бірінші типі

III - облыста – қатты компонент В және құрамы айнымалы балқыма. Бұл облыстарда берілген температурадағы А немесе В компоненттерінің кристалдарымен тепе-теңдіктегі осы берілген температурамен анықталатын сұйықтың белгілі құрамы сәйкес келеді, және керісінше, сұйықтың белгілі құрамына өзінің балқу температурасы сәйкес келеді. Мысалы, T_3 температурасында қатты А компонентімен тепе-теңдіктегі сұйықтың құрамы T_3 тұсынан T_E қисығымен қиылысатын горизонталь түзуден абсциссаға түсірілген перпендикулярмен анықталады, яғни ол абсцисса осіндегі a нүктесіне сәйкес келеді.

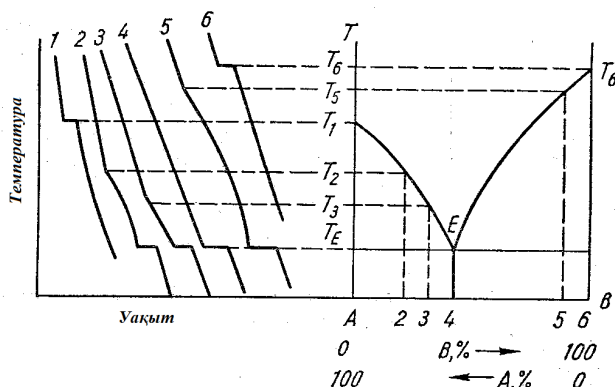
IV – облыста қатты А және В компоненттерінің механикалық қоспасы болғандықтан екі фаза.

Күй диаграммалары, көбінесе, құрамы әртүрлі балқымаларды суыту кезіндегі температураны өлшеу негізінде тұрғызылады. Бұл өлшеулердің нәтижелері температура-уақыт координатында график түрінде бейнеленеді (34-сурет, *суыту қисықтары*).

Құрам I – таза А компоненті. Балқыманы суытқанда температура бірқалыпты T_1 -ге дейін төмендейді. Бұл температура біраз уақыт тұрақты болып қалады және ол А компонентінің балқу температурасына сәйкес келеді. Бұл температура тұрақтылығы кристалдану кезінде балқу жылуының босап шығуымен түсіндіріледі.

Суыту қисығындағы мұндай тоқтау кристалдану толық аяқталғанша сақталады. Одан кейін қатты А компонентінің суытылуы бірқалыпты жүреді. Табылған T_1 температураны ордината өсінің таза А компонентіне сәйкес сол жағында белгілейді.

Құрам 2 – балқыма құрамында А және В компоненттері бар. T_2 температураға дейін суытқанда қанығу басталады да, таза А компонентінің кристалдары бөліне бастайды. Сол кезде суыту процесі баяулайды (қисықта майысу пайда болады),



34-сурет. Суыту қисықтары бойынша күй диаграммасын тұрғызу

себебі балку жылуы босап шығады. T_2 температура тепе-теңдік диаграммасында құрам өсіндегі 2 нүктесіне түсірілген перпендикулярда белгіленеді. Бірақ, мұндай кристалдану кезінде температура тұрақтылығы болмайды, себебі А компоненті бөлініп жатқанда балқыманың құрамы өзгеріп, В компонентімен байыды, сондықтан оның қату температурасы төмендейді (криоскопия тақырыбын қараңыз).

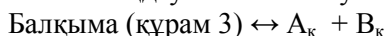
T_E температурасында В компонентінің концентрациясы аса көбейіп, балқыма осы компонентпен де қаныққан болып шығады. Ендеше, бұл кезде балқыма А және В компоненттерінің кристалдарымен тепе-теңдікте болады. *Эвтектикалық* деп аталатын мұндай балқыма құрамы өзгермей, таза зат тәрізді тұрақты температурада толығымен қатады.

A_K және B_K жеке фазалар болғандықтан, фазалар ережесіне сәйкес $C = 2+1-3=0$ (үшінші фаза – сұйық балқыма), яғни T_E температурасында тепе-теңдік инвариантты (суыту қисығындағы көлденең сызық).

T_E температурасынан төмен сұйықтық толығымен жоғалады және А және В компоненттерінің екі қатты фазаларының механикалық қоспасы қалады. Мұндай қоспа *эвтектика* деп аталады. Эвтектика фаза емес, екі фазаның механикалық қоспасы.

Құрам 3 – суыту қисығы 2 құрамның суыту қисығына ұқсас, айырмашылығы - А компонентінің кристалдарының бөлінуі төменірек температурада басталады, себебі В компонентінің концентрациясының 2 құрамнан 3-ке дейін көбейгенде кристалдану басталу температурасы T_2 -ден T_3 мәніне дейін төмендейді.

Құрам 4 – эвтектикалық, жоғарыда айтқандай, тұрақты T_E температурада кристалданады. Эвтектикалық Е нүктесі үш фазаның – бір сұйық, екі қатты фазаның тепе-теңдігіне сәйкес келеді ($\Phi=3$). Оны мына теңдеумен бейнелеуге болады:



Эвтектикалық балқыманың суыту қисығы таза заттың суыту қисығындай болады. Берілген системаның балқымаларының ішінде эвтектикалық қоспа ең төмен температурада балқиды.

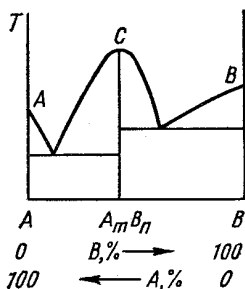
Құрам 5 – T_5 температураға дейін суытқанда таза В компонентінің кристалдары бөлінеді. Бөліну кезінде балқыманың температурасы төмендей береді, ал қалған сұйықтық А компонентімен байырды. А компонентінің кристалдарымен тепе-теңдіктегі балқыманың құрамы T_1E сызығымен сипатталатыны сияқты, В компонентінің кристалдарымен тепе-теңдіктегі балқыманың құрамы T_6E сызығымен сипатталады. T_E температурасында балқыманың концентрациясы Е нүктесіне сәйкес келеді және эвтектиканың кристалдануы жүреді. 4-6 концентрациялар интервалындағы барлық балқымалардың суыту қисығы құрамы 5 балқыманың суыту қисығы сияқты болады.

Құрам 6 – таза В компоненті, суыту қисығы 1-ге ұқсас. Кристалдану тұрақты T_6 температурада жүреді.

34-суреттен көрініп тұрғандай, А В системасындағы барлық балқымалардың кристалдануы T_E температурасында аяқталады.

Кез келген құрамдағы балқыманы осы температураға дейін суытқанда сұйық фаза звтектикалыққа сәйкес концентрацияның бір ғана мәнін алады (Е нүктесі).

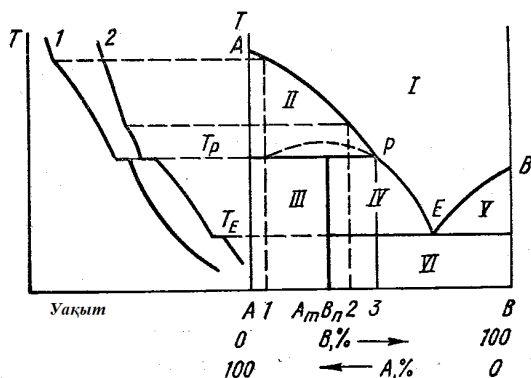
2-түні. Сұйық күйінде бір-біріне шексіз еритін А және В компоненттері қатты күйде балқу температураларына дейін тұрақты болатын берік химиялық қосылыс түзеді. Бір ғана химиялық қосылыс түзетін болса, (A_mB_n) оның күй диаграммасы 35-суретте көрсетілген. С нүктесі құрамы тұрақты A_mB_n химиялық қосылысқа сәйкес келеді. А және В компоненттерінің артық мөлшері бұл қосылыстың балқу температурасын төмендетеді. Сондықтан химиялық қосылыстың балқу температурасы ликвидус сызығындағы максимумде жатады. Егер көрсетілген күй диаграммасын С - A_mB_n сызығы бойынша екіге бөлсек, оны І-типті екі диаграмманың ұштасуы деп қарастыруға болады: А- A_mB_n және A_mB_n – В компоненттерінен тұратын бұл диаграммаларда қатты күйде ешбір ерігіштік жоқ. С - A_mB_n сызығының екі жағында әртүрлі системалар орналасқан және олардың бір-біріне өтуі максимум арқылы ырғып жүреді. Құрам-қасиет, ал берілген жағдайда құрам-балқу температурасы тәуелділігіндегі химиялық қосылыс түзілуін көрсететін мұндай ырғу - нүктелері *сингулярлық* деп аталады. Мұндай системаларға мысал ретінде $MgZn_2$ тұрақты химиялық қосылысын түзетін магний-цинк жатады. Балқу температурасында тұрақты мұндай қосылыстарды *конгруэнтті балқитындар* деп атайды.



35-сурет. Тұрақты химиялық қосылыс түзетін системаның күй диаграммасы

3-мүні. А және В компоненттері балқу температураларынан төменірек температурада ыдырап кететін тұрақсыз химиялық қосылыс түзеді. Бұл жағдайда күй диаграммасында максимум жасырын көрінеді (36-сурет). Жоғары температурада тұрақсыз (ыдырайтын) болғандықтан химиялық қосылыс таза А компонентінен бастап 3 құрамға дейін балқымаларды салқындатқанда бөлініп шыға алмайды. Сондықтан бұл көрсетілген облыс температуралары мен құрамдарда тек қана таза А компоненті кристалданады (II-облыс А+балқыма).

Ал, химиялық қосылыс температураны T_p -ға дейін төмендеткенде ғана тұрақталады. Бұл кезде перитектикалық реакция жүреді:



36-сурет. Тұрақсыз химиялық қосылыс түзетін системаның күй диаграммасы

Бұрын кристалданған А химиялық қосылыстың құрамына кіреді. Кристалдану кезінде үш фаза болғандықтан, мұндай тепе-теңдік неинвариантты. Химиялық қосылыс түзілгенде жылу бөлінетіндіктен температура тұрақты болып қалады.

Құрамы I бастапқы балқымада А компоненті химиялық қосылыстағыға қарағанда көбірек. Температура төмендегенде ең алдымен А компонентінің кристалдары бөлінеді, тек T_p -ға дейін

төмендегенде ғана химиялық қосылыстың кристалдары бөліне бастайды. Реакция нәтижесінде сұйық фаза жоғалады да, T_p -дан төменірек температурада III-облыста А және A_mB_n екі қатты фазаның қоспасы қалады. Суыту қисығындағы (2) майысу А компонентінің кристалдануын, ал көлденең аялдама, яғни температураның тұрақтануы химиялық қосылыс түзілгенде жылу бөлінетінін көрсетеді.

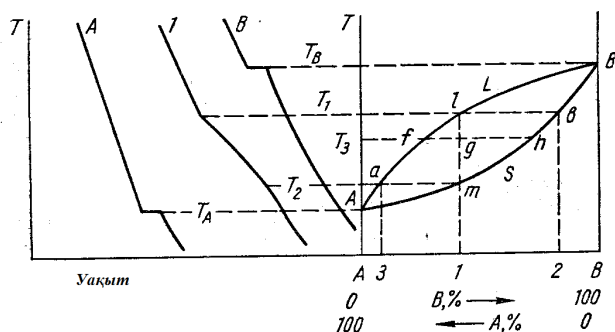
Құрамы 2 бастапқы балқымада химиялық қосылысқа қарағанда А компоненті азырақ. Мұнда да А кристалдары бөлінеді. T_p -да химиялық қосылыстың кристалдары бөлінеді. А-ң кристалдары түгел химиялық қосылыс түзілуге жұмсалғаннан кейін система екі фазалық: балқыма және A_mB_n кристалдары (IV-облыс). РЕ ликвидусы бойынша құрамы өзгертін қалған сұйық балқыманың температурасын төмендеткенде A_mB_n кристалдары бөлінеді. T_E температурасында A_mB_n және В-ң бір уақытта кристалдануы, яғни эвтектикалық кристалдану жүреді.

36-суретте I-облыс біртекті сұйықтық, II-облыс А кристалдарымен сұйық балқыманың екіфазалық тепе-теңдігі, IV- A_mB_n кристалдарымен сұйық балқыманың екіфазалық тепе-теңдігі, V- В-ң кристалдарымен сұйық балқыманың екіфазалық тепе-теңдігі, VI- A_mB_n мен В-ң механикалық қоспасы.

4-muni. А және В компоненттері сұйық күйінде де, қатты күйінде де бір-бірінде шексіз ериді және өзара химиялық қосылыс түзбейді. Мұндай типті системалар табиғаты жағынан жақын компоненттерден түзіледі. Оған мысал Cu-Ni, Fe-Ni, Bi-Sb, Ag-Au, FeO-MnO.

37-суретте осындай системаның күй диаграммасы көрсетілген. Мұнда ALB қисығы – ликвидус, ASB-солидусты бейнелейді, яғни тепе-теңдіктегі қатты және сұйық ерітінділердің құрамы бірдей емес екенін көруге болады. А және В суыту қисықтары таза компоненттерге, ал 1– құрамы 1 балқымаға сәйкес келеді. Бұл балқыманы T_1 температураға дейін суытқанда қатты ерітіндінің кристалдануы басталады және суыту баяулайды (қисықтың майысуы). Бөлінетін фаза қатты ерітінді болғандықтан кристалдану кездегі тепе-теңдік моновариантты ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), яғни балку температурасы құрамға тәуелді. Қатты

және сұйық фазалардың құрамы әртүрлі болғандықтан кристалдану кезінде екі фазадағы компоненттердің концентрациялары өзгеріп отырады. Сондықтан суыту қисықтарында көлденең аялдама жоқ. Кристалдану аяқталғаннан кейін (қатты фазаның құрамы сұйықтың бастапқы құрамына дәл келеді) суыту жылдамдығы қайтадан өседі және қисықта екінші майысу пайда болады.



37-сурет. Сұйық және қатты күйлерінде өзара шексіз еритін екі компонентті системаның күй диаграммасы

5-muni. А және В компоненттері қатты күйлерінде бір-бірінде шекті ериді. Біз алдында қатты күйлерінде мүлдем ерімейтін және толық еритін системалардың екі шекті жағдайын қарастырдық. Бірақ көпшілік системалар осы екі типті диаграммалардың аралық жағдайын алады. Мұнда А компонентіндегі В-ның біртекті қатты ерітінділері (α - ерітінді) В-ның белгілі бір концентрациясына дейін ғана түзілетін болса, А-ның В компонентіндегі қатты ерітінділері (β - ерітінді) А-ның белгілі бір концентрациясына дейін ғана түзіле алады. Мұндай системалар үшін екі жағдай болуы мүмкін:

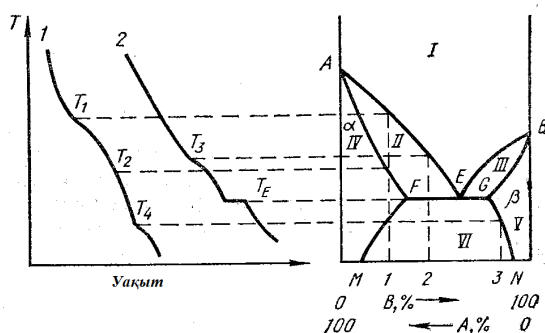
а) Қатты ерітінділер эвтектика түзеді, яғни невариантты Е түктесі таза компоненттердің балку температурасынан төмен жатады.

ә) Перитектикасы бар қатты ерітінділер нонвариантты Р нүктесі (перитектикалық) таза компоненттердің балку температураларының аралығында жатады.

Бірінші жағдайды қарастырайық. Бұл жағдай Cu-Ag, Pb-Sn системалары үшін (38-сурет, а) байқалады; 38-суреттегі диаграмманы 33 пен 37- диаграммалардың ұштасуы деп қарауға болады. АЕ, ЕВ – ликвидус сызықтар, FG- солидус сызығы.

I – облыста – бір сұйық фаза; II – облыс – қатты фаза α + сұйық балқыма; III – облыс – қатты фаза β + сұйық балқыма; IV – облыс – біртекті қатты ерітінді α ; V – облыс – біртекті қатты ерітінді β ; VI – облыс - α және β қатты фазалардың механикалық қоспасы.

Эвтектикалық нүктеде үш фазаның (α , β , балқыма) тепе-теңдігі (нонвариантты): құрамы 1 құйма $T_1 - T_2$ аралығында суытқанда балқымадан α қатты ерітінді бөлінеді. Суыту қисығындағы екі майысу- кристалдану басталуы және аяқталуына сәйкес келеді. T_4 -да α қаныққан және одан құрамы 3 β - қатты ерітіндінің аздаған мөлшері бөлінеді, ол кезде аздаған жылу эффектісі байқалады.



38-сурет. а). Екі қатты ерітіндінің эвтектикасы бар күй диаграммасы

Құрамы 2 құйманың температурасын төмендеткенде α -фазасының кристалдануы T_3 температурада басталады да, T_E тем-

пературада аяқталады. Осы температурада бір мезгілде екі қатты ерітінді α_k , β_k (F, G құрамына сәйкес) қатар кристалданады.

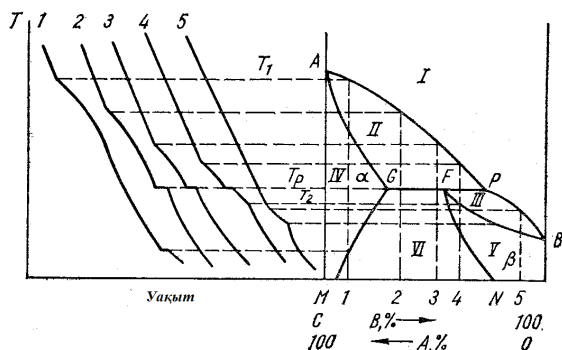
Эвтектикалық құрамдағы балқыма концентрациясын өзгертпей катады және кристалдану кезінде температура тұрақты болып қалады. Қатқан құймаларды FG солидус сызығынан төмен температурада суытқанда FM және GN сызықтары бойынша α және β қатты ерітінділердің концентрациясы өзгеріп отырады. Олар қатты күйдегі А-дағы В-ның, В-дағы А-ның ерігіштігінің температураға тәуелділігін көрсетеді.

Е нүктесінен оң жақтағы балқымалардың суыту қисықтары 1 және 2 суыту қисықтарына ұқсас болады.

Екінші жағдай 38-суретте, ә) келтірілген. Мұнда да балқымадан екі қатты ерітінді кристалданады. I – облыста сұйық фаза; II-облыста сұйық фаза мен α – қатты ерітіндісі; III-облыста сұйық фаза мен β – қатты ерітіндісі; IV-облыста біртекті α – ерітіндісі; V-облыста біртекті β – ерітіндісі; VI-облыста α және β қатты ерітінділердің механикалық қоспасы.

Суыту қисықтарынан көретініміз – құйма 1 алдындағы диаграммадағы (38-сурет, а) 1- құйма сияқты катады.

5-құйманың суыту қисығы төртінші типті диаграммадағы суыту қисықтарына өте ұқсас, яғни β қатты ерітіндісі температуралардың белгілі интервалында кристалданады.



38-сурет, ә). Екі қатты ерітіндінің перитектикасы бар күй диаграммасы

2, 3, 4 құймаларды суытқанда ең алдымен α қатты ерітіндісі кристалданады. Температураны T_p -ға дейін төмендеткенде бұл ерітінді өзгеріске ұшырайды. Бұл өзгерісті *перитектикалық* деп атайды:



Мұндай перитектикалық реакция тұрақты температурада жүреді және оның мәнісі мынада: бұрынырақ бөлініп шыққан α – ерітіндісі Р құрамына сәйкес сұйық балқымамен әрекеттесіп құрамы F нүктесіне сәйкес жаңа β қатты ерітіндісін түзеді.

Мұнда фазалар саны $\Phi=3$ және $K=2$ болғандықтан, тепе-теңдік неонвариантты, демек $T_p = \text{const}$.

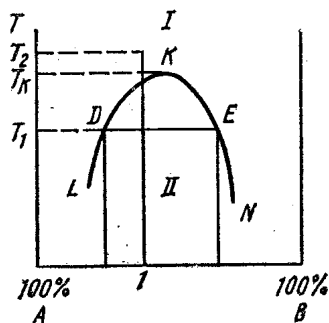
Перитектикалық реакция жүріп аяқталғаннан кейін 4 құймада артық сұйық қалады, оны ары қарай $T_p - T_2$ температуралар интервалында суытқанда β – қатты ерітіндісінің кристалдануы орын алады. T_2 температурасынан төмен біртекті β – қатты ерітіндісінің салқындауы жүреді. Одан ары температура төмендегенде (FN сызығынан төмен, T_3 нүктесі) бұл ерітінді тұрақсызданып, ыдыраған кезде α – құрамды ерітіндінің GM сызығына сәйкес аздаған мөлшері бөлінеді (Q нүктесі).

2 және 3 құймаларда перитектикалық реакция аяқталғаннан кейін сұйық фаза толығымен жоғалады және T_p температура-сынан төмен α және β қатты ерітінділері тепе-теңдікте қалады, олардың құрамдары температура төмендеу бағытында GM және FN сызықтары бойынша өзгеріп отырады.

Перитектикасы бар системалардың мысалына Cd-Hg жатады.

6- мuni. А және В компоненттері сұйық күйлерінде толық араласпайтын, яғни сұйық күйінде өзара шекті еритін системалар металлургия үшін өте маңызды. Мысалы, екі металдан (Pb-Zn, Fe-Cu), металл мен оксидтен (Fe-FeO, Cu-Cu₂O), металл мен сульфидтен (Cu-Cu₂S) тұратын және т.б. системалар.

39-суретте шекті еритін екі сұйықтың күй диаграммасы келтірілген.



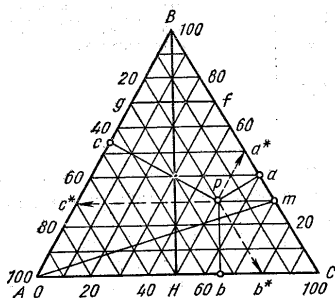
39-сурет. Өзара шекті еритін екі сұйықтың күй диаграммасы

I-облыс біртекті сұйық ерітінді, II-облыста бір-бірімен араласпайтын қабаттар түзетін құрамы әртүрлі екі қаныққан ерітінді. Мысалы, T_1 температурасында құрамы D нүктесіне сәйкес келетін A компонентіндегі B-ның ерітіндісі және E нүктесіне сәйкес B компонентіндегі A-ның ерітіндісі тепе-теңдікте тұр. Егер құрамы 1 біртекті ерітіндіні T_2 -ден T_1 -ге дейін суытса, ол екі сұйық фазаға бөлінеді. Әдетте температура өскенде сұйықтардың өзара ерігіштігі артады Сондықтан құрамдары LK және KN қисықтары бойымен өзгертін екі қаныққан ерітінді жақындасады. Ақырында, T_K температурасында және K нүктесіндегі құрамда олардың айырмашылығы жоғалады да, *критиктік еру температурасы* деп аталатын осы нүктеден жоғары тек қана бір сұйық фаза бола алады.

9.4. Үш компонентті системалар

Құрамында үш компонент бар ерітінділерді қарастырайық. Мұндай системаларда компоненттің әрқайсысының мөлшерін бейнелейтін диаграммалар қолдану ыңғайлы. Ол үшін әртүрлі графиктер қолданылады. Тең бүйірлі үшбұрыштар жиі қолданылады (Гиббс үшбұрышы). Үшбұрыштың әр төбесінен биіктік түсіреді де, оларды 10 тең бөліктерге бөледі және сол бөліктерден үшбұрыштың қабырғаларына параллель түзулер жүргізеді. Нәтижесінде үшбұрышты тор аламыз. Осындай тордың көмегімен кез келген үшкомпонентті системаның құрамын бейнелеуге

болады. Ол үшін үшбұрыштың үш төбесі таза А, В, С компоненттеріне сәйкес келсе, әр қабырғасы төбелерінде көрсетілген компоненттерге сәйкес екі компоненттік системаға сәйкес келеді (үшінші компонент мүлдем жоқ). Әр қабырғадан қарсы төбеге жақындағанда сәйкес компоненттің мөлшері пропорционалдық түрде артады. Сондықтан берілген қабырғаға параллель жүргізілген түзулер бір түзуден екіншісіне өткенде үшінші компоненттің 10%-ке өскенін көрсетеді. Үшбұрыштың әр нүктесі үшкомпоненттік системаның белгілі бір құрамын береді және керісінше, әр құрам белгілі нүктемен анықталады. Құрам мольдік, массалық немесе көлемдік үлеспен бейнеленуі мүмкін (40- сурет).



40-сурет. Үш компонентті система-
ларда концентрацияларды бейнелеу

9.5. Иін ережесі

Күй диаграммасының көмегімен тепе-теңдікте тұрған фазалардың массалық мөлшерлерінің арасындағы қатынасты анықтауға болады.

Фазалардың мөлшерін анықтау үшін иін ережесін қолданады. Мысалы, А және В компоненттерінен тұратын бинарлық система-ның диаграммасынан (41-сурет, 1-типті диаграмма) берілген температурада T_1 , 1-құрамы үшін екі фаза болатынын көруге болады: А, В компоненттерінен тұратын сұйық балқыма және қатты фаза А компоненттерінің кристалдары. T_1 нүктесі арқылы T_1L_1 изотермасын жүргізіп, құйманың берілген құрамы (1) нүктесінен T_1L_1 түзуіне перпендикуляр тұрғызса, онда: балқыма массасының (m_c) кристал-

данған қатты фазаның (А) массасына (m_k) қатынасы онымен тепе-теңдіктегі қатты T_1b_1 кесіндісінің b_1L_1 кесіндісіне қатынасындай болады (іін ережесі).

$$\frac{m_c}{m_{\bar{e}}} = \frac{\dot{O}_1 b_1}{b_1 L_1} \quad (187)$$

T_2 - температурасында сол құйма үшін:

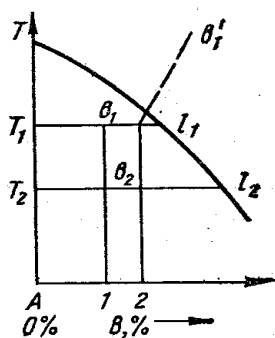
$$\frac{m_c}{m_k} = \frac{T_2 b_2}{T_2 L_2} \quad (188)$$

Егер системаның құрамы мольдік үлеспен берілсе ($x\%$), іін ережесінің өрнегіндегі массалардың орнына моль сандары қойылады.

Балқыманың құрамы эвтектикалыққа жақындаған сайын, берілген температурада сұйық фазаның үлесі ұлғая береді.

Мысалы, T_1 температурада құрамы 2 құйма үшін $\frac{m_c}{m_{\bar{e}}} = \frac{\dot{O}_1 b_1}{b_1^1 L_1}$

қатынасы 1-құйманың $T_1 b_1 / b_1 L_1$ қатынасынан үлкен.



41-сурет. Іін ережесін фазалық диаграммаға қолдану сипаты

Соның салдарынан T_E температурасында суыту қисықтарындағы горизонталь сызықтар балқыманың құрамы эвтектикалыққа жақындаған сайын үлкенірек болады, яғни осы температурада сұйықтың мөлшері көбірек қалатындықтан.

Жаттығулар

1. Фаза, компонент, еркіндік дәрежесі түсініктеріне анықтама беріңіз.
2. Гиббстің фазалар ережесі және оны бір компонентті системаларға қолдану.
3. Физика-химиялық анализ. Термиялық анализ. Таза зат пен екі компонентті системаның суыту қисықтарының арасындағы айырмашылық қандай? Суыту қисықтарында горизонталь сызықтар не себептен пайда болады?
4. Бір эвтектикалы екікомпонентті системаның күй диаграммасын суыту қисықтары бойынша тұрғызып, талдаңыз.
5. Тұрақты бір химиялық қосылыс түзетін екі компонентті системаның күй диаграммасын талдаңыз.
6. Перитектикалық реакция және перитектикалық нүкте деген не?
7. Сұйық және қатты күйлерінде бір-бірінде шексіз еритін екі компонентті системаның күй диаграммасының ерекшеліктері қандай?
8. Иін ережесі және оның қолданылу маңызы қандай?

9.6. Еріген заттың екі фазаның арасында таралуы

Екі сұйық фазадан тұратын системаға үшінші зат қосса, бұл заттың екі фазада әртүрлі тепе-теңдік концентрациялармен таралуы орын алады. Заттың екі фазадағы концентрацияларының қатынасы *таралу коэффициенті* (K_C) деп аталады және бұл еритін заттың екі сұйық фазаға қосылған мөлшері айтарлықтай көп болмаса, таралу коэффициенті концентрацияға тәуелді болмайды. Төменде екі сұйық фазада – бромформмен қаныққан су (H_2O) және сумен қаныққан бромформ ($CNBr_3$) арасында бромның таралуы келтірілген:

1 л судағы бромның моль саны	0,0075	0,015	0,022	0,029	0,0366
1 л бромформдағы Бромның моль саны	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$K_C = C_{CNBr_3} / C_{H_2O}$	66,7	66,7	68,2	69,0	69,5

Идеалдық емес ерітінділер үшін активтілік коэффициентін кіргізу қажет. Кейбір жағдайларда, мысалы, фазалардың біреуінде еріген зат диссоциацияланған немесе ассоциацияланған түрде болса, таралу коэффициенті концентрацияға әжептәуір тәуелділік көрсетеді. Мысалы, еріген зат хлорлы сутек бірінші фаза суда ерігенде H^+ және Cl^- иондарын түзеді, бірақ екінші фаза бензолда ионға ыдырамайды. Кейбір заттардың ассоциациялануының себебі сутектік байланыстар түзуінде.

9.7. Экстракция

Араласпайтын еріткіштермен экстракциялау (бөліп алу) практикада кеңінен қолданылады. Органикалық қосылыстар көбінесе суға қарағанда көмірсутектерде жақсы ериді, сондықтан оларды судан көмірсутектермен бөліп алады. Басқа еріген заттардың қатысуы экстракцияланатын затпен комплекстік қосылыс түзу немесе еріткіштің қасиетін өзгерту нәтижесінде экстракцияланатын заттың таралуына күшті әсер етеді. Оның мысалына экстракция кезінде еріткіштен тұзбен бөліп алу («высаливание») процесін келтіруге болады. Судан затты органикалық еріткішпен бөліп алуды жылдамдату үшін органикалық еріткіште ерімейтін хлорлы натриймен немесе басқа тұзбен суды қанықтырады.

Өзара араласпайтын екі еріткіштің арасында таралатын заттардың таралу коэффициенттерінің айырмашылығы аз болса, мұндай заттарды бөліп алу үшін бірнеше рет экстракциялайды. Кейбір заттарды бір-бірінен айырып алу мүмкін болмаған жағдайда экстракция әдісін қолданады.

10. Электрохимия

Электрохимия – энергияның электрлік және химиялық түрлерінің өзара бір-біріне айналуын және иондық системалардың физика-химиялық қасиеттерін зерттейтін физикалық химияның тарауы.

10.1 Электролиттер ерітінділері

Практикада Рауль заңына бағынбайтын ерітінділермен көбірек кездесуге тура келеді. Идеалдықтан ауытқу физикалық және химиялық себептермен болуы мүмкін (дипольдік өзара әрекеттесу, полярлану, сутектік байланыс түзілу, сольваттану т.б.) әсіресе, электролиттер ерітінділері идеалдықтан ең көп ауытқиды. Ең бірінші электролиттер ерітінділерінің толық теориясын 1883-87 жылдары швед ғалымы Сванте Аррениус тұжырымдады. Ол электролиттік диссоциация теориясы деп аталады және мына қағидаларға негізделеді:

1) *Кейбір заттар ерігенде немесе балқығанда олардың молекулалары қарама-қарсы зарядталған бөлшектерге, яғни иондарға ыдырайды. Мұндай заттар электролиттер деп аталады. Электролит молекулаларының иондарға ыдырауын электролиттік диссоциациялану процесі деп атайды. Иондарға ыдырау заттың электр тогының әсеріне ұшыраған, ұшырамағанына байланысты емес.*

2) *Диссоциацияға электролит молекуласының белгілі бөлігі ғана ұшырайды. Диссоциацияланбаған молекулалар мен иондардың арасында динамикалық тепе-теңдік орнайды.*

Электролиттерді, әдетте, күшті және әлсіз деп бөледі. Ерігенде толығымен иондарға ыдырап кететін электролиттер күшті болып саналады. Оларға кристалдық торлары иондардан тұратын мысалы, NaCl , CaBr_2 сулы ерітінді және т.б., сонымен қатар, күшті минералдық қышқылдар HCl , HClO_4 т.б. ерітінділері жатады.

Әлсіз электролиттер иондарға толығымен ыдырамайды. Оларға аммиактың судағы ерітіндісі, органикалық қышқылдардың т.б. жатады. Электролиттің диссоциациялану дәрежесі (ЭДД) деп иондарға ыдыраған молекулалар санының (n) жалпы молекулалар санына (N) қатынасын айтады:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (189)$$

Белгілі құбылыстар тобын зерттеу ЭДД анықтауға мүмкіндік береді. Бұл топқа осмос қысымын зерттеу, еріткіштің қайнау

температурасының жоғарылауы және кату температурасының төмендеуі сияқты құбылыстарды анықтау жатады. Өткенде қарастырғанымыздай, сұйытылған ерітінділер үшін бұл қасиеттер концентрацияға, яғни еріген зат бөлшектерінің санына ғана тәуелді. Электродит ерітінділерінде диссоциациялану нәтижесінде бөлшектердің саны көбеюіне байланысты бұл эффекттердің өсуі орын алады.

Электродит еместер мына теңдіктерге бағынса: $\Delta T_{\text{кай.}} = E\nu$, $\Delta T_{\text{кату}} = K\nu$. (Рауль заңының салдарын қара).

Электродиттер үшін түзету коэффициенті i енгізіледі: $\Delta T_{\text{кай.}} = iE\nu$, $\Delta T_{\text{кату}} = iK\nu$ немесе

$$\Delta T_{\text{эксп.}} = i\Delta T_{\text{теор.}} \quad (190)$$

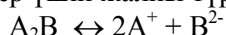
i – *Вант-Гофф коэффициенті* немесе *изотондық коэффициент* деп аталады, ол әрқашан бірден үлкен сан. Ол еріген зат бөлшектерінің саны диссоциация нәтижесінде неше есе өскенін көрсетеді. Бұл коэффициент электродиттің диссоциациялану дәрежесімен қарапайым қатынаспен байланысады:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (191)$$

ν - диссоциациялану нәтижесінде түзілетін иондар саны.

Аррениустың электродиттік диссоциациялану теориясында электродит диссоциациясының константасы маңызды сипаттамасы болып есептелінеді.

Әлсіз электродиттер үшін жалпы түрде:



Кез келген қайтымды процестегідей мұнда да тепе-теңдік орнайды. Оны сан жағынан тепе-теңдік константасымен сипаттайды (K_d). МЭЗ-ға сәйкес:

$$K_d = \frac{[A^+]^2[B^{2-}]}{[A_2B]} \quad (192)$$

Әлсіз электродиттер үшін K_d мен α арасындағы байланыс:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C^0}{1 - \alpha} \quad (193)$$

Бұл теңдікті *Оствальдтың сұйылту заңы* деп атайды. Әлсіз электродиттер үшін $\alpha \approx 0,05$ өте аз мәндерінде (193) – теңдіктің бөлімінде α есепке алынбайды, сонда

$$\alpha = \sqrt{\hat{E}_A / \tilde{N}^0} \quad (194)$$

Электролиттің концентрациясы өскен сайын ерітіндідегі иондардың саны көбейеді де, олардың өзара және еріткішпен әрекеттесу интенсивтігі артады. Бұл әрекеттесулер идеалдықтан ауытқу эффектілерін туғызады. Идеалдықтан ауытқулар сан жағынан активтік коэффициентімен (γ) есепке алынады. Сондықтан әлсіз электролиттің K_d бейнелейтін өрнегін активтік арқылы нағыз термодинамикалық K_d мен алмастырамыз.

$$\begin{aligned} K_{d(a)} &= \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} \cdot [CH_3COO^-] \gamma_{CH_3COO^-}}{[CH_3COOH] \gamma_{CH_3COOH}} = \\ &= \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} \end{aligned} \quad (95)$$

Нағыз термодинамикалық $K_{d(a)}$ барлық концентрацияларында ($T=\text{const}$) тұрақты болады. Ол электролиттің берілген бір еріткіштегі тұрақты сипаттамасы. Ал диссоциациялану дәрежесі электролиттің ерітіндідегі тек берілген бір концентрациясын ғана сипаттайды және концентрация өзгергенде α өзгеріп отырады. Концентрацияның азаюы α -ні арттырады (1-ге жақындатып), концентрацияның өсуі α -ні кемітеді, себебі ерітіндідегі иондардың кездесуі және олардың қайтадан молекулаға бірігуі артады.

10.1.1. Иондардың ерітіндідегі активтігі

Катион мен анионның активтіліктерін жеке сипаттау мүмкін болмағандықтан орташа иондық активтілік ($a_{\pm}$), орташа активтілік коэффициенті ($\gamma_{\pm}$), орташа иондық моляльдық ($\nu_{\pm}$) түсініктері кіргізіледі.

$$\nu_{\pm} = (\nu_K^{\nu_K} \cdot \nu_A^{\nu_A})^{1/\nu} \cdot \nu \quad (196)$$

$$a = \nu_K^{\nu_K} \cdot \nu_A^{\nu_A} (\nu_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} \quad (197)$$

(196)-, (197) - теңдеулер бойынша орташа иондық моляльдық концентрацияны, электролиттің активтілігін есептеуге болады.

Мұндағы v —электролит ерітіндісінің моляльдық концентрациясы, v_K , v_A - катион мен анион саны.

Иондық күш. Электролит ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін қарастырғанда ерітіндінің иондық күші деген түсінік кең қолданылады.

Электролиттің ерітіндідегі активтілігін анықтайтын маңызды сипаттамасы концентрация ғана емес, сонымен қатар иондық күші.

Ерітіндінің иондық күші ерітіндідегі барлық иондардың концентрацияларын олардың зарядтарының квадратына көбейткен қосындыларының жартысына тең:

$$J = \frac{1}{2} \sum v_i z_i^2 = \frac{1}{2} (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2 + \dots v_n z_n^2) \quad (198)$$

z_1, z_2, z_n – иондардың заряды, v – моляльдық концентрация, n – ерітіндідегі әртүрлі иондардың толық саны.

Иондардың электр өрісіндегі қозғалысы. Тасымалдау саны. Ерітіндіде сольваттанған иондар ретсіз жылдамдық қозғалыста болады. Электр өрісін түсіргенде иондар қарама-қарсы зарядталған электродтарға қарай реттілікпен қозғала бастайды. Бұл құбылыс *миграция* немесе *тасымалдау* деп аталады.

Иондардың i -түрі үшін электр өрісіндегі қозғалу жылдамдығы (см/с) иондық заряды мен өріс потенциалы градиентінің көбейтіндісіне тең күштің ионға әсерімен және температураға тәуелді ортаның кедергісімен (R), ион мен еріткіштің табиғатымен анықталады:

$$v = (e z_i / R) \cdot (\Delta U / \ell) \quad (199)$$

мұндағы $\Delta U / \ell = E$ өрістің кернеулілігі (ұзындық бірлігінде потенциалдың кемуі), e - элементарлық электр заряды ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), z_i - ион заряды, ΔU - электродтар арасындағы потенциал айырымы, ℓ - электродтар арасындағы қашықтық.

Иондардың әр түрінің қозғалу жылдамдықтарын салыстыру өріс потенциалының градиенті $(\Delta U / \ell) = 1$ -ге тең болғанда жүргізіледі. Бұл жағдайда иондардың қозғалу жылдамдығы *абсолюттік* деп аталады, оның өлшем бірлігі $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$:

$$U_i = e z_i / R \quad (200)$$

U_i – i -ионының абсолюттік қозғалғыштығы.

Иондардың әр i - түрі электр тогының белгілі мөлшерін q_i тасиды. Электр тогын тасудағы иондардың белгілі түрінің қатысу үлесін бағалау үшін иондардың тасымалдау саны деген түсінік енгізіледі.

Иондардың i -түрінің тасымалдау саны деп иондардың белгілі түрінің тасыған электр мөлшерінің (q_i) ерітіндідегі иондардың барлық түрлерінің тасыған электр мөлшеріне (q) қатынасын айтады:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \quad (201)$$

Осыған сәйкес ерітіндідегі иондардың барлық түрлерінің тасымалдау сандарының қосындысы бірге тең.

Бинарлық электролит $KA \rightleftharpoons K^{z+} + A^{z-}$ иондарға ыдырағанда катиондар мен аниондардың тасыған электр мөлшері:

$$q_k = e Z_k C_k U_k \quad (202)$$

$$q_A = e Z_A C_A U_A$$

мұндағы Z_k, Z_A - катион мен анионның заряды, C_k, C_A - катион мен анионның концентрациясы, U_k, U_A - катион мен анионның электр өрісіндегі *абсолюттік жылдамдығы* немесе *ионның қозғалғыштығы*. Электр өрісі бағытында бір сантиметр қашықтықта потенциал бір вольтке өзгергендегі ион қозғалысының электр өрісіндегі жылдамдығын *ионның қозғалғыштығы* немесе *абсолюттік жылдамдығы* деп атайды ((200)- теңдеуді қараңыз). Катиондар мен аниондардың тасыған электр мөлшерін (201) –теңдеуге қойғанда:

$$t_k = \frac{q_k}{q} = \frac{e Z_k C_k U_k}{e Z_k C_k U_k + e Z_A C_A U_A} \quad (203)$$

Молекула электронейтралдық болғандықтан: $Z_k C_k = Z_A C_A$
Сонда (203) – теңдеуден алатынымыз:

$$t_k = \frac{U_k}{U_k + U_A} \quad (204)$$

Осыған ұқсас өрнек анионның тасымалдау саны үшін де алынады.

$$\text{Жалпы } i\text{-ионы үшін: } t_i = \frac{U_i}{\sum U} \quad (205)$$

Жеке ионның электрөткізгіштігін тасымалдау саны мен электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштік мәндерінен есептеуге болады. Тасымалдау саны иондардың белгілі түрінің тасыған электр мөлшері болғандықтан, ол осы ионның электрөткізгіштігінің l берілген электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштігінің λ қатынасына тең болуы шарт:

$$t = l / \lambda \quad (206)$$

10.1.2. Электролиттердің электрөткізгіштігі. Меншікті электрөткізгіштік

Электрөткізгіштік – сыртқы электр өрісінің әсерімен заттардың электр тогын өткізу қабілеті. Электрөткізгіштіктің төрт түрін ажыратуға болады:

1) *металдардың электрөткізгіштігі* электрондарының қозғалғыштығымен қамтамасыз етіледі;

2) *электролит ерітінділерінің электрөткізгіштігі*- иондарының қозғалғыштығымен;

3) *жартылай өткізгіштердің электрөткізгіштігі*; жартылай өткізгіштер - иондары және иондық вакансиялары бар қатты заттар; иондар мен иондық вакансиялар сыртқы электр өрісінің әсерінен орындарынан қозғала бастайды;

4) *газдардың электрөткізгіштігі* олардың құрамындағы иондар және электрондармен қамтамасыз етіледі.

Электролит ерітінділерінде электр өрісін туғызған кезде иондардың бағытталған тасқыны пайда болады, осы тасқындар электрөткізгіштікті қамтамасыз етеді. Электролит ерітінділерінің электрөткізу қабілетін, әдетте, меншікті кедергіге кері шама меншікті электрөткізгіштікпен сипаттайды.

$$\text{Кедергі (R): } R = \rho \cdot \frac{\ell}{S} \text{ болғандықтан,}$$

Кедергіге кері шама электрөткізгіштік (L) :

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell} \quad (207)$$

мұндағы ρ - меншікті кедергі, Ом·м; S - өткізгіштің көлденең қимасы, м²; ℓ - өткізгіштің ұзындығы, м.

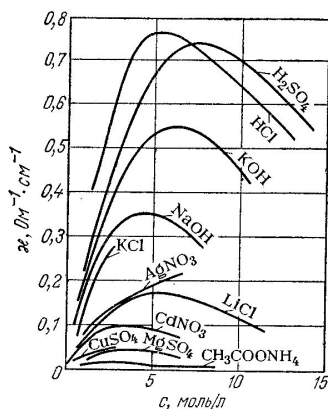
Меншікті кедергінің кері шамасы:

$$\frac{1}{\rho} = \chi \quad \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1} \quad (208)$$

деп белгілесек, (χ - капа) – меншікті электр өткізгіштігін аламыз. Электролит ерітіндісінің меншікті электрөткізгіштігі электр таситын иондардың санымен және олардың миграциясымен анықталады.

Меншікті электрөткізгіштік деп арақашықтығы 1 м электродтардың арасында орналасқан көлемі 1 м³ ерітіндінің электрөткізгіштігін айтады.

χ - C (C – концентрация) тәуелділігі кейбір электролиттер үшін 42-суретте көрсетілген.



42-сурет. Меншікті электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі

Күшті және әлсіз электролиттердің сұйытылған ерітінділерінде концентрация өскен сайын χ мәнінің артуы электр таситын иондардың саны көбеюімен байланысты.

Концентрлі ерітінділер облысында концентрация өсуімен ортаның (ерітіндінің) тұтқырлығы артады да, иондардың қозғалу жылдамдығы және электрөткізгіштігі кемиді. Сонымен қатар әлсіз электролиттердің концентрлі ерітінділерінде диссоциациялану дәрежесі кемиді, демек, электр таситын иондардың саны азаюы электрөткізгіштікті кемітеді.

Электролиттің температурасы өскенде иондардың қозғалу жылдамдығы және меншікті электрөткізгіштігі артады.

Мысал: 18^0 температурада судың меншікті кедергісі $\rho = 2 \cdot 10^6$ Ом·см болса, меншікті электрөткізгіштікті есептеңіз.

Шешуі: $\chi = 1 / \rho = 1 / 2 \cdot 10^6 = 5 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹ = $5 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·м⁻¹

Эквиваленттік (молярлық) электрөткізгіштік. 1877 жылы Э.Х. Ленц эквиваленттік электрөткізгіштік түсінігін ұсынды. Меншікті және эквиваленттік электрөткізгіштіктердің (λ) арасындағы қатынас:

$$\lambda_V = \frac{\chi}{C} \quad (209)$$

немесе

$$\lambda = \chi \cdot V \quad (210)$$

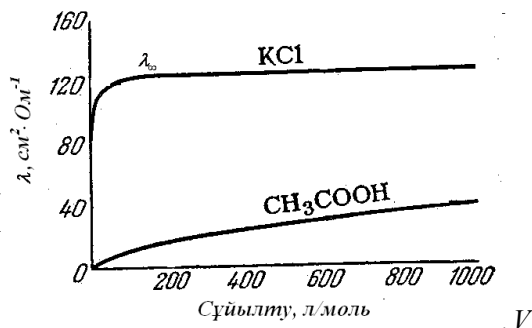
V – сұйылту $\left(V = \frac{1}{C} \right)$, өлшем бірлігі (м³/моль), χ - См · м⁻¹,

(См-сименс, См= Ом⁻¹м⁻¹), концентрацияны C – моль/м³ деп белгілесек, эквиваленттік электрөткізгіштіктің өлшем бірлігін табамыз:

$$\lambda = \frac{C_i \cdot i^{-1}}{\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} / i^3} = \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u}} ;$$

яғни эквиваленттік электрөткізгіштік - құрамында 1 моль эквивалент электролиті бар V м³ ерітіндінің электрлік өткізгіштігі.

Ерітінді сұйытылған сайын λ мәні өседі және өте сұйытылған облыстарда тұрақты мәнмен шектелуге тырысады (λ_∞), (43-сурет).



43-сурет. Эквиваленттік электрөткізгіштіктің сұйылтуға (V) тәуелділігі

Электролитті шексіз сұйылтқанда иондар тәуелсіз қозғалады, сондықтан электролиттің шекті эквиваленттік электрөткізгіштігі λ_{∞} тәуелсіз екі қосылғыштан тұрады: сұйытылған катион және анион - өткізгіштіктерінен λ_K^{∞} , λ_A^{∞} :

$$\lambda_{\infty} = \lambda_K^{\infty} + \lambda_A^{\infty} \quad (211)$$

Бұл қатынасты (1875 ж.) анықтаған Кольрауш және ол иондардың *тәуелсіз қозғалысының заңы* немесе *Кольрауш заңы* деп аталады. Иондардың шектік қозғалғыштығы λ_K^{∞} , λ_A^{∞} осы иондар үшін ғана мінездемелік шама, ол еріткіштің табиғатына және температураға тәуелді.

Кольрауш заңы мына мысалдармен дәлелденеді:

$$\lambda_{\text{KCl}}^{\infty} - \lambda_{\text{NaCl}}^{\infty} = 149,9 - 126,5 = 23,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

$$\lambda_{\text{KI}}^{\infty} - \lambda_{\text{NaI}}^{\infty} = 150,3 - 126,9 = 23,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$$

Бірдей қышқылдың натрий және калий тұздарын қарастырғанда электрөткізгіштіктердің осындай айырымының (23,4) тұрақтылығы әрқашан байқалады. Мұны түсіну үшін калий ионының электрөткізгіштігі натрий ионының электрөткізгіштігімен салыстырғанда $23,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ мәніне артық екенін есепке алсақ болғаны, себебі анион екі жағдайда да бірдей.

Мысал: Концентрациясы хлорлы сутек қышқылының меншікті электрөткізгіштігі $\chi=3,91$ См.м. Молярлық электрөткізгіштігін есептеңіз.

Шешуі: $C=0.1$ моль/ $\text{дм}^3 = 100$ моль/ м^3
 $\lambda = 3,91 / 100 = 3,91 \cdot 10^{-2}$ См· м^2 / моль немесе $\lambda = 391$ См·см²/ моль

10.1.3. Күшті электролиттердің электрөткізгіштігі

Көптеген жағдайларда Аррениус теориясының қағидалары күшті электролиттерге қолданылмайды. Атап айтқанда, тәжірибе көрсеткендей күшті электролиттердің диссоциациялануына массалардың әрекеттесу заңын қолдануға болмайды, Оствальд сұйылту заңы және т.б. сақталмайды. Бұл мәселені әрі қарай зерттеу күшті электролиттердің теориясы тууына әкеледі. Олар үшін $(1-\lambda/\lambda_\infty)$ айырымы мен $\sqrt{C}$ арасында сызықтық тәуелділік байқалады. Көптеген тәжірибе мәліметтері күшті электролиттердің қатты күйінде де молекулалардан емес, кристалдық торларының тек қана иондардан тұратынын көрсетті. Осының негізінде күшті электролиттің екі қағидасы тұжырымдалады:

1) *диссоциациялану дәрежесі кез келген концентрацияның ерітіндісінде 1-ге тең;*

2) *идеалдық заңдылықтардан ауытқу иондардың арасындағы әрекеттесулерге байланысты.*

Әрбір ион қарсы иондармен тартылыс күші арқылы қоршалып иондық атмосфера түзеді. Сол иондық атмосфера түзіп тұрған иондардың әрқайсысы басқа иондық атмосфераның орталығы болады. Нәтижесінде ерітіндінің барлық көлемінде иондардың біркелкі заңдылықпен орналасу тенденциясы байқалады.

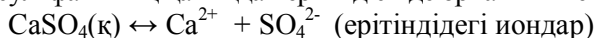
Жаттығулар

1. Электролиттік диссоциация теориясы және оның негізгі қағидалары.
2. Әлсіз және күшті электролиттер. Диссоциациялану дәрежесі, диссоциация константасы деген не? Олар қандай факторларға тәуелді?

3. Оствальдтың сұйылту заңы қандай электролиттер үшін қолданылады?
4. Орташа иондық активтілік, орташа иондық моляльдық концентрация, орташа иондық активтілік коэффициенттері және электролиттің активтілігін есептеу.
5. Тасымалдау саны деген не?
6. 0,1 моль/кг KCl, ZnCl₂ және Al₂(SO₄)₃ ерітінділерінің иондық күшін есептеңіз.

10.2. Ерігіштік және ерігіштік көбейтіндісі

Ерімейді деп санайтын тұздар, іс жүзінде аз дәрежеде болса да, ериді. Электролит, мысалы, тұз ерігенде ерітіндіге иондар көшеді. Сондықтан, қаныққан ерітіндідегі қатты тұзбен және ерітіндіге көшкен иондар арасында тепе-теңдік орнайды. Мысалы, кальций сульфатының қаныққан ерітіндісінде орнайтын тепе-теңдік:



Бұл процестің тепе - теңдік константасы:

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CaSO}_4] \quad (212)$$

Бөлшектің бөліміндегі қатты тұздың концентрациясы тұрақты шама болады, оны константаға кіргізсе: $K[\text{CaSO}_4] = K'$; сонда алатынымыз:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = K'$$

Осылайша, *электролиттің қаныққан ерітіндісінде оның иондарының концентрацияларының көбейтіндісі берілген температурада тұрақты шама*. Бұл шама электролиттің еру қабілетін көрсетеді, оны *электролиттің ерігіштік көбейтіндісі* деп атайды және PP әрпімен белгілейді.

K' орнына PP_{CaSO_4} қойып, алатынымыз:

$$PP_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (213)$$

Электролиттің ерігіштік көбейтіндісінің сан мәнін оның ерігіштігін білу арқылы табады. Тұздардың ерігіштігін әртүрлі белгілеуге болады: 1 дм³ (л) ерітіндіде еріген зат массасымен (кг· дм⁻³) немесе берілген температурада 1 дм³ ерітіндіде еріген заттың моль санымен (моль· дм⁻³).

Мысалы, кальций сульфатының 20^0 С температурадағы ерігіштігі $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль / дм^3 . Бұл қаныққан ерітіндіде әр ионның Ca^{2+} және SO_4^{2-} концентрациясы $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль / дм^3 болады дегенді білдіреді. Демек, бұл тұздың ерігіштік көбейтіндісі:

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4} (\text{моль} / \text{дм}^3)^2 = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^2 \cdot \text{дм}^{-6}.$$

Егер электролит екі немесе бірнеше бірдей иондарға ыдырайтын болса, ерігіштік көбейтіндісін есептеген кезде ол иондар сәйкес дәрежесінде алынады. Мысалы, қорғасын гидроксиді $\text{Pb}(\text{OH})_2$ үшін:

$$\text{ПР}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Кальций фосфаты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ үшін:

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Басқа тепе-теңдік константалары сияқты ерігіштік көбейтіндісі де температураға тәуелді.

Электролиттің ерігіштік көбейтіндісін білу химиялық реакциялар жүру кезінде тұнбалардың пайда болуы немесе еруімен байланысты мәселелерді шешуге көмектеседі.

1-мысал: Мысалы, кальций сульфатының 25^0 С температурадағы ерігіштік көбейтіндісі $2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^6 . Осы температурадағы ерігіштігін есептеңіз.

Шешуі: $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (\text{Ca}^{2+})^2$; $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}} = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-5}} = 4,9 \cdot 10^{-3}$ моль · дм^{-3}

Еріген бір моль CaSO_4 ерітіндіге бір моль Ca^{2+} ионын шығаратын болғандықтан, кальций сульфатының ерігіштігі:

$$[\text{CaSO}_4] = [\text{Ca}^{2+}] = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$$

2-мысал: Егер PbF_2 ерігіштігі $0,64 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ болса, ерігіштік көбейтіндісі қаншаға тең?

Шешуі: $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ өлшем бірлігін моль · дм^{-3} өлшем бірлігіне айналдырғанда: PbF_2 ерігіштігі $0,64 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} = 0,64 / 254 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 2,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

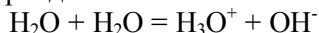
$\text{ПР}_{\text{PbF}_2} = q \cdot (2q)^2 = 4(2,61 \cdot 10^{-3})^3 = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^3 \cdot \text{дм}^{-9}$,
мұндағы q - әр ионның концентрациясы.

Осы мысалдан ерігіштік көбейтіндісінің өлшем бірлігі үш концентрацияның (Pb^{2+} және 2F^{1-}) өлшем бірлігінің көбейтіндісінің нәтижесі екенін көруге болады.

10.3 . Су молекуласының диссоциациясы.

Судың иондық көбейтіндісі. Сутектік көрсеткіш

Су әлсіз электролит болғанымен, ол электролиттік диссоциацияға ұшырайды:



Массалардың әрекеттесу заңы бойынша судың диссоциациялану константасын активтілік арқылы бейнелесек:

$$K_{D,a} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (214)$$

Түзілген H_3O^+ және OH^- иондарының концентрациясы өте аз болатындықтан, судың диссоциацияға ұшырамаған молекулаларының активтігін тұрақты деп есептеп, оны 214-тендеудің сол жағына шығарып және $K_{D,a} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{D,\text{H}_2\text{O}}$ деп жазсақ:

$$K_{D,\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (215)$$

мұндағы $K_{D,\text{H}_2\text{O}}$ – су диссоциациясының термодинамикалық константасы. Бұл тендеуден

$$\begin{aligned} K_{D,\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} &= K_W = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \\ K_W &= a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \end{aligned} \quad (216)$$

немесе сұйытылған ерітінділер үшін активтіліктің орнына концентрация мәндерін қоюға болады:

$$K_W = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (217)$$

мұндағы K_W – судың иондық көбейтіндісі деп аталады.

Ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясын көрсету үшін 1990 ж. Серенсен сутектік көрсеткіш дейтін ұғым енгізді. Сутектік көрсеткіш дегеніміз сутек иондары концентрациясының (C_{H^+} немесе $[\text{H}^+]$) теріс логарифмі, оны pH деп белгілейді:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (218)$$

Сутек ионының концентрациясын ерітіндінің аналитикалық концентрациясы мен диссоциациялану дәрежесінің көбейтіндісі арқылы анықтайды. Бірақ бұл жолмен анықталған сутек ионы концентрациясын өте дәл зерттеулерде қолдануға болмайды,

себебі ерітіндінің термодинамикалық қасиеттері оның аналитикалық концентрациясымен емес, ондағы иондардың активтіктерімен анықталады. Сондықтан сутектік көрсеткіштің мәнін сутек ионының активтігінің теріс логарифмі ретінде есептейді.

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (219)$$

Аналитикалық концентрация бойынша анықталған pH мәндері тек өте сұйылтылған ерітінділер үшін бірдей, ал ерітіндінің концентрациясы өскен сайын олардың бір-бірінен айырмашылығы арта бастайды.

Таза суда $[H_3O^+] = [OH^-]$ немесе $[H^+] = [OH^-]$; 298K температурадағы судың иондық көбейтіндісі:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}, \text{ демек } [H^+] = 10^{-7}, \quad pH = 7.$$

$$\text{Қышқыл ерітінділерде: } [H^+] > 10^{-7}, \quad pH < 7;$$

$$\text{Негіз ерітінділерде: } [H^+] < 10^{-7}, \quad pH > 7.$$

Сутектік көрсеткіштің орнына гидроксильдік көрсеткішті де (рОН) алуға болады. Таза суда рОН мәні де 7-ге тең. Бірақ тұрақты температурада $pH + pOH = 14$ болғандықтан, тұрақты ортаның қышқылдығын немесе негіздігін көрсету үшін pH мәндерін білсе жеткілікті.

1-мысал: Сутек концентрациясы $[H^+] = 0,02$ моль/л ерітіндінің pH және рОН мәндерін есептеңіз.

Шешуі: $pH = -\lg[H^+]$ болғандықтан, сутек ионы концентрациясының ондық логарифмін табамыз: $\lg 0,02 = \lg 2 \cdot 10^{-2} = 0,301 - 2 = -1,699$

$$pH = -\lg 0,02$$

$$pH = -(-1,699) = 1,699 \quad pOH = 14 - 1,699 = 12,30$$

2-мысал: Ерітіндінің $pH = 4,30$ болса, сутек ионының концентрациясын табыңыз.

Шешуі: $\lg H^+ = -4,30$ немесе мантиссаны оң санға айналдырғанда: $\lg H^+ = 0,70 - 5$.

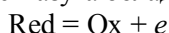
0,70 – антилогарифмі 5-ке тең, 5-тің антилогарифмі 10^{-5} . Ендеше, бұл ерітіндідегі сутек ионының концентрациясы $[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

11. Электродтық процестер

Электродтық процестер тотығу-тотықсыздану реакцияларына жатады. Ол реакциялардың кәдімгі химиялық процестерден ерекшелігі – тотығу процесінің тотықсыздану процесінен кеңістіктік бөлек жүруі.

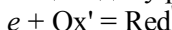
Химиялық энергияның электрлік энергияға айналдыру көзі болып саналатын гальваникалық элементтер 1800 жылы Вольта өзінің электрлік бағанасын ашқан кезде белгілі болды. Гальваникалық элементте химиялық реакция жүру барысында бір электродта электрондардың жинақталуы, ал екіншісінде электрондардың шығындалуы нәтижесінде электр тогы пайда болады. Мұндай реакциялар екі бөліктен тұрады - тотығу реакциясы (тотықсызданған түрі электрондарын береді) және тотықсыздану реакциясы (тотыққан түрі электрондар қабылдайды). Тотықсыздану жүретін электрод – *катод* деп, тотығу жүретін электрод – *анод* деп аталады.

Тотықсызданған түрін **Red** (reduction- тотықсыздану) және тотыққан түрін **Ox** (oxydation - тотығу) деп белгілесек, тотығу реакциясын мынадай түрде жазуға болады:



мысалы, $\frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}^+ + e;$

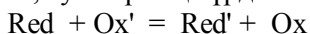
Екінші электродта тотықсыздану реакциясы жүреді:



мұндағы Ox' және Red' басқа тотыққан және тотықсызданған түрін білдіреді,

мысалы, $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Екі реакцияны қосып, суммарлық түрде жазсақ:



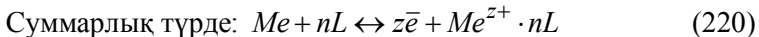
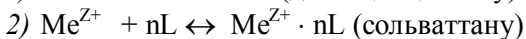
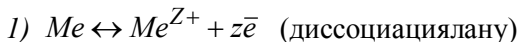
немесе



Электрохимиялық системалардың негізгі сипаттамасы *электр қозғаушы күш (ЭҚК) – системада қайтымды процестер жүретін кезде өлшенетін екі электродтың арасындағы потенциалдар айырымы.*

11.1. Металл – электролит ерітіндісі шекарасында потенциал ырғуының пайда болу себебі

Кез келген металл, мысалы темір тілікшесі суға батырылды делік. Судың күшті полярлы молекулаларының әсерімен темірдің оң зарядталған иондары суға көше бастайды. Нәтижесінде темірдің беті теріс зарядқа ие болатындықтан суға көшкен оң зарядты иондар оған тартыла бастайды. Тепе-теңдік жағдай орнағанда темір мен су шекарасында қос электрлік қабат түзіледі және потенциал айырымы пайда болады. Металл мен осы металл тұзы сулы ерітіндісінің арасындағы тепе-теңдікті қарастырайық. Иондары ерітіндіге көшу қабілеті жоғары металдар мұндай ерітіндіде теріс зарядталады, бірақ судағыға қарағанда азырақ дәрежеде болады, себебі ерітіндіде металл ионының концентрациясы артуы иондардың ерітіндіден металға көшуін жеңілдетеді. Ерігіштігі өте аз металдар оң зарядталады, себебі ерітіндідегі иондардың металл бетінде бастапқыда бөлініп шығу жылдамдығы металл иондарының ерітіндіге көшу жылдамдығынан көбірек болады. Егер металл теріс зарядталса, ерітіндідегі жақын тұрған катиондар оған тартылады, ол аниондар металл бетінен итеріледі. Нәтижесінде металға жақын ерітінді таңбасы металдың зарядына қарсы таңбаға ие болады. Сөйтіп қос электрлік қабат түзіледі және металл мен ерітінді арасында потенциалдар айырымы пайда болады. Ерітінді – металл шекарасындағы потенциал ырғуы төмендегі екі процеспен байланысты: 1) металл ішіндегі металл атомдарының (Me) иондар (M^{Z+}) мен электрондарға диссоциациясы; 2) металл бетіндегі металл иондарының ерітіндімен (еріткішпен) жанасқанда еріткіштің молекулаларымен (L) сольваттануы.



Фазалардың бөліну бетінде жүретін мұндай процесті *электродтық* деп атайды.

Электрод - ең кемінде екі фазадан тұратын электрохимиялық система. Көбіне электродтар 1-текті өткізгіштерден (металл, көмір) және 2-текті өткізгіштерден (электролит ерітіндісі немесе балқымасы) тұрады.

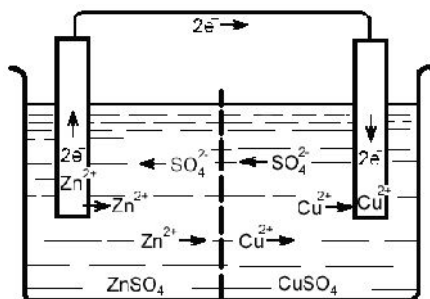
Электродтарды *қайтымды*, *қайтымсыз* деп бөледі.

Қайтымды электродтарда электр тогының бағытын өзгерткенде бағыты жағынан қарама-қарсы реакция жүреді. Қайтымсыз электродтарда электр тогының бағытын өзгерткенде жүретін реакциялар қайтымды емес.

Қайтымды электродтардан қайтымды электрохимиялық тізбектер (гальваникалық элементтер) құрауға болады. Қайтымды тізбектің мысалына Якоби-Даниэль элементі жатады (44-сурет).

Гальваникалық элементтер

Енді ерітіндіге батырылған бір металл емес, диафрагмамен (кеуекті бөлгіш) бөлінген екі ерітінді алып екі әртүрлі металл түтікшесінің әрқайсысын өз иондары бар ерітіндіге батырайық. Мысалы мырыш тілікшесі мырыш сульфатына, мыс тілікшесі мыс сульфатына батырылсын (44-сурет). Сонда әр металл ерітіндімен тепе-теңдігіне сәйкес келетін иондар санын ерітіндіге бөліп шығара алады.



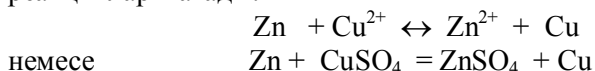
44-сурет. Мырыш – цинк гальваникалық элементі

Металдардың ион бөліп шығару қабілеттері (ерігіштігі) бірдей емес.

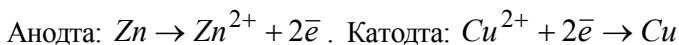
Ерітінділердің араласып кетпеуі үшін араларына қойылған кеуекті бөлгіш (керамикалық) кеуек тесік арқылы иондардың диффузиясы жүрегіндіктен электр тогының жүруін қамтамасыз етеді.

Қарастырылып отырған жағдайда мырыштың ерітіндіге ион бөліп шығару қабілеті мысқа қарағанда жоғарырақ болғандықтан мырыш теріс зарядталады. Егер металл тілікшелерін сыммен қосатын болсақ, электродтардағы потенциалдар айырымы және екі металл арасындағы контактілік потенциалдар айырымы электрондардың мырыштан мыс тілікшесіне көшуін туғызады, яғни электр тогы пайда болады. Бұл екі түтікшедегі қос электрлік қабаттың тепе-теңдігін бұзады және қайтадан тепе-теңдік орнау үшін мырыш иондарының ерітіндіге көшуі, ал мыс тілікшесінде соған сәйкес мыс иондарының разрядталуы жүреді.

Якоби-Даниэль гальваникалық элементінің негізінде мына реакциялар жатады:



Мырыштың тотығуы анодта, мыстың тотықсыздануы катодта жүреді:



Нәтижесінде алынатын токты өлшеуге және оны қажетті процесті жүргізу үшін қолдануға болады.

Химиялық реакция жүргізу арқылы электр тогын алуға мүмкіндік беретін кез келген қондырғыны *гальваникалық элемент* (ГЭ) деп атайды. Жоғарыда көрсетілген гальваникалық элемент 19-ғасырдың ортасында Даниэль және Б.С. Якоби ұсынған. Мұндай гальваникалық элементтердің көптеген саны белгілі.

11.2. Электрохимиялық системаның электрқозғаушы күші (ЭҚК). Электродтық потенциал

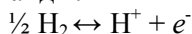
Электродтың электрлік сипаттамасы потенциал, ал электрохимиялық тізбектің толық сипаттамасы электрқозғаушы күші болып табылады. ЭҚК электрондардың сыртқы тізбек бойынша

қозғалу қабілетін сипаттайды. Қайтымды жағдайда ЭҚК екі электродтың потенциалдарының (φ) айырымына тең. Элементте ЭҚК солдан оңға қарай бағытталған деп келісілген:

$$E = \varphi_{\text{оң.эл.}} - \varphi_{\text{сол.эл.}} \quad (221)$$

Сонда $E > 0$, яғни электрондар сыртқы тізбекте сол электродтан оңға қозғалады. φ шамасын эксперименталдық анықтау мүмкін емес, ал ЭҚК оңай өлшенеді. Сондықтан басқа электродтардың электродтық потенциалдарының шамасын арнаулы салыстыру электродын қолдану арқылы анықтайды. Салыстыру электроды ретінде сутек электродын алады.

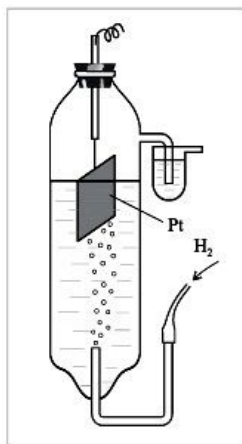
Сутек электроды беті платиаланған (беті өте ұсақ платина ұнтағымен жабылған) және сутек ионы бар ерітіндіге батырылған платина электродынан тұрады. Бұл электродта сутек газы бір атм. қысыммен ерітіндіге жіберіліп тұрады (45-сурет). Платинаның бетінде сутек газы мен сутек ионының арасында тепе-теңдік орнайды:



Бұл электродтық реакция нәтижесінде потенциал пайда болады. ЭҚК оң және сол электродтардың потенциалдарының айырымына тең: $E = \varphi_+ - \varphi_-$; $\varphi_- = 0$ деп есептегендіктен $E = \varphi_+^0$.

Сонымен, қарастырып отырған электродтың потенциалы деп осы электродпен сутек электродынан құралған гальваникалық элементтің ЭҚК-нің шамасын шартты түрде алады. Оны осы электродтың стандарттық потенциалы немесе металдардың кернеу қатары деп атайды (φ^0) (8-кесте).

Стандартты электродтық потенциалдың таңбасы теріс, егер оның мәні стандартты сутек электродының потенциалынан терісірек болса және



45-сурет.
Сутек электроды

таңбасы оң, егер стандартты сутек электродының потенциалынан көбірек оң болса; мысалы: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34V$$

Сутек электроды стандартты жағдайда алынады: сутек ионының активтігі $a_{H^+} = 1$, сутектің парциалдық қысымы $1,013 \cdot 10^5$ Па және шартты түрде оның потенциалы кез келген температурада нөлге тең деп алынады.

Электродтың потенциалы берілген электродпен (оң жақтағы) және сутек электродынан құралатын тізбектің электр қозғаушы күшіне тең деп санайды.

Электрохимиялық кернеу қатарында стандарттық потенциалдың теріс мәнінің азаюы оның тотықсыздандырғыш қасиетінің кеміп, тотықтырғыш қабілетінің өсуіне сәйкес келеді.

Мырыш мысқа қарағанда күштірек тотықсыздандырғыш, мысты ерітіндісінен бөліп шығарады.

Электродтық потенциалдар тұрақты, өзгермейді деуге болмайды. Олар заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтерінің қатынасына, температураға, еріткіштің табиғатына т.б. тәуелді (8-кесте).

8-кестеде берілген электродтық реакциялар электрондар қосып алатын реакция түрінде жазылған. Сондықтан стандарттық электродтық потенциалдар стандарттық тотықсыздандырғыш потенциалдар болып саналады. Стандарттық электродтық потенциалдың шамасы электродтағы реакцияның тотықсыздану бағытында жүруінің өлшемі болады. Кестеде реакция төменірек орналасқан сайын тотыққан түрінің электронды қосып алып тотықсыздануға ұмтылуы да күштірек. Реакция жоғарырақ орналасқан сайын тотықсызданған түрінің электронды беріп тотығуға ұмтылуы да көбірек. Мысалы, активті металдар литий мен калий өте үлкен теріс стандарттық электродтық потенциалдарға ие болғандықтан электрондарын оңай беріп жібереді.

25⁰ С температурада анықталған стандарттық электродтық потенциалдар (металдардың кернеу қатары)

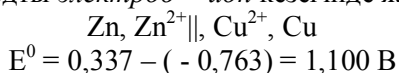
Электродтық процестің теңдеуі	Стандарттық потенциал φ^0 , 25°C, В	Электродтық процестің теңдеуі	Стандарттық потенциал φ^0 , 25°C, В
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,925	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,215
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,628	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1,2
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1,691

8-кестеде берілген стандарттық электродтық потенциалдарды гальваникалық элементтердің электрқозғаушы күшін және сәйкес химиялық реакциялардың тепе-теңдік константаларын есептеу үшін пайдалануға болады.

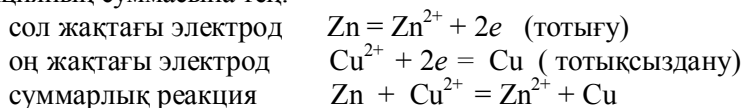
Гальваникалық элементте жүретін электродтық реакцияларды жазу ережесі. Гальваникалық элементтің стандарттық электрқозғаушы күшін есептеп, реакцияның өздігінен жүретінін анықтау үшін, әдетте үш ережені қолданады. Элементтің стандарттық электрқозғаушы күші E^0 элементтің барлық құраушы бөліктерінің активтілігі бірге тең болғандағы электрқозғаушы күші.

1) *Элементтің стандарттық электрқозғаушы күші тең: оң жақтағы электродтың стандарттық электродтық потенциалы минус сол жақтағы электродтың стандарттық электродтық потенциалы.* Оң жақтағы электродты жазғанда,

8-кестеде берілген сияқты, *ион - электрод* кезегінде, сол жақтағы электродты *электрод - ион* кезегінде жазады. Мысалы,

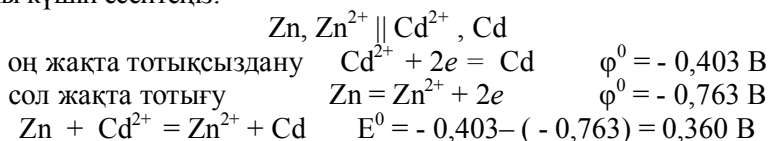


2) *Сол жақтағы электродта жүретін реакция тотығу, оң жақтағы электродта тотықсыздану процесі* түрінде жазылады. Гальваникалық элементтің реакциясы осы екі реакцияның суммасына тең.



3) *Ереже бойынша есептелген элементтің стандарттық электрқозғаушы күші E^0 оң сан болса, онда 2)- ереже бойынша жазылған элементтің реакциясы өздігінен жүреді.*

Мысал: Элементте жүретін реакцияны жазып, электрқозғаушы күшін есептеңіз:



11.2.1. Химиялық реакцияның изотерма теңдеуін химиялық тізбектерге қолдану

Электрохимиялық системаларға термодинамиканың заңын қолдану электродтық потенциалдар және тізбектің ЭҚК мәндерін (E) есептейтін өрнектер алуға мүмкіндік береді.

Тұрақты қысым мен температурада процесті қайтымды жүргізгенде алатын жұмыс максимальдық болатынын және системаның максимальдық пайдалы жұмыс істейтін қабілеті Гиббстің еркін энергиясы деп аталатынын еске түсірейік. Иондардың металдан ерітіндіге көшуі қайтымды процесс және ол температураның өзгерісінсіз жүретін болғандықтан система бұл жағдайда максимальды пайдалы жұмыс атқарады:

$A_{\text{пайд.}} = -\Delta G$ (минус таңбасы процестің өздігінен жүретінін көрсетеді).

Элементтің бұл жағдайда атқаратын электрлік жұмысы элементтің электрқозғаушы күшімен элемент арқылы өткен электр мөлшерінің (zF) көбейтіндісіне тең:

$$A_{\text{пайд.}} = -\Delta G = zFE \quad (222)$$

мұндағы z – ионның заряды немесе тізбек арқылы жүретін электрондардың моль саны, F – Фарадей саны 96460 Кл/моль (1 моль электрондардың заряды).

Химиялық реакцияның изотермасына (химиялық тепе-теңдік тарауын қара) сәйкес

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod a'_i}{\prod a_i} \quad (223)$$

$\prod a'_i$ және $\prod a_i$ - соңғы өнімдердің және бастапқы заттардың активтіліктерінің көбейтіндісі K_a – термодинамикалық тепе-теңдік константасы.

Электрлік жұмыс химиялық реакцияның жұмысына тең болғандықтан,

$$zFE = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod a'_i}{\prod a_i}$$

Осыдан
$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a'_i}{\prod a_i} \quad (224)$$

Тұрақты температурада бірінші мүше тұрақты шама,
оны $\frac{RT}{zF} \ln K_a = E^0$ деп белгілесек:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a'_i}{\prod a_i} \quad (226)$$

Егер қатысушы заттардың активтіліктері бірге тең болса $E = E^0$. Мұндай электрқозғаушы күшті *стандарттық* (E^0) деп атайды.

Электродтық потенциалдардың мәнін (ϕ) есептеу үшін жоғарыда келтірілген (224-226) теңдеулерді қолдансақ:

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a'_i}{\prod a_i} \quad (227)$$

Сонымен, гальваникалық элементте жүретін реакцияның стехиометриялық теңдеуі белгілі болғанда және кестелік мәліметтерден Гиббс энергиясының өзгерісін анықтау арқылы ЭҚК-ті есептеп шығаруға болады.

(227) – теңдікті мына түрде жазатын болсак:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (228)$$

(228) – *Нернст теңдеуі*. Мұндағы [Ox], [Red] – электродтық реакциядағы тотыққан және тотықсызданған түрлерінің тепе-теңдік концентрациялары (активтіліктері). Нернст теңдеуі бойынша стандарттық емес күйдегі жартылай элементтің электродтық потенциалын есептейді.

[Ox] = [Red] болғанда $\varphi = \varphi^0$. φ^0 – электродтың өз потенциалының стандарттық мәні, стандарттағанда $t = 25^0 \text{ C}$, $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$, тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтіліктері бірге тең деген сөз.

Стандарттық потенциал берілген электродтық процесті сипаттайтын шама және ол температура мен еріткіштің табиғатына тәуелді.

(228) – теңдеуде [Red] = [Me] = 1 болғандықтан (тотықсызданған түрі):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (229)$$

$[M^{z+}]$ – электрод батырылған электролит ионының активтігі, оны $a_{M^{z+}}$ деп белгілеуге болады: $a_{M^{z+}} = \hat{a}_{\pm} \gamma_{\pm}$

$\hat{a}_{\pm}$, $\gamma_{\pm}$ - электролиттің иондық моляльдық концентрациясы мен активтік коэффициентінің орташа мәні.

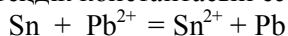
E^0 мәнінен тепе-теңдік константасын есептеу. Элементтің реакциясы үшін стандарттық изобарлық потенциалдың өзгерісі $\Delta G^0 = zFE^0$ теңдеуі бойынша, ал $\Delta G^0 = -RT \ln K$ болғандықтан, осы реакцияның тепе-теңдік константасын есептеуге болады. Екі теңдеудің оң жақтарын теңестірсек,

$$zFE^0 = -RT \ln K$$

осыдан табамыз: $E^0 = (RT/zF) \ln K$

298K температурада: $E^0 = (0,059/z) \lg K$

Мысал: Электрқозғаушы күшінің мәні бойынша 25° C температурада тепе-теңдік константасын есептеңіз.



Шешуі: екі электродтық реакцияны жазамыз:

$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e$ (тотығу) және $\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$ (тотықсыздану)

$$E^0 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}}^0 = -0,126 - (-0,140) = 0,014\text{В}$$

$E^0 = (0,059/z) \lg K_p$ теңдеуін қолданғанда: $0,014 = (0,059/2) \lg K$

$$\lg K = 0,474 \quad K = 2,97$$

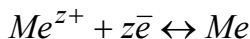
11.2.2. Электродтардың типтері

Потенциаланықтағыш процестерде қатысатын заттардың қасиеттері бойынша электродтарды мынадай кластарға бөледі:

1 және 2 – текті электродтар, тотығу-тотықсыздану электродтары.

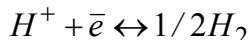
1 – текті электродтар. Потенциаланықтағыш реакцияларда иондардың бір түрі ғана қатысады. Электрод пен ерітіндінің арасында катиондар алмасу арқылы жұмыс істейтін электродтарды – *катион бойынша қайтымды электродтар*, ал аниондар алмасу арқылы істейтін электродтарды – *анион бойынша қайтымды электродтар* деп атайды.

Катион бойынша қайтымды электродтарға өз иондарының ерітіндісіне батырылған металдық немесе газдық электродтар жатады. Олардың потенциалы Нернст теңдеуі бойынша анықталады:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (230)$$

1-текті газдық электродтардың ішінде ең маңыздысы – салыстыру электроды ретінде қолданылатын сутек электроды:



Сутек электродының потенциалы: $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$

$$\varphi_{H^+/1/2H_2}^0 = 0 \text{ болғандықтан, } \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{P_{H_2}}}. \quad (231)$$

1-текті электродтарға металдардың құймалары – сұйық немесе қатты ерітінділер және амальгамдық электродтар да жатады. Олар осы металдың ионы бар ерітіндімен жанасатын металл амальгамасынан тұрады: $Me^{Z+}/Me(Hg)$

Мысалы, электрохимиялық тізбектің ЭҚК-н өлшеу үшін қолданылатын стандартты Вестон элементінің бірі – амальгамдық-кадмий электроды $Cd^{2+}/Cd(Hg)$.

2-текті электродтар. Мұндай электродтар үш фазадан тұрады. Оларға қиын еритін тұзбен беті жабылған қиын еритін тұзымен ортақ анионы бар жақсы еритін тұздың ерітіндісіне батырылған металдық электродтар жатады: $A^{Z-}/MA, M$. Реакцияның суммарлық теңдеуі бойынша электрод анион бойынша қайтымды:



Осы соңғы теңдеу бойынша электродтық потенциал анықталады

$$(a_{MA} = a_M = 1): \quad \varphi_{A^{Z-}/MA,M} = \varphi_{A^{Z-}/MA,M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{Z-}} \quad (232)$$

мұндағы $a_{A^{Z-}}$ – анионның активтілігі.

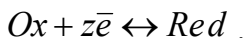
2-текті электродтарға каломельдік және хлоркүмістік жатады. Каломель электроды каломелі бар пастамен жабылған және KCl ерітіндісіне тиіп тұратын сынаптан тұрады:



Тотығу-тотықсыздану электродтары

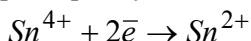
Тотығу дәрежелері әртүрлі (red және Ox) заттары бар ерітіндіге батырылған электрондық өткізгіштігі бар инертті заттан (мысалы, платина) тұрады: Ox, Red/Pt.

Потенциаланықтаушы реакция:

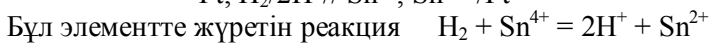
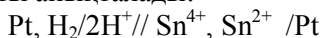


Ох және Red – иондар және электродтық реакцияда иондардың заряды айнымалы болады.

Мысалы, Sn^{4+} , Sn^{2+}/Pt системасын қарастырайық. Егер платинаны Sn^{4+} , Sn^{2+} иондары бар ерітіндіге батырсак Sn^{4+} иондары платинадан алатын электрондармен Sn^{2+} ионға дейін тотықсызданады. Платинаның атомдары электродтық реакцияға қатыспайды, тек электродтар тасу қызметін атқарады.



Нәтижесінде электрод оң зарядталады да ерітіндіден аниондарды тартады. Электродтың бетінде белгілі потенциал ырғуымен қос электрлік қабаты пайда болады. Электродтық потенциал иондардың Sn^{4+} , Sn^{2+} концентрацияларына тәуелді. Потенциалдың таңбасы және мәні стандарттық сутек электродына қатысты анықталады:



Элементтің ЭҚК-і оң жақтағы электродтың потенциалына тең (стандартты сутек электродының потенциалы нөлге тең болғандықтан) және мына теңдік бойынша анықталады:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+} \cdot a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}} \cdot P_{H_2}^{1/2}}$$

Шарт бойынша $P_{H_2} = 1$, $a_{H^+} = 1$. Сонда ЭҚК

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}}}$$

мұндағы $E^0 = \varphi_{Ox-Red}^0 - Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$ электродының Sn^{4+} , Sn^{2+} иондарының активтіліктері бірге тең болғандағы стандарттық потенциалы (анықтама кестесі).

Соңғы теңдеуді көбіне мына түрде жазу кең қолданылады:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}}}$$

немесе жалпы түрде:

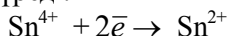
$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (233)$$

a_{Ox} , a_{Red} - тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтіліктері.

Егер Sn^{4+} , Sn^{2+}/Pt электродынан және оған қарағанда потенциалының оң мәні көбірек электродтан электрохимиялық элемент құрсақ, оның жұмыс істеу кезінде тотығу-тотықсыздану электродында электродқа электрон берумен тотығу процесі жүреді:



Егер екінші электродтың потенциалы азырақ болса, тотығу-тотықсыздану электродында Sn^{4+} ионға электрондар қосып алып тотықсыздану реакциясы жүреді:



Жаттығулар

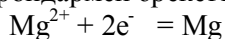
1. Якоби-Даниэль гальваникалық элементі – электр тогын алу көзі.
2. Электродтық потенциал және электрқозғаушы күш.
Стандарттық электродтық потенциал және оны анықтау әдісі.
3. Нернст теңдеуі, қолданылуы.
4. 1 және 2 – текті электродтар, потенциаланықтағыш реакциялары.
5. Тотығу-тотықсыздану электродтары, электродтық потенциалы.

11.3. Электролиз кезіндегі химиялық процестер

Электролиз – электр тогының әсерінен химиялық реакция жүру процесі. Электролизді қолдану металлургия және химия өнеркәсіптерінде өте маңызды. Күйдіргіш натр (NaOH), хлор, сутек газы, т.б. халық шаруашылығына қажетті реагенттер өндірістері электролизге негізделген.

Электрометаллургиялық процестерде металдарды қосылыстарынан электролиз арқылы бөліп алу, металдарды рафинирлеу (таза күйінде алу), гальванопластика (заттардың бетін металдармен жабу) электролизді қолданудың негізгі маңызды бағыттары болып табылады.

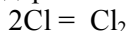
Электролиздің мысалы ретінде – магний хлориді балқымасының электролизін қарастыруға болады. $MgCl_2$ балқымасынан ток өткенде магний катиондары электр өрісінің әсерінен теріс зарядталған электродқа қарай жылжиды. Бұл электродта сыртқы тізбектен келетін электрондармен әрекеттесіп, тотықсызданады:



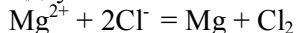
Хлор аниондары оң электродқа қарай ығысып, оған артық электрондарын беріп, тотығады:



Содан кейін хлор атомдары молекула түзеді:



Электродтарда жүретін процестердің теңдеулерін қосып жазып, суммарлық теңдеу аламыз:



Бұл реакция өздігінен жүре алмайды; оны жүргізу үшін қажет энергия сыртқы ток көзінен алынады.

Мұнда да, гальваникалық элементтегі сияқты, *тотықсыздану жүретін электрод катод* деп, *тотығу жүретін электрод анод* деп аталады. Бірақ, электролизде катод теріс зарядталған, ал анод – оң, яғни электродтардың зарядтарының таңбалары гальваникалық элементтің жұмысы кезіндегіге қарама-қарсы. Мұның себебі, электролиз кезінде жүретін процестер гальваникалық элементтің жұмысы кезінде жүретін процестерге қарама-қарсы. *Электролиз кезінде химиялық реакция сырттан берілетін электр тогының энергиясының есебінен жүрсе, гальваникалық элементтің жұмысы кезінде өздігінен жүретін реакцияның энергиясы электрлік энергияға айналады.*

Сулы ерітінділердің электролизін қарастырған кезде, электролит ионынан басқа судың диссоциациясы нәтижесінде пайда болатын H^+ және OH^- иондары болатынын естен шығармау керек. Электр өрісінде сутек иондары катодқа, OH^- иондары анодқа қарай

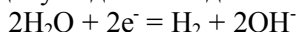
ығысады. Ендеше, катодта электролит катиондары да, сутек катиондары да разрядталуы мүмкін. Сол сияқты, анодта электролит аниондары да, гидроксид иондары да разрядтала алады.

Электролиз кезінде электродтарда қандай электрохимиялық процесс жүретіні сәйкес электрохимиялық системалардың электродтық потенциалдарының салыстырмалы мәндеріне тәуелді болады. Мүмкін процестердің ішінде энергияны минимальдық жұмсайтын процесс жүреді. Олай болса, катодта ең жоғары электродтық потенциалы бар тотыққан түрдегі электрохимиялық система тотықсызданады, ал анодта ең төменгі электродтық потенциалы бар тотықсызданған түрдегі электрохимиялық система тотығады.

Сулы ерітінділердің электролизі кезіндегі *катодтық процестерді* қарастырғанда элементтердің бос күйінде шығуына әкелетін маңызды катодтық тотықсызданумен шектелейік. Мұнда сутек ионының тотықсыздану потенциалын есепке алу маңызды. Бұл потенциал сутек ионының концентрациясына тәуелді және нейтралдық ерітінділер жағдайында ($\text{pH}=7$) $\varphi = -0,41 \text{ В}$. Сондықтан, егер электролиттің катионының потенциалы $-0,41 \text{ В}$ мәнінен әжептәуір оң металл болса, онда мұндай электролиттің нейтралдық ерітіндісінен катодта металл бөлінеді. Керісінше, электролиттің катионының потенциалы $-0,41 \text{ В}$ мәнінен әжептәуір терісірек болса, металл тотықсызданбайды, оның орнына сутек бөлінеді.

Егер металл потенциалы $-0,41 \text{ В}$ мәніне жуық болса, металл және сутек бірге бөлінуі мүмкін.

Сутектің қышқыл ерітінділерден электрохимиялық бөлінуі сутек катионының разрядталуы нәтижесінде іске асады. Нейтралдық немесе сілтілік ерітінділерде сутек судың электрохимиялық тотықсыздануында бөлінеді:

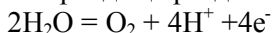


Анодтық процестерді қарастырғанда анодтың материалы электролиз кезінде тотығуы мүмкін екенін есте ұстау керек. Осыған байланысты *инертті және активті анод* деп ажыратады. *Инертті анод* деп электролиз кезінде материалы тотықпайтын анодты айтады. Инертті анод үшін материал ретінде графит, көмір, платина қолданылады.

Инертті анодта сілтілердің, оттекті қышқылдардың және олардың тұздарының, сол сияқты фторлы сутек пен фторидтердің сулы ерітінділерінің электролизі кезінде судың электрохимиялық тотығуы оттек бөлінуімен жүреді. Сілтілік ортада теңдеу мынадай түрде болады:



Қышқыл немесе нейтралдық ортада:



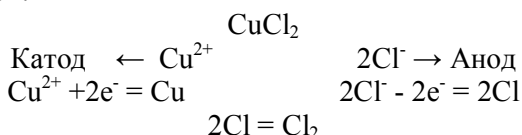
Қарастырылған жағдайларда судың электрохимиялық тотығуы энергетикалық тиімдірек. Ал, оттекті аниондар тотығуға қабілетсіз немесе олардың тотығуы жоғары потенциалдарда жүруі мүмкін.

Сулы ерітінділердің электролизінің бірнеше типтік жағдайларын қарастырайық.

CuCl₂ ерітіндісінің инертті анодта электролизі.

Мыс металдардың кернеу қатарында сутектен кейін орналасқан: сондықтан катодта Cu^{+2} иондарының, анодта хлорид иондардың разрядталуы жүреді.

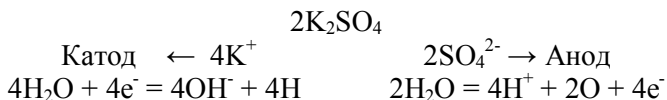
Мыс (II) хлориді ерітіндісінің электролизінің схемасы төмендегідей:



K₂SO₄ ерітіндісінің инертті анодта электролизі.

Калий кернеу қатарында сутектен бұрын тұрғандықтан, катодта сутектің бөлінуі және OH^- ионының жинақталуы жүреді. Анодта оттек бөлінеді және H^+ иондары жинақталады. Сол кезде катодтық кеңістікке K^+ иондары, ал анодтыққа SO_4^{2-} иондары келеді. Нәтижесінде катодтық кеңістікте сілті, анодтықта қышқыл жиналады. Ерітінді барлық бөліктерінде электронейтралдық болып қалады.

Төменде калий сульфаты ерітіндісінің электролизінің схемасы келтірілген:

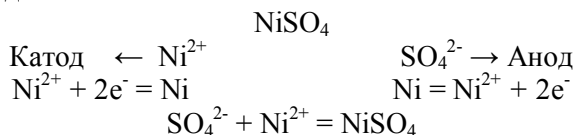




NiSO₄ ерітіндісінің никельдік анодта электролизі.

Никельдің стандарттық электроды (-0,250 В), ол -0,41 В мәнінен аздап үлкен; сондықтан NiSO₄ нейтралдық ерітіндісінің электролизінде катодта Ni²⁺ ионы разрядталып, металл бөлінеді. Анодта оған қарсы процесс металдың тотығуы жүреді, себебі никельдің потенциалы судың тотығу потенциалынан анағұрлым азырақ, SO₄²⁻ ионының тотығу потенциалынан одан да азырақ. Сонымен, бұл жағдайда электролиз процесінде анодтың металы ериді және ол катодта бөлініп шығады.

Никель сульфаты ерітіндісінің электролизінің схемасы төмендегідей:



Бұл процесс никельді электрлік тазалау үшін қолданылады (электролиттік рафинирлеу).

12. Химиялық кинетика

12.1. Гомогендік реакциялардың химиялық кинетикасы

Химиялық реакцияның жылдамдығы және оған әсер ететін факторларды қарастыратын физикалық химияның тарауы – *химиялық кинетика* деп аталады.

Химиялық кинетикада процестерді екі үлкен топқа бөледі:

1) гомогендік реакциялар; 2) гетерогендік реакциялар.

Гомогендік реакциялар бір фазада жүреді (газдық немесе ерітіндіде), ал гетерогендік реакцияларда екі немесе одан көп фазалар қатысады.

Гомогендік реакциялардың кинетикасы үш бөлімнен тұрады:

1) формальдық кинетика; 2) газдардың кинетикалық теориясын қолдану; 3) өтпелі кезең теориясы.

Химиялық кинетиканың негізгі шамаларының бірі - *реакция жылдамдығы*.

Химиялық реакцияның жылдамдығы бір уақыт бірлігінде реакцияға түсетін заттардың концентрацияларының өзгеруімен сипатталады. Реакция жылдамдығы уақыттың функциясы болғандықтан, әдетте *орташа жылдамдық* және *шын жылдамдық* деген шамалар қолданылады.

Орташа жылдамдық мына теңдеумен анықталады:

$$V_{ор\ddot{o}} = \pm(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1) \quad (234)$$

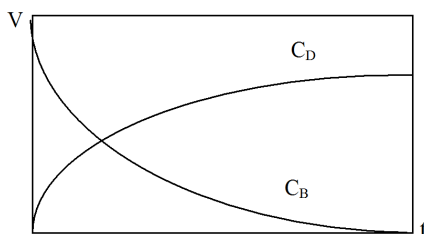
мұндағы t - уақыт, C - реагенттің концентрациясы.

Шын жылдамдық, яғни қарастырылып отырған уақыттағы жылдамдық концентрацияның уақыт бойынша туындысымен анықталады:

$$V = \pm dC / dt \quad (235)$$

Бұдан былай біз көбіне шын жылдамдықты пайдаланамыз. Реакция жылдамдығы әр уақытта оң шама, ал (234) және (235)-теңдеулердің оң жағындағы өрнектер $(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1)$ және dC/dt , реакцияға түсетін заттардың біреуінің немесе реакция өнімдерінің біреуінің концентрациясын көрсетуіне байланысты әрі теріс, әрі оң болуы мүмкін. Бірінші жағдайда, 46-суретте

көрсетілгендей, $C_2 < C_1$ сондықтан $dC/dt < 0$. (C_B қисығы). Сол себептен жылдамдық оң шама болу үшін (234) және (235)-теңдеулердің оң жақтары теріс таңбамен алынады. Егер реакциядан шыққан заттардың біреуінің концентрациясының өзгерісін қарастырсақ (46-суреттегі C_D қисығы), ол уақытқа байланысты көбейеді, яғни $C_2 > C_1$ сондықтан $dC/dt > 0$. Сол себептен жоғары теңдеулердің оң жағындағы өрнек оң таңбамен алынады.



46-сурет. В және D заттарының концентрацияларының уақытқа тәуелділігі

Реакция жылдамдығы мен концентрацияның арасындағы сандық байланыс химиялық кинетиканың негізгі постулатымен анықталады: *Гомогендік реакцияның жылдамдығы белгілі бір температурада реакцияға қатысатын заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал*. Бұл ережені **массалардың әрекеттесу заңы** (МӘЗ) деп атайды.



(236) –теңдеуіне сәйкес реакция жылдамдығы:

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (237)$$

мұндағы k - реакция жылдамдығының константасы, C_A, C_B - А және В заттарының концентрациялары, a, b - осы заттардың стехиометрлік коэффициенттері.

Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері.

Химиялық реакциялардың жылдамдықтары тек концентрацияға ғана емес, сонымен қатар температураға да тәуелді.

Әдетте температура өскен сайын реакция жылдамдығы артады. Көптеген гомогендік реакциялар үшін температураның 10° өсуі реакция жылдамдығын 2-4 есе арттырады. Бұл эмпирикалық ереже *Вант-Гоффың жуықталған ережесі* деп аталады.

Бұл ережеге сәйкес:

$$\gamma = (k_{T+10}) / k_T \quad (238)$$

$\gamma = (2 \div 4)$; γ - *температуралық коэффициент* деп аталады.

Жылдамдық константасының температураға тәуелділігін Аррениустің эмпирикалық теңдеуі дәлірек көрсетеді:

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \quad (239)$$

мұндағы k_0 - экспоненциал алдындағы көбейткіш, E_a – активтену энергиясы.

Логарифмдік түрде (239)- теңдеу мына түрге көшеді:

$$\lg k = - E_a / 2,303 R \cdot 1/T + \lg k_0 \quad (240)$$

Бұл теңдеуге сәйкес жылдамдық константасының логарифмінің $\lg k$ кері температураға $1/T$ тәуелділігі түзу сызық береді. (240) - теңдеуді температура бойынша дифференциалдағанда:

$$d \ln k / dt = E / RT^2 \quad (241)$$

Соңғы теңдеуді T_1 және T_2 аралығында интегралданғаннан кейін алатынымыз:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (242)$$

мұндағы k_1 , k_2 - T_1 және T_2 температураларына сәйкес жылдамдық константалары; осыдан активтену энергиясын табуға болады:

$$E = 2,3 \cdot 8,314 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (243)$$

Әрбір реакция үшін белгілі бір активтену энергиясы (E), яғни реакция жүре алатындай молекулалардың энергиясының артық мөлшері болуы қажет.

12.2. Реакциялардың кинетикалық жіктелуі

Реакцияларды химиялық әрекеттесудің элементарлық актісіне қатысатын молекулалардың санымен, яғни реакция молекулалығымен жіктеуге болады. Мұндай жіктеу бір сатымен жүретін, механизмі қарапайым реакцияларға қолданылады. Реакция молекулалығы бойынша реакциялар *мономолекулалық* (бір молекулалық), *бимолекулалық* (екі молекулалық) және *тримолекулалық* (үш молекулалық) болып бөлінеді.

Реакцияның реттілігі реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықталады. Реакция реттілігі кинетикалық теңдеуге кіретін концентрациялардың дәреже көрсеткіштерінің қосындысына тең. Әдетте ол реакцияның жалпы (суммарлық) реттілігі және реакцияның берілген зат бойынша реттілігі болып бөлінеді.

Мысалы, $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ реакциясы үшін реакция жылдамдығы:

$$V = -\frac{dC_{NO}}{dt} = KC_{NO}^2C_{H_2}$$

Бұл кинетикалық теңдеуден реакция NO - бойынша 2-ретті, H_2 -бойынша 1-ретті және реакцияның жалпы реті $2+1=3$ екенін көруге болады.

Реакцияның реттілігі 3-тен аспайды, сол себептен химиялық кинетикада бірінші, екінші және үшінші реттілікті реакциялардың маңызы зор. Бұлардан басқа бөлшектік және нөлдік реттіліктегі реакциялар да болады.

Көптеген химиялық реакциялар екі жақ бағытта бірдей жүреді.

Қайтымсыз реакциялар деп реакция өнімдерінің біреуі немесе бірнешеуі әрекеттесу аймағынан шығып қалатын (тұнбаға түсу, аз диссоцияланатын зат түзілу және газ күйінде бөліну) және көп жылу бөле жүретін реакциялар жатады. Процестің кинетикасын қарастырғанда тек тура жүретін реакцияның ғана емес, кері жүретін реакцияның да жылдамдығын ескеруді қажет ететін реакцияларды кинетикалық *екі жақты* немесе *қайтымды реакциялар* деп атайды.

12.3. Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері

Бірінші ретті реакциялардың жылдамдығы:

$$V = dC / dt = k \cdot C \quad (244)$$

Айнымалы шамаларды теңдеудің екі жағына бөліп жазып және теңдеуді интегралдағаннан кейін алатынымыз:

$$\ln C = -kt + B \quad (245)$$

мұндағы В - интегралдау тұрақтысы. Оның бастапқы жағдайын ескеріп ($t=0$),

В-ның мәнін табуға болады: $B = \ln C_0$

Сонда жылдамдық константасының теңдеуі:

$$k = (1/t) \cdot \ln C_0 / C \quad (246)$$

Соңғы (246)- теңдеуді экспоненциалдық түрде де көрсетуге болады:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (247)$$

Егер бастапқы жағдайда реакцияға түсетін А затының мөлшері C_0 моль болып, ал t уақыт ішінде оның x молі реакцияға қатысатын болса, онда қоспада ($C_0 - x$) молі қалады. С-ның орнына оның t уақытындағы мәні ($C_0 - x$) қойсак:

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - x} \quad (248)$$

(248) – *бірінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі.*

Химиялық реакцияларды сипаттау үшін жылдамдықтың константасы k - мен қатар жартылай ыдырау периоды да қолданылады. *Жартылай ыдырау периоды* деп алғашқы заттың жартысының реакцияға түсіп кеткен уақытын (τ) айтады.

Ендеше жартылай ыдырау периодына сәйкес концентрация $C = C_0/2$ екенін ескеріп, (247) – теңдеуден бірінші ретті реакция үшін жартылай ыдырау периодының өрнегін алуға болады:

$$\tau = \ln 2 / k \quad (249)$$

Бұл теңдеуден жартылай ыдырау периоды бірінші ретті реакция үшін алғашқы заттың мөлшеріне байланыссыз, тек жылдамдық тұрақтысына кері пропорционалды болатынын көруге болады.

Екінші ретті реакциялар. Екінші ретті реакциялардың жылдамдығы әрекеттесетін заттардың концентрациясымен мынадай байланыста болады:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (250)$$

$C_1 = C_2$ жағдайда айнымалы шамаларды бөліп, (250)-теңдеуді интегралдасак:

$$k = \frac{X}{tC_0(C_0 - x)} \quad (251)$$

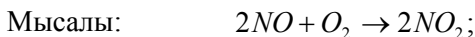
(251)- 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі, мұндағы $x = (C_0 - c_t)$

Егер алғашқы заттың жартысы реакцияға түссе, яғни $C = C_0/2$ болғанда:

$$k = \frac{1}{\tau \cdot C_0} \quad (252)$$

Бұдан екінші ретті реакциялардың жартылай ыдырау периоды алғашқы заттың мөлшеріне кері пропорционал екенін көреміз.

Үшінші ретті реакциялар. Мұндай реакциялар өте сирек кездеседі:



Егер реакцияға түсетін заттардың концентрациялары өзара тең болса, онда:

$$V = -dC / dt = k \cdot C^3 \quad (253)$$

Осыдан шығатын үшінші ретті реакциялардың кинетикалық теңдеуі:

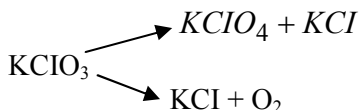
$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (254)$$

12.4. Күрделі реакциялар

Бірнеше жай реакциялардан тұратын өзара байланысқан реакцияларды *күрделі реакциялар* деп атайды. Олардың кейбір түрлерін қарастырайық.

Параллель реакциялар. Егер реакцияға түсетін алғашқы заттар бір, екі және одан да көп бағытта әрекеттесетін болса, онда мұндай реакцияларды *параллель реакциялар* немесе *қатар жүретін реакциялар* деп атайды.

Мұндай реакциялардың мысалы ретінде бертолеттік тұздың ыдырау реакциясын келтірейік:



Ең қарапайым қайтымсыз бірінші ретті екі параллель реакцияны қарастырайық:



$$1\text{- реакцияның жылдамдығы} \quad \frac{dx_1}{dt} = k_1(C_0 - x) \quad (255)$$

$$2\text{- реакцияның жылдамдығы} \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2(C_0 - x) \quad (256)$$

k_1, k_2 – 1)- және 2)- реакциялардың жылдамдық константалары, x_1 және x_2 – В және С затының t уақытындағы моль сандары. $x = x_1 + x_2$, x – А затының t уақытында реакцияға түскен моль саны.

$$\text{Ендеше,} \quad -\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \quad (257)$$

(255)–, (256) - теңдеулердің өрнегін (257)– теңдеуге қойғаннан кейін:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) + k_2(C_0 - x) = (k_1 + k_2)(C_0 - x) \quad (258)$$

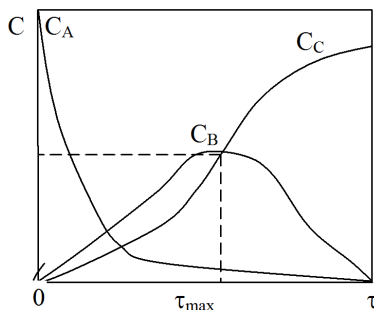
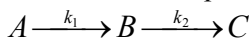
(258)- теңдеуді интегралдағаннан кейін алатынымыз:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} \quad (259)$$

(259) - теңдеу 1- ретті параллель жүретін реакцияның кинетикалық теңдеуі.

Кезектесіп жүретін реакциялар. Бірінен кейін бірі сатылай жүретін, бірнеше сатыдан тұратын реакцияларды *кезектескен реакциялар* деп атайды.

Екі сатыдан тұратын кезектескен реакцияны қарастырайық:



47 – сурет. Кезектескен реакциядағы заттардың концентрацияларының уақытқа тәуелділігі

47-суретте қарапайым кезектесіп жүретін реакция үшін “Раковский графигінде” А, В, С әр заттың концентрациясының уақытқа тәуелділігі бейнеленген.

Аралық В затының концентрациясы (C_B) жылдамдық константаларының абсолюттік мәніне тәуелді емес, олардың қатынасына тәуелді:

$$C_{B, \text{макс.}} = C_{0,A} \cdot \alpha^{1/(1-\alpha)} \quad (260)$$

мұндағы α – кезектесіп жүретін реакциялардың жылдамдық константаларының қатынасына тең: $k_1 / k_2 = \alpha$

Тізбекті реакциялар

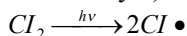
Химиялық активті бөлшектердің (бос атом, радикалдар т.б.) қатысуымен жүретін және қайталанып келетін сатыларының саны өте көп реакцияларды *тізбекті реакциялар* деп атайды.

Тізбекті реакцияларды зерттеудің – жану, мұнайды крекингілеу, пластмасса өндіру т.б. процестері үшін мәні өте үлкен.

Мысалы: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

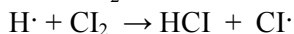
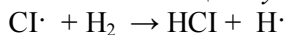
Бұл процесті үш сатыдан тұрады деп қарастыруға болады:

1) *Тізбектің тууы* (пайда болуы):



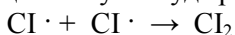
2) *Тізбектің дамуы* (өсуі):

Радикалдарын қатысуымен реакция өнімдері түзілетін реакциялардың жиынтығын тізбектің *даму сатысы* деп атайды:



3) *Тізбектің үзілуі*

Бос радикалдардың жоғалуын тудыратын саты:



Эксперименталдық мәліметтер негізінде табылған реакция жылдамдығының өрнегі:

$$V = kC_{H_2} \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \quad (261)$$

Реакция ретінің бөлшек сан болуы тізбекті реакциялардың механизмінің күрделілігін көрсетеді.

Жаттығулар

1. Химиялық кинетика қандай ілім, және оның маңызы қандай?
2. Реакция жылдамдығы деген не, оның өлшем бірлігі қандай? Орташа және шынайы жылдамдық.
3. Массалардың әрекеттесу заңын нақты мысалда келтіріңіз.
4. Температуралық коэффициент нені көрсетеді?
5. Активтену энергиясы түсінігін беріп, оны анықтау әдістерін көрсетіңіз.
6. Күрделі реакциялардың қандай түрлерін білесіз, олардың ерекшеліктері неде?
7. Тізбекті реакциялардың ерекшеліктері қандай? Мысалға метанды хлорлау реакциясын келтіріңіз.
8. 1-, 2- және 3 - ретті реакциялардың жылдамдық константаларының өлшем бірліктері бірдей ме? Олардың өлшем бірліктерін қорытындылап шығарып, салыстырыңыз.

13. Диффузия

Гетерогендік реакциялардың кинетикасында диффузия құбылысының маңызы өте зор.

Атмосферада, сулы ортада, қатты және сұйық денелерде, сонымен қатар химиялық реакция жүргенде заттардың тасымалдануы (перенос) жүреді. Концентрациялардың теңесуіне әкелетін заттардың кеңістікте өздігінен жүретін тасымалдануы – *диффузия* деп аталады. Егер еріген заттың концентрациясы көлемінің әртүрлі бөліктерінде әртүрлі болса, онда концентрация теңесуге әкелетін процесс жүреді. Шамалары жоғары облыстан төменірек концентрациялық облысына қарай қозғалады, және ол қозғалыс концентрация барлық көлемде біркелкі болғанша жүреді. Осылайша газдар барлық көлемге таралады, ал бірнеше газдар араласып кетеді. Диффундирленуші бөлшектердің қозғалыстары диффузия туғызады.

Газдар мен сұйықтардың диффузиясының себебі – олардың молекулалары үнемі тәртіпсіз жылулық қозғалыста болады. t уақытта концентрациясы C_1 болатын қабаттан одан қашықтығы Δx және концентрациясы C_2 болатын басқа қабатқа диффузия нәтижесінде көшкен газдың m молін анықтайық. Газдың бұл мөлшері ыдыстың көлденең қимасының ауданына S , көшкен уақыт аралығына t тура пропорционал, ал қабаттардың арақашықтығына кері пропорционал:

$$C_1 > C_2 \quad \frac{x}{C_1} \xrightarrow{x+\Delta x} \frac{x+\Delta x}{C_2} \quad C_2 - C_1 = -\Delta C$$

$$m = -DSt \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (262)$$

$\frac{\Delta C}{\Delta x}$ – концентрация градиенті, нүктелердің арақашықтығында

концентрацияның төмендеуі. Пропорционалдық коэффициент D – *диффузия коэффициенті* деп аталады.

$t=1\text{с}$, $S=1\text{см}^2$, $\Delta x=1\text{см}$, $\Delta C=1$ жағдайда $m=D$, яғни ол 1 с уақытта 1см^2 қимадан 1 см арақашықтықта концентрацияның айырымы 1-ге тең болғанда өткен газдың (массасы) мөлшері; оның өлшем бірлігі $\text{см}^2/\text{с}$.

Қабаттардың арасындағы қашықтықты азайта отырып шексіз аз қашықтық dx және шексіз аз концентрация dc -ға көшсек, (262) – теңдеу мына түрде жазылады:

$$dm = DSdt \frac{dc}{dx} \quad (263)$$

(263)-тек қана газдардың диффузиясы ғана емес, сұйықтардың диффузиясын да анықтайтын өрнек. Ол *Фиктің 1-заңының өрнегі* деп аталады.

Газдарға қолданған кезде көбіне концентрацияның орнына газдың парциалдық қысымын қояды:

$$dm = -DS \frac{dp}{dx} \quad (264)$$

$\frac{dm}{dt}$ – m грамм заттың қимадан өтетін жылдамдығы десек, Фиктің бірінші заңы мына түрге көшеді:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (265)$$

Бір уақыт бірлігінде 1 см^2 қимадан өтетін заттың массасы:

$$\frac{dm / dt}{S} = -D \frac{dc}{dx} \quad (266)$$

оны тасқын (поток) деп атайды, J деп белгілейді. Сонда Фиктің 1-заңы мына түрде жазылады:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (267)$$

Бұл математикалық түрде диффузия жылдамдығының бір аудан бірлігінде осы заттың D коэффициентімен және концентрацияның градиентімен анықталатынын көрсетеді. Бұл кезде $T=\text{const}$ екені есте болады.

13.1. Диффузия жылдамдығының реті

Фазалардың бөлінуі шекарасында әрекеттесетін заттың концентрациясы. C_0 , ал h қашықтықта C_x болсын делік. Онда концентрация градиенті

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{C_0 - C_x}{h} \quad (268)$$

Онда:
$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{(C_0 - C_x)}{h} = \frac{D}{h} \cdot S(C_0 - C_x) \quad (269)$$

Осыдан диффузия жылдамдығының кинетикасы ерітіндінің көлеміндегі концентрация бойынша 1-ретті екені көрінеді, ол тәжірибемен де дәлелденеді.

Диффузия жылдамдығы температура артқанда өседі (Аррениус теңдеуіне ұқсас):

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (270)$$

E_D – диффузияның активтену энергиясы, D_0 – экспоненциал алдындағы фактор, жоғары T -ғы диффузияны сипаттайды.

D – коэффициенті газдар үшін өте үлкен, қатты заттар үшін ең аз мәндерін алады:

Газдар үшін	$10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$
Сұйықтар үшін	$10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Қатты заттар үшін	$10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$

13.2. Қатты денелердегі диффузия

Қазіргі кезде қатты денелердегі механикалық қозғалыстардың 4 механизмі белгілі:

1) вакансиямен алмасу; 2) түйінаралық қозғалыс; 3) атомдармен алмасу; 4) атомдардың циклдік орын ауыстыруы.

1-механизм бойынша атом, егер өзімен көршілес түйін бос болса, (яғни вакансия) осы көршілес вакансияға көше алады.

2-механизм бойынша атом өзінің түйінінен кетіп, түйін араларында біраз жүріп, бір бос түйінге келіп тұруы мүмкін, немесе түйінде тұрған басқа атомды ығыстыруы мүмкін. Ығысып кеткен атом өз кезегінде түйін араларында қозғала бастайды.

3-механизм бойынша екі көрші атом орындарымен алмасады.

4-механизм бойынша атомдардың циклі айналуы мүмкін, сол кезде циклдегі әр атом көрші атомның орнына көшеді.

Барлық механизм үшін ортақ шарт - тербеліп тұрған атом қозғалып кету үшін оның артық энергиясы болуы қажет.

Қандай механизм бойынша қозғалатынын қалай анықтауға болады?

Диффузия механизмін анықтау

Диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігі (270)-теңдеуін логарифмдік түрде жазсак:

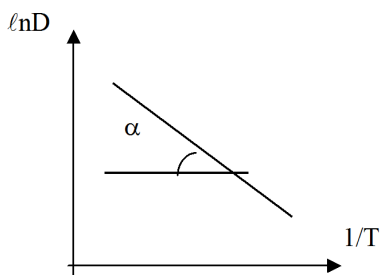
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{R} \frac{1}{T} \quad (271)$$

(271) - түзу сызық теңдеуін аламыз.

Ендеше (48)-графиктен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_D}{R}$$

Температуралық тәуелділіктің сипаты диффузия механизмін анықтауға мүмкіндік бермейді. Бірақ E мен D_0 мәндері механизм анықтау үшін критерий бола алады.



48-сурет. Диффузия
коэффициентінің
температураға тәуелділігі

Металдық байланыстың табиғатынан E шамасын есептеуге болады. Осындай есептеулер диффузияның қарапайым жағдайы өзіндік диффузия жағдайында есептелінеді. *Өзіндік диффузия деп изотоптық құрамның теңесуін* айтады. Мыстың өзіндік диффузиясының $E_D = 200$ кДж /моль екенін тәжірибе көрсетті.

Алмасу механизмі бойынша есептелген $E_D = 960$ кДж /моль;

түйінаралық механизм: $E_D = 1000$ кДж /моль;

4-механизм бойынша: $E_D = 330$ кДж /моль.

Тек қана вакансия механизмі бойынша есептелген $E_D=260$ кДж, тәжірибелік мәнге жуық. Сонымен есептелген E_D мәндерін салыстырып, тығыз орналасқан торларда (мыс-орталыққырлы тор) вакансия механизмі ең ықтимал екені анықталды. D_0 мәндерін есептеу де осындай қорытынды береді.

Орталық қырлы торларда диффузияның вакансиялық механизмі болатыны мына қызық құбылыспен де дәлелденеді.

Егер құйманы өте тез суытса, жоғары T -да болатын вакансиялардың артық концентрациясын ұстап қалуға болады. Вакансиялардың артық концентрациясы диффузия процесін жылдамдататыны айдан анық. Шынында да бұл төменгі T -да болатын вакансия орнына келмей тұрғанда диффузияны өте тез анықтайтын әдістермен өлшесе іс жүзінде байқалады. Атап айтқанда, мұндай эффект $Zn - Ag$ құймасында байқалды. Бірақ механизмді анықтаудың маңызды критерийі Киркендаль эффектісі деп аталатын құбылысты зерттеу.

13.3. Киркендаль эффектісі

Жоғарыда қарастырылған диффузияның мүмкін механизмдерін екі топқа жіктеуге болады. Бірінші қарастырған диффузияның екі механизмінде де (вакансия және түйінаралық) диффундирлеуші компонент атомдарының тәртіпсіз қозғалыстары бір-біріне тәуелді емес; ал, үшінші және төртінші механизмдерде бір қозғалыс екі компонент атомдарының бір мезгілде орнын ауыстырады. Сондықтан бірінші жағдайда компоненттердің атомдары әртүрлі жылдамдықпен орындарынан қозғалатын болса, екінші жағдайда ол мүмкін емес. Компонент атомдарының мұндай әртүрлі қозғалғыштығы қандай нәтижеге әкелетінін қарастырайық.

Таза екі металдың беттері жанасып тұр делік: A – қозғалғыш атомдармен және B – аз жылдамдықпен қозғалатын атомдармен. Сол кезде A – атомдары B – фазасына кіре бастайды, бірақ B – фазасының атомдары кетіп үлгермейді. Нәтижесінде B – фазасында тепе-теңдік жағдайындағы концентрациялармен салыстырғанда вакансиялардың жетіспеушілігі орын алады, ал A – фазасында, керісінше, олар артық қалады. Вакансиялардың

артық калуы, тепе-теңдік жағдайындағымен салыстырғанда фазаның көлемінің өсуіне, ал вакансия жетіспеушілігі көлемнің кішіреюіне әкеледі. Осылайша, В – фазасы қысылады, А – фазасы созылады.

Қатты дене ағуға қабілетті, яғни пластикалық деформацияға ұшырайтыны белгілі. В- фазасының қысылған облыстары тепе-теңдік вакансия санын қайтадан орнына келтіру үшін созылып, А – фазасының созылған облыстарын қысуға тырысады. Мұндай ағуды серпімді созылу және қысылу деп қарастыруға болмайды.

Мұндай ағудың механизмін қарастырмай-ақ, бұл құбылыс жанасқан беттерге жақын тұрған белгілеушінің қозғалысы бойынша байқалуы мүмкін деп күтуге болады.

Киркендаль төмендегідей тәжірибе жасады.

Құрамында 30% мырыш бар α – латунь үлгісінің бүйір қырларына молибден сымдарын тартып, содан кейін қырларын мыстың қалың қабатымен электролиттік әдіспен жапты. Күйдірген кезде α – латунь мен мыстың шекарасында мырыш пен мыстың өзара диффузиясы жүреді. Сымдар белгілеушінің рөлін атқарады. Уақыт өткен сайын сымдар арасының қашықтығы азая бастағанын өлшеулер көрсетті. Бұл мыс фазасының латуньге қарай аққанының, ал латуньнің қысылғанының дәлелі. Сымдар арасының қашықтығы азаюы уақыттың түбір астындағы квадратына пропорционал болуы бұл процестің диффузиялық сипатта болатынын көрсетті. Кейіннен жүргізілген зерттеулер бұл эффектін сымның немесе кез келген белгілеушінің табиғатына тәуелсіз екенін дәлелдеді.

Киркендаль эффектiсi құрамында орталыққырлы торлы металдар кiретiн көптеген системалар үшін байқалды, бiрақ бұл эффект орталықкөлем торлар жағдайында көрiнбедi.

Қарастырылған диффузияның төрт механизмінің алдыңғы екеуі Киркендаль эффектiсiн дәлелдеп, ал қалған екеуі оған қайшы келгендіктен және келтірілген есептеулер нәтижесінде мынадай қорытынды жасалды: орталыққырлы торларда диффузия вакансия механизмі бойынша, орталықкөлем торларда – циклді механизм бойынша жүреді.

14. Гетерогендік реакциялардың кинетикасы

Барлық гетерогендік процестердің ерекшелігі – олардың күрделілігі мен көп сатылы болуында. Әдетте гетерогендік реакциялар, ең аз дегенде үш сатыдан тұрады.

1-саты: реакцияға түсетін заттардың фазалардың бөліну бетіне – реакциялық зонаға әкеліну процесі.

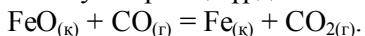
2-саты: гетерогендік химиялық реакция.

3-саты: реакция зонасынан өнімдерді әкету.

Жалпы жылдамдықты ең баяу жүретін саты анықтайды, оны *лимиттеу сатысы* деп атайды.

1 және 3 сатыларда іске асатын реагенттердің тасымалдану процесі *масса беріліс* деп аталады.

Массаберіліс процестері *сыртқы* және *ішкі беріліс* деп ажыратылады. Жағдайларға байланысты жылдамдық сыртқы немесе ішкі массаберіліспен анықталады. Мысал ретінде, темір оксидтерінің тотықсыздануын келтіруге болады. Массаберіліс диффузия нәтижесінде газдық тасқында да және темір рудасының кесегінің тотықсызданған бөлігінің массасында да жүреді. Бірінші процесті *сыртқы массаберіліс*, ал екіншісін – *ішкі массаберіліс* деп атайды. Темір оксидінің металға айналу химиялық реакциясын суммарлық түрде жазсақ:



Ішкі диффузия параллель жүретін процестер қатарынан тұрады. Ол процестердің біреуі – онша тар емес капиллярлар бойынша жүретін кәдімгі диффузия. Екіншісі – тар капиллярлар бойынша жүретін капиллярлық диффузия. Үшінші процесс - капиллярлардың қабырғаларында адсорбцияланған молекулалармен іске асатын беттік диффузия. Бұлардан басқа, реакция өнімінің түзілген қабаты арқылы диффузия жүруі мүмкін.

Гетерогендік процестің суммарлық жылдамдығы оның жеке стадияларының жылдамдықтарымен анықталады. Процестің кезек жүретін сатыларының біреуінің жылдамдығы басқаларынан азырақ болса, суммарлық жылдамдық осы ең жай жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады.

Есте сақтайтын жай: а) *орныққан стационарлық процесс*.

Мұнда диффузия нәтижесінде бір уақыт бірлігінде әкелінген зат мөлшері реакцияға түсуші зат мөлшеріне тең, яғни диффузия жылдамдығы мен реакция жылдамдығы өзара тең (қанша әкелінсе, сонша реакцияға түседі). Бұл кезде концентрациялардың таралуының және оның градиенттерінің өзгерісі болмайды, олар тұрақты болып қалады.

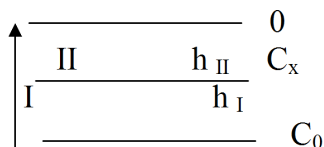
б) *Орнықтаған стационарлық емес процесс*. Реакция жылдамдығы диффузия жылдамдығына тең емес, заттың сатылап жиналып қалуы (немесе шығындануы) болады және концентрациялардың және олардың градиенттерінің таралуы процесс сатыларында өзгеріп отырады.

Егер процестің ең баяу сатылары реакцияға түсетін заттардың реакциялық зонаға әкелінуі немесе өнімдердің әкетілуі болса, суммарлық процестің кинетикасы *диффузиялық* деп аталады. Ал мұндай процестерді диффузиялық облыстарда жүретін процестер дейді.

Егер процестің ең баяу сатысы химиялық немесе физикалық өзгеріс болса, процесс жылдамдығы реакцияның жылдамдығымен анықталады және процесс кинетикалық облыста жатыр деп айтылады.

Диффузия мен химиялық реакцияның жылдамдықтары жақын болса, аралық облыс орын алады. Бұл айтылған жағдайлар тек кезектесіп жүретін сатылардан тұратын күрделі процестер үшін дұрыс болады. Егер гетерогендік процесс бір мезгілде жүретін параллель процестердің қатарынан тұрса, жылдамдықты ең тез жүретін процесс анықтайды.

Кезектесіп жүретін процестің мысалы ретінде өтімділігі әртүрлі екі фаза (I, II) арқылы заттың тасымалдануындағы стационарлық диффузия жағдайын қарастырайық. Бұл процесті схемалық түрде жазайық:



I-фазаның сыртқы бетінде концентрацияны тұрақты ұстайық (C_0), ал II-фазаның сыртқы бетінде диффузияланатын заттың концентрациясы нөлге тең. Бұл кезде фазалардың шекарасында уақытқа байланысты емес концентрация C_x пайда болады. h_I және h_{II} - фазалардың қалыңдығы.

Стационарлық процесте диффузияланатын заттың концентрациясының диффузия жүретін ортада таралуы уақытқа тәуелді емес, яғни бұл ортаның әрбір нүктесінде концентрация тұрақты шама болып қалады. Сонымен қатар, бұл кезде концентрация (C) қашықтықтан (x) сызықты тәуелділікте болады.

$$c = ax + b \quad a, b - \text{тұрақтылар.}$$

Концентрацияның мұндай таралуы, мысалы, газдардың диафрагмалар арқылы жүретін диффузиясында іске асады.

I фаза арқылы өтетін заттың тасқыны Π_I немесе диффузия жылдамдығы Фиктің 1-заңына сәйкес

$$\Pi_I = D_I \frac{C_0 - C_x}{h_I} = \beta_I (C_0 - C_x) \quad (272)$$

D_I – I-фазадағы диффузия коэффициенті. Реакцияның жылдамдық константасы сияқты бұл жағдайда диффузияның жылдамдық константасы (β) түсінігін пайдаланады, $\beta_I = \frac{D_I}{h_I}$ -оны

массаберіліс коэффициенті деп атайды, оның өлшем бірлігі см/с. β шамалары тек қана молекулалық диффузия кезіндегі массаберілісті ғана емес, сонымен қатар заттың кез келген басқа түрде де тасымалдануын сипаттайды.

II-фазадағы заттың тасқыны Π_{II}

$$\Pi_{II} = \frac{D_{II}}{h_{II}} (C_x - 0) = \beta_{II} C_x \quad (273)$$

$$\text{Жалпы тасқын шамасы} \quad \Pi = \beta C_0 \quad (274)$$

$$\text{Стационарлық жағдайда} \quad \Pi_I = \Pi_{II} = \Pi \quad (275)$$

$\beta_I, \beta_{II}, \beta$ шамаларының арасындағы байланысты қарастырайық. (275)-теңдеуден $\beta_I(C_o - C_x) = \beta_{II}C_x$ деп жаза аламыз. Осыдан фазалардың шекарасындағы концентрация

$$C_x = \frac{\beta_I C_o}{\beta_I + \beta_{II}} \quad (276)$$

Ендеше жалпы тасқын шамасы:

$$\Pi = \Pi_{II} = \beta_{II}C_x = \frac{\beta_I \beta_{II}}{\beta_I + \beta_{II}} C_o \quad (277)$$

(277) -мен (274) –ті салыстырсақ $\beta = \frac{\beta_I \beta_{II}}{\beta_I + \beta_{II}}$ екенін көруге болады, немесе

$$\frac{I}{\beta} = \frac{I}{\beta_I} + \frac{I}{\beta_{II}} \quad (278)$$

$\frac{I}{\beta}$ шамаларды *кедергілер* деп атайды. Сонымен, (278) бойынша кезектесіп жүретін процестерде жалпы кедергі дербес кедергілердің қосындысына тең болады.

Кезектесіп жүретін процестерде іске асатын жағдайларды қарастырайық.

II-фазаның кедергісі I-фазаға қарағанда айтарлықтай үлкен делік. Өткізгіштігі керісінше: $\beta_I \gg \beta_{II}$ онда (278)-теңдеудегі $1/\beta_I$ қосылғышты есепке алмауға болады, сол кезде $\beta = \beta_{II}$

(273)- пен (274)-ті салыстырсақ $C_o = C_x$, яғни I-фазада концентрация градиенті жоқ екені көрінеді. Ол кедергілері бірдей емес кезектескен сатылардан тұратын процестің жылдамдығы кедергісі үлкен сатыға тәуелді екенін көрсетеді.

Енді жалпы және жеке кедергілердің арасындағы қатынасты параллель жүретін сатылардан тұратын процесс үшін қарастырайық.

$$\begin{array}{c} \overline{\hspace{1.5cm}} C=C_0 \\ I \quad \downarrow \quad II \quad \downarrow \quad III \quad C=0 \\ \overline{\hspace{1.5cm}} \end{array}$$

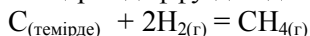
Бұл жағдайда суммарлық тасқын $\Pi = \Pi_I + \Pi_{II} + \Pi_{III}$,

$$\text{немесе} \quad \Pi = \beta_I C_o + \beta_{II} C_o + \beta_{III} C_o \quad (279)$$

$$\text{сондықтан,} \quad V_{\text{сум}} = \beta_I + \beta_{II} + \beta_{III} \quad (280)$$

Параллель жүретін сатылары бар процестерде жалпы өткізгіштік жеке өткізгіштіктердің қосындысына тең. Егер бұл шамалар өте әртүрлі болса процесс жылдамдығы ең тез жүретін сатының жылдамдығымен анықталады.

Қатты бетте жүретін реакцияның кинетикасын қарастырайық. Қатты дененің бетіне диффуздалатын зат сол беттің үстінде реакцияға түсетін кездер металлургияда жиі кездеседі. Мысал ретінде тотықсыздандырғыш ортада, мысалы, сутекте қыздырғанда болаттың бетінің көмірсізденуін алайық. Мұнда көміртек реакция жүретін металдың бетіне қарай диффуздалады:



Қабырғадан қашық көлем ішінде көміртектің болаттағы концентрациясы C_o , ал нағыз бетінің қасында C_x делік. Концентрацияның төмендеуі *диффузиялық қабат* деп аталатын қалыңдығы δ қабырғаның қасындағы қабатта іске асады.

Процесс стационарлық деп есептейік. Болаттың бетіндегі көміртектің концентрациясы C_x процесс кезінде тұрақты, себебі оның реакцияға шығындалуы диффузия нәтижесінде компенсирленеді. Металл бетіне келетін диффузиялық тасқын:

$$\Pi = \beta(C_o - C_x) \quad (281)$$

$$\text{мұндағы} \quad \beta = \frac{D}{\delta}.$$

Жылдамдық константасы k , химиялық реакция 1-ретті деп және система тепе-теңдік жағдайынан қашықта деп есептейік. Сонда реакция жылдамдығы

$$V = kC_x \quad (282)$$

Стационарлық жағдай болғандықтан $\beta(C_o - C_x) = kC_x$

$$\text{және} \quad C_x = \frac{\beta C_o}{\beta + k}, \text{ осыдан}$$

$$\text{реакция жылдамдығы} \quad V = \frac{k\beta}{B+k} C_o \quad (283)$$

$$\frac{k\beta}{\beta+k} = k_{\text{эксп}} \quad \text{деп белгілесек,} \quad V = k_{\text{эксп}} \tilde{N}_o \quad (284)$$

$K_{\text{эксп}}$ – процестің тәжірибе жүзінде анықталатын жылдамдық константасы. k , β , $k_{\text{эксп}}$ – шамалардың арасында мынадай қатынас орын алады:

$$\frac{1}{k_{\text{эксп}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \quad (285)$$

Бұл аралық облыс (кинетикалық пен диффузиялық аралығында, k мен β шамалары бір-біріне жақын) үшін кинетикалық теңдеудің классикалық формасы. $\frac{1}{\beta}$ және $\frac{1}{k}$ шамаларды диффузия мен реакция сатыларының кедергілері деп қарастырсақ, соңғы теңдеу екі кезектесіп жүретін сатылардан тұратын күрделі процестің кедергісінің жалпы заңы болады.

Суммарлық кедергі $\left(\frac{1}{k_{\text{эксп}}} \right)$ оның сатыларының – диффузиялық және кинетикалық кедергілерінің қосындысына тең.

Жылдамдық анықтайтын саты *диффузия* деп және процесс *стационарлық* деп санайық, яғни $\beta \ll k$, онда (285)-теңдеуде

$\frac{1}{\beta}$ -ға карағанда $\frac{1}{k}$ өте аз шама, оны есепке алмауға болады, онда $k_{\text{эксп}} = \beta$, процесс диффузиялық облыста жүреді. Диффузия жылдамдығы 1-ретті болғандықтан, диффузиялық облыста жүретін гетерогендік химиялық процестер 1-рет бойынша жүреді (реакцияның нағыз кинетикалық заңдылықтарына тәуелсіз). Кинетикалық заңдылықтарды зерттеу тек диффузия әсерінен босатып, процесті кинетикалық облысқа көшіргенде ғана мүмкін.

Металл оксидтерін сутекпен тотықсыздандыру, т.б. қайтымсыз процестер үшін $C_X \ll C_O$ болса, онда металда көміртек концентрациясының градиенті орын алады: $V_{\text{жүеті}} = \text{П}_{\text{аёоё}}$.

$$V_{\text{жүеті}} = V_{\text{аёоё}}. \quad V_{\text{жүеті}} = \beta(C_O - C_X) = \beta C_O \quad (286)$$

(286) – бойынша гетерогендік химиялық процестер диффузиялық облыста 1-рет бойынша жүретіні көрінеді.

Егер, керісінше, $k \ll \beta$ болса, суммаралық жылдамдық $V_{\text{жүеті}}$ химиялық реакцияның жылдамдығымен анықталады:

$$k_{\text{эсп}} = k.$$

Бұл жағдайда (282) - бойынша $C_X = C_O$, демек концентрация градиенті жоқ.

Жоғарыда айтылғандардан шығатын қорытынды: күрделі процестердің кинетикасын зерттегенде бірінші кезекте лимиттеу сатысын анықтау өте маңызды.

Жаттығулар

1. Диффузия құбылысы. Фиктің 1-заңын қорытындылаңыз.
2. Гетерогендік реакциялардың гомогендік реакциялардан айырмашылығы неде?
3. Лимиттеу сатысы нені анықтайды?
4. Массаберіліс және массаберіліс коэффициенті нені сипаттайды?
5. Қандай шамаларды кедергілер деп атайды?
6. Кезектесіп жүретін және параллель процестердің ерекшеліктері қандай?

ӨЗІН-ӨЗІ ТЕКСЕРУ СҰРАҚТАРЫ

Химияның негізгі түсініктері

1. Атом-молекулалық теориясының негізгі түсініктері.
2. Құрам тұрақтылығы және массалардың тұрақтылық заңдарының мәні неде?
3. Моль – зат сандары бірліктеріне анықтама беріңіз.
4. Негізгі газ заңдары. Бойль-Мариотт, Шарль, Гей-Люссак, Авогадро заңдары.
5. Идеалдық газдың күй теңдеуі. Универсал газ тұрақтысының физикалық мәні.
6. Эквиваленттер заңы. Элементтің және күрделі заттың эквивалентін анықтау.
7. Атомдар орбитальдарының гибридтелуі және оның түрлері.
8. Периодтық заң және оның атом құрылысымен байланысы.
9. Валенттік байланыс теориясы. Валенттілік. Элементтің валенттік мүмкіндіктері.
10. Химиялық байланыс түрлері. Иондық, коваленттік, металдық, сутектік байланыстар.
11. Тотығу дәрежесі. Тотығу -тотықсыздану реакциялары.
12. Ерітінділер және олардың құрамын белгілеу әдістері.

Химиялық термодинамика

1. «Система» түсінігінің анықтамасы. Ашық, жабық, оқшауланған система. Гомогендік және гетерогендік система.
2. Орташа және нағыз жылусыйымдылық деген не? Олардың арасындағы байланыс қандай?
3. Изобарлық (C_p) және изохорлық (C_v) жылусыйымдылықтарды байланыстыратын теңдеуді идеалдық газдың молі үшін қорытындылап шығарыңыз.
4. Термодинамиканың 1-заңы, анықтамасы, математикалық өрнектеулері.
5. Түзілу жылуы, жану жылуы деген не? Мысал.
6. Гесс заңының анықтамасы. Термохимиялық теңдеулерді жазып, мысал келтіріңіз.

7. Ішкі энергия мен энтальпияның анықтамалары және олардың арасындағы байланыс.
8. Жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгофф заңы.
9. Гиббс және Гельмгольц энергиялары. Тепе-теңдіктің және өздігінен жүретін процесс бағытының критерийлері.
10. Клаузиус-Клапейрон теңдеуін қорытындылау және талдау.
11. Массалардың әрекеттесу заңы. Тепе-теңдік заңы. Тепе-теңдік константалары K_p , K_c , олардың арасындағы байланыс. Гомогендік және гетерогендік реакциялар үшін тепе-теңдік константаларын өрнектеу мысалдары.
12. Вант-Гоффың изобара және изохора теңдеулері. Температураның тепе-теңдік константасына әсері.
13. Химиялық реакцияның изотерма теңдеуі және оның маңызы, стандартты жағдайда қолданылуы.
14. Термодинамиканың екінші заңы, анықтамалары, математикалық өрнектелуі.

Ерітінділер. Фазалық тепе-теңдік

1. Ерітінділер. Қазіргі көзқарас тұрғысынан түсініктемелері.
2. Рауль заңы, математикалық өрнектелуі.
3. Ерітіндінің қайнау температурасы концентрациясына қалай тәуелді (график)?
4. Ерітіндінің кату температурасы концентрациясына қалай тәуелді (график)?
5. Таралу заңы. Таралу коэффициенті деген не және ол қандай факторларға тәуелді?
6. Еріген заттың молекулалық массасын криоскопиялық әдіспен қалай анықтайды?
7. Еріген заттың молекулалық массасын эбулиоскопиялық әдіспен қалай анықтайды?
8. Рауль заңынан оң және теріс ауытқуларды графикпен көрсетіңіз. Бұл ауытқулардың себебі неде?
9. Газдардың сұйықта ерігіштігі қысым мен температураға қандай тәуелділік көрсетеді? Генри және Сивертс заңдары.

10. Қатты заттардың сұйықта ерігіштігі қандай факторларға тәуелді? Не себептен кейбір қатты заттар суда ерігенде жылу бөлінеді немесе кейбіреулері ерігенде жылу сіңіріледі?
11. Гиббстің фазалар ережесі. Фаза, компонент, еркіндік дәрежесі туралы түсінік.
12. Судың күй диаграммасы. Диаграмманың жазықтығында, сызықтарында және үштік нүктесінде қанша фаза тепе-теңдікте және еркіндік дәрежелері нешеге тең?
13. Судың күй диаграммасында қатты-сұйық тепе-теңдік сызығы қалай қарай қисайған және оның себебі неде?
14. Физика-химиялық анализ. Термиялық анализ. Суыту қисықтары бойынша екі компонентті системаның күй диаграммасын тұрғызу.
15. Екі компонентті системаның күй диаграммаларының типтері.
16. Иін ережесі. Балқу диаграммасы бойынша тепе-теңдіктегі фазалардың мөлшерлік қатынасын анықтау.

Электродит ерітінділері

1. Электродиттік диссоциация теориясының негізгі қағидалары. Вант-Гоффың изотондық коэффициенті.
2. Ерітіндінің иондық күші деген не? Иондық күштің ережесі қандай?
3. Меншікті электрөткізгіштік деген не? Оның өлшем бірлігі қандай? Меншікті электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділік графигін салыңыз.
4. Эквиваленттік электрөткізгіштік деген не? Оның өлшем бірлігі қандай? Күшті және әлсіз электродиттер үшін эквиваленттік электрөткізгіштіктің сұйылтуға тәуелділік графигін салыңыз.
5. Иондардың қозғалғыштығы. Иондар қозғалғыштығының абсолюттік жылдамдығы. Кольрауш заңы.
6. Диссоциация дәрежесі мен диссоциация константасын кондуктометрлік әдіспен анықтау.
7. Гальваникалық элемент, құрылысы, жұмыс істеуі.
8. Металл-электродит шекарасында қос электрлік қабаттың пайда болуы, құрылысы.

9. Электродтық потенциалдың ерітіндідегі металл ионының активтігіне тәуелділік теңдеуін (Нернст теңдеуі) қорытындылап шығарыңыз.
10. I және II -текті электродтар, олардың потенциалдары.
11. Стандартты электродтың потенциалдары және олардың қатары (кернеу қатары).
12. Концентрациялық гальваникалық элементтер. Мысалдар.
13. Сутектік электрод. Құрылысы және жұмыс істеуі.
14. Тотығу-тотықсыздану электродтары. Мысал.

Химиялық кинетика

1. Реакция жылдамдығы деген не?
Ол қандай факторларға тәуелді?
2. Реакция молекулалығы және реті.
3. Бірінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуін қорытындылаңыз.
4. Жартылай ыдырау периоды деген не және оны бірінші ретті реакция үшін өрнектеңіз.
5. Екінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуін шығарыңыз.
Жартылай ыдырау периоды концентрацияға тәуелді ме?
6. Үшінші ретті реакцияның жылдамдық константасын есептеу үшін кинетикалық теңдеуін қорытындылаңыз.
7. Реакцияның жылдамдығы мен жылдамдық константасы қандай факторларға тәуелді?
8. Аррениус теңдеуі қандай тәуелділікті көрсетеді?
Активтену энергиясының мәні.
9. Аррениус теңдеуін қолданып активтену энергиясын қалай анықтауға болады?
10. Катализатор деген не және ол активтену энергиясына қалай әсер етеді?
11. Реакцияның ретін қандай әдістермен анықтауға болады?
12. Вант-Гофф ережесі. Вант-Гофф коэффициенті ү негі көрсетеді?
13. Күрделі реакциялардың қандай типтерін білесіз?
Олардың ерекшеліктері неде?
14. Тізбекті реакциялар, олардың сатылары. Мысал.
15. Гетерогендік реакциялардың кинетикасының ерекшеліктері.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: 1987. – 687 С.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 775 С.
3. Даниэль Ф., Альберти Р. Физическая химия. –пер. с англ. М.: - «Высшая школа», 1967. – 783 С.
4. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: 1961. – 280 С.
5. Шәбікова Г.Х. Электрохимия дәрістері. –А: ҚазМу баспасы, 1992. – 193 бет.
6. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.1. –М.: 1963. – 623 С.
7. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. –Л.: Химия, 1983. – 231 С.
8. Бірімжанов Б.А., Н.Н. Нұрахметов, М.Б. Мұратбеков. Жалпы және аорганикалық химияның теориялық кіріспесі. – А.: 1977. – 358 бет.
- 9 Шайхутдинов Е.М., Хұсайынова С.Х. – Органикалық химия. – А.: ҚазҰТУ, 2001. –262 бет.
10. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: «Высшая школа», 1988. – 639 С.
11. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии. – Л.: 1989. – 784 С.
12. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: 1983. – 702 С.
13. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. –М.: Высшая школа, 1991. –527 С.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ.....	3
БІРІНШІ БӨЛІМ.....	5
НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕР.....	5
1. Атом құрылысы.....	5
1.1. Атом өлшемі.....	5
1.2. Моль. Молярлық масса. Авогадро тұрақтысы.....	6
1.3. Атом ядросы.....	8
1.4. Электрон.....	12
1.4.1. Атомдық орбитальдар.....	14
1.5. Эмпирикалық және молекулалық формулалар. Массалық құрамды есептеу.....	20
1.6. Зат массасының сақталу заңы.....	21
1.7. Құрам тұрақтылық заңы. Еселік қатынас заңы....	22
1.8. Эквиваленттер заңы.....	23
1.9. Заттың газ күйіндегі заңдары.....	25
1.9.1. Идеалдық газдың күй теңдеуі.....	27
2. Периодтық заң. Элементтердің периодтық жүйесі.....	30
2.1. Периодтық системаның структурасы.....	32
2.2. Атомдардың қасиеттерінің периодтылығы.....	34
2.2.1. Иондану энергиясы.....	34
2.2.2. Электронға ынтықтық.....	35
2.2.3. Атом радиусы.....	36
3. Химиялық байланыс.....	38
3.1. Валенттік байланыс (ВБ) теориясы.....	39
3.1.1. Валенттілік.....	39
3.1.2. Коваленттік байланыс түзілуінің донорлы- акцепторлық механизмі.....	41
3.1.3. Элементтердің валенттік мүмкіндіктері.....	41
3.2. Коваленттік байланыстың бағытталуы.....	42
3.2.1. Гибридтелу теориясы.....	43
3.3. Полярлы және полярлы емес молекулалар.....	48
3.4. Байланыстың еселілігі.....	50
3.5. Электртерістілік және байланыстың полярлығы...	52

3.6.	Байланыстың полярленуі.....	54
3.7.	Байланыстардың валенттік емес типтері. Иондық және металдық байланыс.....	54
3.7.1.	Иондық байланыс.....	56
3.7.2.	Металдық байланыс.....	58
3.8.	Молекулалық орбитальдар.....	59
3.8.1.	Молекулааралық әрекеттесулер.....	66
3.8.2.	Сутектік байланыс.....	68
4.	Тотығу дәрежесі.....	71
4.1.	Тотығу-тотықсыздану реакциялары.....	71
4.2.	Тотығу-тотықсыздану реакцияларының тендеулерін құру.....	73
5.	Ерітінділер.....	77
5.1.	Ерітінділердің құрамын белгілеу әдістері.....	77
5.2.	Ерітінді буының қысымы.....	79
5.3.	Ерігіштік. Еру процестері.....	80
5.3.1.	Газдардың сұйықтарда еруі.....	81
5.3.2.	Қатты заттардың сұйықтарда еруі.....	82
5.3.3.	Сұйықтардың өзара ерігіштігі.....	83
	ЕКІНШІ БӨЛІМ	85
	ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ	85
6.	Химиялық термодинамика.....	85
6.1.	Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктері.....	85
6.2.	Термодинамиканың бірінші заңы.....	92
6.2.1.	Термодинамиканың бірінші заңының қарапайым процестерге қолданылуы.....	94
6.2.2.	Тұрақты көлемде және тұрақты қысымда жүретін реакциялардың жылу эффектілерінің арасындағы байланыс.....	96
6.2.3.	Гесс заңы.....	97
6.2.4.	Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігі.....	99
6.2.5.	Реакция жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгофф заңы.....	100
6.3.	Термодинамиканың екінші заңы.....	102
6.3.1.	Өздігінен жүретін процестердің мүмкіншілігі және бағыты. Энтропия.....	103

6.3.2.	Энтропия және ықтималдық.....	106
6.3.3.	Энтропия өзгерісін есептеу.....	107
6.3.4.	Изобарлық, изохорлық потенциалдар.....	110
6.3.5.	Изобарлық және изохорлық потенциалдардың температураға тәуелділігі.....	113
6.3.6.	Химиялық потенциал.....	114
6.3.7.	Термодинамиканың 2-заңының фазалық өзгерістерге (булану, балқу, т.б.) қолданылуы.....	117
7.	Химиялық тепе-теңдік.....	119
7.1.	Массалардың әрекеттесу заңының термодинамикалық қорытылуы.....	120
7.2.	Химиялық тепе-теңдікке әртүрлі факторлардың әсері.....	125
7.3.	Изобарлық потенциалдың өзгерісі мен тепе- теңдік константасының арасындағы қатынас.....	129
8.	Идеалдық және сұйытылған ерітінділердің заңдары.....	133
8.1.	Парциалдық мольдік шамалар.....	133
8.2.	Идеалдық ерітінділер.....	136
8.2.1.	Идеалдық бинарлық ерітінділердің буының құрамы.....	139
8.2.2.	Идеалдық емес ерітінділердің буының қысымы.....	139
8.3.	Сұйытылған ерітінділердің заңдары.....	141
8.3.1.	Ұшқыш емес заттардың үстіндегі бу қысымының төмендеуі. Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қайнау температурасының жоғарылауы. Эбулиоскопия.....	142
8.3.2.	Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қату температурасының төмендеуі. Криоскопия.....	145
8.3.3.	Осмос қысымы.....	147
9.	Фазалық тепе-теңдік.....	150
9.1.	Бір компонентті системалар. Судың күй диаграммасы.....	153
9.2.	Физика-химиялық анализ (ФХА).....	155
9.3.	Екі компонентті системаның күй диаграммалары..	157

9.4.	Үш компонентті системалар.....	169
9.5.	Иін ережесі.....	170
9.6.	Еріген заттың екі фазаның арасында таралуы.....	172
9.7.	Экстракция.....	173
10.	Электрхимия.....	173
10.1.	Электролиттер ерітінділері.....	174
10.1.1.	Иондардың ерітіндідегі активтілігі.....	176
10.1.2.	Электролиттердің электрөткізгіштігі. Меншікті электрөткізгіштік.....	179
10.1.3.	Күшті электролиттердің электрөткізгіштігі.....	183
10.2.	Ерігіштік және ерігіштік көбейтіндісі.....	184
10.3.	Су молекуласының диссоциациясы. Судың иондық көбейтіндісі. Сутектік көрсеткіш.....	186
11.	Электродтық процестер.....	188
11.1.	Металл-электролит ерітіндісі шекарасында потенциал ырғуының пайда болу себебі.....	189
11.2.	Электрхимиялық системаның электрқозғаушы күші (ЭҚК). Электродтық потенциал.....	191
11.2.1.	Химиялық реакцияның изотерма теңдеуін химиялық тізбектерге қолдану.....	195
11.2.2.	Электродтардың типтері.....	198
11.3.	Электролиз кезіндегі химиялық процестер.....	201
12.	Химиялық кинетика.....	206
12.1.	Гомогендік реакциялардың химиялық кинетикасы.....	206
12.2.	Реакциялардың кинетикалық жіктелуі.....	209
12.3.	Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері.....	210
12.4.	Күрделі реакциялар.....	211
13.	Диффузия.....	215
13.1.	Диффузия жылдамдығының реті.....	216
13.2.	Қатты денелердегі диффузия.....	217
13.3.	Киркендаль эффектісі.....	219
14.	Гетерогендік реакциялардың кинетикасы.....	221
	ӨЗІН-ӨЗІ ТЕКСЕРУ СҰРАҚТАРЫ.....	228
	ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	232

Оқулық басылым

Хұсайын Сара Хұсайынқызы

Физикалық химия

Оқу құралы

РБ бастығы	З.А. Ғұбайдулина
Редакторы	А.И. Бейсебаева
Компьютерде беттеген	Л.П. Өмірбекова

Басуға 26.12.2011 ж. қол қойылды
Пішімі 60x84 1/16. №1 баспаханалық қағаз.
Көлемі 14,8 есепті баспа табақ. Шартты баспа табақ 13,7.
Таралымы 100 дана. Тапсырыс №
Бағасы келісімді.

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық
университетінің басылымы,
Ақпараттық баспа орталығы.
Алматы қ-сы, Ладыгин к-сі, 32

ISBN 978-601-228-380-8

