ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық университеті

С. Х. Хұсайын

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым
министрлігі оқулық ретінде ұсынған

Алматы 2014

ЖОК 544 (075.8)
ББК 24. 5 я 73
Х 95

Х 95 Хұсайын С. Х. «Физикалық химия». Оқулық. – Алматы: ҚазҰТУ, 2014. – 404 б.
Кесте-5. Сурет – 62. Библиогр. тізімі – 19 атау.
ISBN 978-601-228-643-4

Оқулықта физикалық химияның негізі – термодинамиканың заңдары мен қатынастары, химиялық, фазалық және адсорбциялық тепе-теңдік ілімдері, ерітінді теориялары, гомогенді және гетерогенді процестердің химиялық кинетикасы, электролит ерітінділерінің қасиеттері, электрхимиялық тізбектер және олардың электрқозғаушы күші туралы түсініктер қамтылған.

Оқулық Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің металлургия, химия және химиялық технология, материалтану және жаңа материалдар технологиясы мамандықтарының студенттеріне арналып, физикалық химия курсының бағдарламасы бойынша жазылды. Кітапты физикалық химияны қазақ тілінде оқитын басқа да техникалық мамандықтардың студенттері пайдалана алады.

ЖОК 544 (075.8)
ББК 24. 5 я 73

Пікір жазғандар:

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

Ермаганбетов М. Е. – Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университетінің профессоры, хим., ғыл., докторы;

Жамансариева Қ.Ө. – Қазақ-Британ техникалық университетінің «Химиялық инженерия» кафедрасының профессоры, хим., ғыл., докторы.

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің 2014 жылғы басылым жоспары бойынша басылды.

ISBN 978-601-228-643-4

© Хұсайын С. Х., 2014
© ҚазҰТУ, 2014

Қ.И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық университетінің
80-жылдығына арналады.

АЛҒЫ СӨЗ

Физикалық химия технологиялық салалардың инженерлерін дайындаудағы профессионалдық білімнің іргетасын қалайтын пән болғандықтан, ол оқу процесінде маңызды орын алады. Ұсынылып отырған оқулық студенттердің теориялық дайындығын арттыру талаптарын есепке алумен қатар, физикалық химия курсы бойынша қазақ тіліндегі оқулықтардың қажеттілігінің нәтижесінде жазылды.

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, белгілі бағалы қасиеттері бар материалдар алудың ғылыми негізін беретін физикалық химияның рөлін арттырады. Қазіргі кезде физика-химиялық әдістерді пайдаланып, өнеркәсіптің әртүрлі салалары үшін қажетті пайдалы қасиеттері бар заттарды алу өндірістік мөлшерде жүзеге асырылуда.

Ғылым мен техниканың дамуы табиғатта кездеспейтін арнаулы қасиеттері бар жаңа материалдар мен заттарды алу мәселелерін туындатып отырады. Олар жоғары қысым мен температураға төзімді материалдар, коррозияға қарсы жапқыштар, жартылай және жоғары өткізгіштер, диэлектриктер, мембраналар, т.с.с.

Физикалық химия ғылымы халық шаруашылығының әртүрлі өнеркәсіптері үшін технологиялық процестерді жақсарту, жаңа технологиялық әдістерді іске қосу, өнімдердің шығымын және сапасын арттырумен қоса, қоршаған ортаны қорғауға да зор пайдасын тигізеді. Осы тұрғыдан, химиялық энергияны тікелей электр энергиясына айналдыру (отын элементтер), өндірістік суларды (металлургия, химия т.б. өнеркәсіптерінің)

тазарту, ауа мен су тазалығын сақтау және бақылау, қалдықсыз жұмыс істейтін өндірістерді жүзеге асыру мәселелерінде физикалық химия ғылымының алатын орны ерекше.

Оқулық Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің металлургия, химия және химиялық технология, материалтану және жаңа материалдар технологиясы мамандықтары үшін физикалық химия курсының бағдарламасына сәйкес автордың бірнеше жылдар бойы оқыған дәрістерінің негізінде жазылды. Оқулықты физикалық химияны оқитын басқа мамандықтардың студенттері, мысалы, мұнай және газ технологиясы, полиграфия, геология және т.б. пайдалана алатыны күмәнсіз. Қазіргі замандағы физикалық химия бүкіл химияның және химиялық технологияның негізі болып саналады.

Оқулықты жазғандағы мақсат – физикалық химияны бастап оқитын студенттерге қажет көлемдегі материалды түсінікті түрде ұсыну. Кітапта физикалық химияның дәстүрлі тараулары – химиялық термодинамика, химиялық және фазалық тепе-теңдік, ерітінділер туралы ілім, электрхимия, химиялық кинетика және адсорбция мәселелері қарастырылған.

Студенттің теориялық материалды игеру дәрежесін өздігінен тексеруі үшін, әр тараудың соңында бағдарламаның маңызды мәселелеріне көңіл аударатын сұрақтар және теорияны практика жүзінде қолдануға жаттықтыратын есептер келтірілген.

Сонымен катар, оқулықта халықаралық өлшем бірлігінің системасы (СИ) мен атаулары біркелкі қатаң сақталынған.

Физикалық химияда жиі қолданылатын, физикалық химияны меңгеру үшін аса маңызды математикалық әдістер мен теңдеулер, есептерді термодинамикалық әдістерді қолданып шешуге қажет анықтамалық шамалардың кестесі кітаптың соңында қосымша түрде берілген.

Оқырманға ұсынылып отырған бұл оқулықтың жазылуына басты себепкер болған және құнды пікір-кеңестерін берген ғылыми ұстазы, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, профессор Е. М. Шайқұтдіновке автор ерекше алғыс сезімін білдіреді.

Қолжазбаны мұқият оқып шығып, ескертулері мен пікірлері кітап мазмұнының жақсаруына әсерін тигізгені үшін әл-Фараби

атындағы Қазақ ұлттық университетінің профессоры Г. Х. Шәбіковаға және пікір жазғандарға автор шын жүректен риза.

Кітаптың жазылу барысында суреттерді компьютерлік әрлеудегі және оқулықтың соңында келтірілген қосымшаларды дайындаудағы немересі Ержанқызы Нәркестің ыждағатты еңбегін ерекше атайды.

Кітапты баспаға дайындау кезінде белсенді көмек көрсеткен қолданбалы химия кафедрасының жоғары категориялы инженері Меруерт Аутановаға және осы оқулықтың баспадан шығуына ынталылық танытқан әріптестеріне автор шексіз алғысын айтады.

Оқулықтың мазмұны бойынша оқырмандардың тілектері мен ескертулерін автор ізгі ниетпен қабылдайды.

С.Х. Хусайын

МАҢЫЗДЫ КОНСТАНТАЛАР КЕСТЕСІ

Қалыпты жағдайдағы 1 моль идеал газдың көлемі (0^0C, 1 атм) - $V_m = RT_0/P_0$	$22{,}41 \cdot 10^{-3}$ м^3·моль$^{-1}$ 22,41 л·моль$^{-1}$
1 атм. қысымда мұздың балқу нүктесі (0^0C)	273,15 К
Судың үштік нүктесі	T=273,16 К P=610,48 Па
Электрон заряды e= F/N_A	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Универсал газ тұрақтысы - $R = P_0V_0/T_0$	8,314 Дж/(К·моль)
1 термохимиялық калория	4,184 Дж
1 мм. сын.бағ.	133,3 Па
1 атм	$1{,}01325 \cdot 10^5$Па (Н/м^2)=760 мм. сын.бағ.
Фарадей тұрақтысы -F	$9{,}6484 \cdot 10^4$ Кл/моль
Планк тұрақтысы - h	$6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Авогадро саны - N_A	$6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Больцман тұрақтысы k=R/N_A	$1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Жарық жылдамдығы	$3 \cdot 10^8$ м/с
Натурал (ln) логарифмнен ондық логарифмге (lg_{10}) көшу факторы	2,303
1эВ	96,485 кДж /моль
1л =1дм^3 = 1000см^3 = 10^{-3} м^3	
$1A^0 = 10^{-8}$см =10^{-10} м	
Атом бірлік массасы – 1 а.б.м.	$1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг
Ауырлық күшінің үдеуі - g	9,8 м·с^2

БЕЛГІЛЕУЛЕР

A – механикалық жұмыс (газдың тұрақты қысымда ұлғаю жұмысы)

A^0 - ангстрем

D – диффузия коэффициенті

C – а) концентрация

б) жылусыйымдылық

E_a – активтену энергиясы

E – а) электрқозғаушы күш

б) эбулиоскопиялық константа

F – а) изохорлық потенциал (Гельмгольц энергиясы)

б) Фарадей саны

G – изобарлық потенциал (Гиббс энергиясы)

H – энтальпия

I – а) иондық күш

б) ток күші

K – а) Кельвин шкаласы

б) криоскопиялық константа

в) фазалар ережесіндегі компоненттер саны

M- молекулалық масса

N- молекулалар саны

N_A – Авогадро саны

P – жалпы қысым

R – а) универсал газ тұрақтысы

б)-өткізгіштің кедергісі

S- а) -энтропия

б)- бет ауданы

T- абсолюттік температура

k – а) Больцман тұрақтысы

k – б) жылдамдық константасы

m - масса

p- парциал қысым

P- жалпы қысым

pH- сутектік көрсеткіш (сутек иондарының активтілік өлшемі)

q – жұтылған жылу мөлшері

t – Цельсий шкаласындағы температура (^{0} C)

ω – массалық үлес

z – а) электр зарядының саны,

б) - максималь адсорбциялық орындар саны

α – диссоциациялану дәрежесі

β – масса тасымалдану коэффициенті

γ – а) активтілік коэффициенті

б) температуралық коэффициент

σ – беттік керілу

Δ – толық өзгеріс

δ – өте аз өзгеріс

ε – диэлектрлік тұрақты

$\varkappa$ – (каппа) меншікті электрөткізгіштік

λ – а) толқын ұзындығы

$T_{кр}$ – кризистік температура	б) эквиваленттік электрөткізгіштік
t_+, t_--иондардың электр мөлшерін тасымалдау саны	μ – а) дипольдік момент б) химиялық потенциал в) микрон
t – уақыт	ν – иондар саны
U – ішкі энергия	η – пайдалы әсер коэффициенті
V– көлем	Ф - фазалар саны
X – мольдік үлес	W – термодинамикалық ықтималдық
Z – бөлшектердің соқтығысу саны	K – тепе-теңдік константасы
a – активтілік	в – молялдық концентрация
C – фазалар ережесіндегі еркіндік дәреже саны	π – осмос қысымы
e – электрон заряды	θ – адсорбциялық беттегі бос емес орындар үлесі
f - а) функция б) фугитивтілік (ұшқыштық) Г- адсорбция шамасы	ρ – тығыздық
h – Планк тұрақтысы	Ф– электродтық потенциал
r – радиус	∑ – қосу таңбасы
υ – реакция жылдамдығы	i – изотондық коэффициент
$K_Д$ – диссоциациялану константасы	U_i–i ионының абсолюттік қозғалғыштығы
τ – жартылай ыдырау периоды	q_i – i ионының тасымалдайтын электр мөлшері

Термодинамикалық функциялардың жоғарғы ^{0} индексі, мысалы S^0, заттың стандартты жағдайда тұрғанын көрсетеді. Термодинамикалық функциялардың алдында тұрған Δ белгісі, мысалы ΔS^0, процесс аяқталғаннан кейін функцияның толық өзгерісін, яғни соңғы және бастапқы мәндерінің айырымын көрсетеді.

Екі жаққа бағытталған сызықша белгісі ↔ термодинамикалық процестің (физикалық және химиялық) қайтымдылығын, яғни тура және кері бағытта жүруге қабілеттілігін көрсетеді.

КІРІСПЕ

Ф и з и к а л ы қ х и м и я – химиялық және физикалық процестердің өзара байланысын зерттейтін химия ғылымының маңызды бөлігі.

Кез келген химиялық реакцияның жүруі әртүрлі физикалық процестермен – жылу бөліп шығарумен және сіңірумен, жарықпен, электрлік құбылыстармен және т.б. байланысты. Сондықтан химиялық реакцияны физика-химиялық процесс деп қарастыруға болады. Физикалық химия барлық химиялық өзгерістердің теориялық негізін қамтиды, физикалық параметрлердің химиялық процестерге және химиялық құрамының физикалық қасиеттерге әсерін қарастырады.

Химиялық реакцияның жүру жағдайларын анықтау химиялық процесті басқару мүмкіндігін береді, яғни техника үшін маңызды реакцияларды қажетті бағытта және өнеркәсіп масштабы үшін ең тиімді жағдайларда тез және толығымен меңгеруді қамтамасыз етеді.

Физика-химиялық зерттеулер халық шаруашылығының барлық салаларында – мұнай химиясы, металлургия, жаңа материалдар алу технологиясы, медицина, биология, тамақ өнеркәсібі және т.б. аса маңызды рөл атқарады.

Физикалық химияның негізгі қарастыратын мәселелері: не себептен физика-химиялық процесс жүреді; берілген жағдайларда қандай бағытта жүреді және қажетті бағытта жүргізу үшін реакция жағдайын қалай өзгерту қажет; процесс бастапқы реагенттер мен өнімдердің қандай қатынастарына дейін жүре алады; физика-химиялық процесте алынатын заттың құрылысы мен қасиеттері қандай.

Физикалық химияның негізгі қолданбалы мәселелеріне түрлі өндірістік процестердің технологиясын негіздеу, олардың жүруін бақылау және оптималдық күйге жеткізу жатады. Физикалық химияның қарастыратын кейбір негізгі мәселелерін атауға болады: *химиялық тепе-теңдік мәселесі* – оның негізінде

химиялық реакцияның мүмкін болатын максималь шығымын физикалық параметрлердің функциясы ретінде есептеу; *химиялық реакция жылдамдығының мәселесі* – химиялық өзгерістердің жылдамдығымен байланысты процесті интенсификациялау (қарқындату) қажеттігі; *зат қасиетінің оның құрылысы және құрамымен байланысты мәселесі* – беріктілігін анықтау және оны қажетті деңгейге жеткізу және т.б.

Физикалық химияның теориялық және тәжірибелік әдістері химия мен физиканың заңдары негізінде үздіксіз даму үстінде. Өзінің теориялық әдістерінде реал материалдық системалардың қасиеттерін сипаттау үшін физикалық химия әртүрлі теориялық модельдерді пайдаланады. Теориялық модельдерге, мысалы, идеал газ, идеал және шексіз сұйытылған ерітінділер, оқшауланған система түсініктері және т.б. жатады.

Теориялық және тәжірибелік физикалық химия математикалық әдістерді кеңінен қолданады. Осыған байланысты, физикалық химияны меңгеру үшін оның математикалық әдістерін түсініп, практикада қолдана білу өте маңызды.

1-ТАРАУ

1. НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕР. ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Заттардың агрегаттық күйі

Бөлшектерінің арақашықтығына, олардың өзара әрекеттесу сипатына және қозғалыс түріне байланысты заттар қатты, сұйық және газ түрінде бола алады. Заттың бұл күйлерін *агрегаттық күйлер* деп атайды.

Бөлшектердің орташа потенциалдық және орташа кинетикалық энергияларының қатынасын өзгертетін негізгі фактор температура болғандықтан, ол тұрақты қысымда заттың қандай агрегаттық күйде болатынын анықтайды.

Өте төмен температураларда барлық заттар қатты күйде болады, бұл жағдайда бөлшектердің арақашықтығы олардың өлшеміне (размеріне) тең, сол себепті қозғалыстары шектеулі және орташа кинетикалық энергиялары орташа потенциалдық энергияларынан төмен.

Температура жоғарылағанда агрегаттық күй де өзгереді; қатты заттар балқу нәтижесінде сұйық күйге көшеді. Орташа кинетикалық энергия орташа потенциалдық энергиямен теңесе бастайды және әртүрлі бөлшектердің араларындағы қашықтық әртүрлі болуы мүмкін.

Сұйық заттың температурасының жоғарылауы оның буланауына және газ күйге көшуіне әкеледі. Газдың бөлшектерінің орташа кинетикалық энергиясы олардың орташа потенциалдық энергиясымен салыстырғанда айтарлықтай жоғарылайды. Бөлшектерінің арақашықтығы олардың өлшемдерінен анағұрлым үлкен, ал бөлшектердің өзара әрекеттесу күштері мүлдем аз, соның нәтижесінде газдар үлкен көлем алуға бейім болады.

1.2. Заттың газ күйі. Идеал газдар

Газ күйіндегі заттардың бөлшектері сұйық және қатты күйлермен салыстырғанда бір-бірінен өте үлкен қашықтықта орналасады. Газ күйін сипаттайтын тәжірибелік мәліметтерді

оңай алуға болады, бірақ оны дәл сипаттау үшін белгілі бір болжамдар негізінде модельдер (үлгі) қабылдау қажеттігі туындайды. Мұндай модель ретінде идеал газ алынады. Табиғатта идеал газ кездеспейді, бірақ үлгі ретінде бұл түсінік маңызды фундаменталдық теңдеулер алуға және сол теңдеулердің көмегімен белгілі түзетулер кіргізу арқылы реал системаларды сипаттауға мүмкіндік береді.

Химиялық термодинамикада қысым мен температураға тәуелді газдың моделі – *идеал газ* түсінігі кеңінен қолданылады.

Идеал газдардың кинетикалық теориясының негізгі болжамдары.

Идеал газ қасиеттерін алдын ала болжап анықтау қарапайым модельге (үлгіге) негізделген. Қарапайым модель мынадай болжамдарға сүйенеді:

1) газдың берілген көлемінде молекулалардың немесе атомдардың саны өте көп болады, бөлшектердің арақашықтықтары олардың мөлшерімен салыстырғанда өте үлкен;

2) молекулалар үздіксіз қозғалыс күйінде болады;

3) газ молекулаларының белгілі массасы болады, бірақ олардың көлемдері есепке алынбайды.

4) молекулалардың пішіні сфералық түрде және бір-бірімен тек соқтығысқан кезде ғана әрекеттеседі. Молекулалардың өзара және ыдыс қабырғаларымен соқтығысулары идеал серпімді түрде жүреді, яғни соқтығысу энергиясының ешқандай бөлігі молекуланың ішкі энергиясына (молекула бөлшектерінің қозғалыс энергиясына, мысалы, жылуға) айналмайды.

1.2.1. Идеал газ заңдары

Идеал газ төменде келтірілген заңдарға бағынады, сондықтан оларды *идеал газ заңдары* деп атайды.

Бойль-Мариотт заңы

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

Бойль-Мариотт заңы бойынша: *тұрақты температурада (T=const) берілген газ массасының көлемі оның қысымына кері пропорционал болады* (1.1-сурет):

$$V_1/V_2 = P_2/P_1 \ ,$$

Осыдан

$$P_1V_1=P_2V_2=\text{const} \ , \qquad (1.1)$$

мұндағы V_1 , V_2 – газ массасының P_1, P_2 – қысымдағы көлемдері.

Жалпы жағдайда:

$$PV= \text{ const}$$

Бұл заңды ағылшын физигі және химигі Р. Бойль (1662 ж.) және француз физигі Э. Мариотт (1676 ж.) ашқан.

Шарль-Гей-Люссак заңы. Француз ғалымы Шарль ашқан (1787 ж.) заң бойынша: *P=const жағдайында температура артқанда газдың көлемінің ұлғаюы сызықты сипатта өзгереді* (1.2-сурет).

Экстраполяцияланған түзу температураның өсін – $273{,}15^0$ С мәнінде қияды. Барлық басқа газдар үшін де осы заңдылық сақталады.

Сонда – $273{,}15^0$ С температурада барлық газдың көлемі V=0 сияқты болып көрінеді. Шындығында, газды суытқанда бұл температураға жетпей тұрған кезде-ақ газ сұйылады немесе қатады.

Температура және термодинамиканың нөлдік заңы

Температура (Т) -жылу өткізетін бет арқылы берілетін энергия ағынының бағытын көрсететін қасиет.

Температурасы әртүрлі екі дене жанасқанда күй өзгерісі болатын шекараны *диатермиялық* (*диа*-грекше *арқылы* дегенді білдіреді) *шекара* деп атайды. Температура - бір-бірінен диатермиялық шекара арқылы бөлінген екі объектінің «термиялық тепе-теңдікте» болатынын не болмайтынын көрсететін қасиет. Диатермиялық шекара арқылы бөлінген екі А және В денелері жанасқан кезде олардың физикалық күйлерінде ешқандай өзгеріс болмаса, денелер арасында термиялық тепе-теңдік орнады деп есептеледі. А заты (мысалы, темір кесегі) В затымен (мысалы, мыс кесегі) термиялық тепе-теңдікте, ал В заты өз кезегінде С затымен (мысалы, стакан су) тепе-теңдікте болсын дейік. Ол кезде А және С заттары да жанасқан кезде тепе-теңдікте болатыны тәжірибе жүзінде дәлелденген. Бұл құбылысты **термодинамиканың нөлдік заңы** деп атайды:

Егер А заты В затымен, ал В заты өз кезегінде С затымен термиялық тепе-теңдікте болса, онда А заты С затымен де термиялық тепе-теңдікте болады.

Шындығында, температура туралы ұғымды термодинамиканың нөлдік заңы енгізген және температураны өлшейтін аспап-**термометрді** пайдалануды негіздеген. Термометрия алғаш пайда болған кезінде (қазір де лабораториялық зерттеулерде) температураны сұйықтық бағанасы биіктігімен өлшеген, ал сұйықтық еріген мұзбен және қайнаған сумен жанасқандағы бағана айырмасының 100-ге қатынасын «градус»» деп атаған; бұл кезде төменгі нүктені нөлдік мәні деп есептеді. Осылайша Цельсий температурасының шкаласы пайда болды және Цельсий градусы (^{0}C) деп белгіленді. Қыздырған кезде әртүрлі сұйықтықтар әртүрлі дәрежеде ұлғаятындықтан, әртүрлі материалдан дайындалған термометрлер 0-ден 100^{0}C аралығындағы температураларда сұйықтық бағанасының әртүрлі биіктігін көрсетеді. Термометрдегі сұйықтықтың табиғатына тәуелді болмайтын температураның абсолюттік шкаласын 1848 жылы ағылшын ғалымы В. Томсон (Кельвин) ұсынды.

Жоғарыда көрсетілген -273,15^0 С температураны температуралық шкаланың нөлі ретінде қабылдап, оны *абсолюттік температура* шкаласы немесе *Кельвин шкаласы* деп атайды. Температураның абсолюттік шкаласын 1848 жылы ағылшын ғалымы В. Томсон (Кельвин) ұсынды.

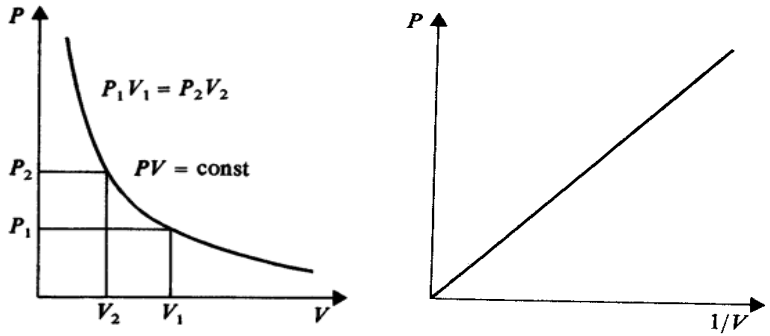
Температураны Кельвин шкаласы бойынша табу үшін Цельсий шкаласы бойынша алынған температураға 273,15^0 С мәнін қосады:

$$\text{Температура, К} = \text{Температура, } ^0\text{C} + 273{,}15$$
$$273{,}15\ \text{К} = 0^0\ \text{C}$$

Шарль заңын Гей-Люссак (1802 ж.) толықтырды: Егер 1.2-суреттегі түзу Кельвин шкаласы бойынша нөлге ұмтылса, онда бұл түзудің теңдеуі мынадай түрде болады:

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

мұндағы Т – абсолюттік температура, k – тұрақты шама.

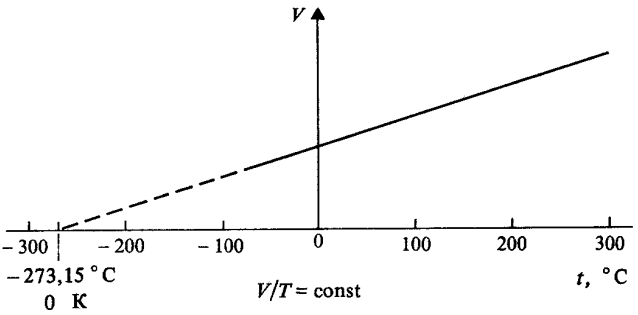


а) ә)

1.1-сурет. Бойль заңының P- V (а), P – 1/V (ә) –координаталардағы графиктік түрі

Шарль - Гей-Люссак заңының тұжырымдамасы: *тұрақты қысымда (P=const) газдың берілген массасының көлемі абсолюттік температураға тура пропорционал* (1.2-теңдеу).

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots \frac{V_n}{T_n} = const \qquad (1.2)$$



1.2-сурет. Шарль заңының графиктік түрі

Іс жүзінде газдар Шарль заңына барлық температураларда бағына бермейді. Бойль мен Шарль заңына бағынатын газдарды *идеал газ* деп атайды. Қысым азайғанда және молекулалар арасындағы тартылыс күштері байқалмайтындай бір-бірінен қашық орналасқанда газдар идеал күйге жетеді.

***Авогадро заңы*:** *газдардың бірдей көлемінде, бірдей жағдайда молекулалар да бірдей (тең) болады.*

Бұл заңды итальян ғалымы Авогадро 1811 жылы тұжырымдады. Авогадро заңынан туындайтын салдар: *қалыпты жағдайда* (Р=1атм =760 мм.сын.бағ.=101,325 кПа; t=0°C =273,15 К) *кез келген газдың немесе бу күйіндегі заттың 1 молі* V_o*=22,4 л =22,4·10* $^{-3}$ *м*^{3} *көлем алады.* Бұл көлемді – молярлық көлем деп, V_m – деп белгілейді, өлшемі – л/моль, см^3/моль: V_m*=22,4 л/моль.*

Идеал газдың 1 молінде газдың бөлшектері (атомдары, молекулалары)

N_A =6,02·10^{23} болады. N_A - санын *Авогадро саны* деп атайды.

Дальтон заңы. Идеал газдар Дальтон заңына да бағынады.

1801 жылы ағылшын ғалымы Дж. Дальтон ашқан заң*: егер газ қоспасы бір-бірімен әрекеттеспейтін газдардан тұратын болса, онда қоспадағы әр компонент газ қоспасының барлық көлемін алуға ұмтылады.*

Дальтон заңынан туындайтын салдар: идеал газдардың қоспасының жалпы қысымы Р қоспадағы барлық газдардың парциал қысымдарының қосындысына тең:

$$P=\sum p_i \ , \qquad (1.3)$$

мұндағы p_i – газ қоспасындағы кез келген *і* – газының парциал қысымы.

Басқаша айтқанда, қоспадағы әр газдың жалпы газ қоспасына үлесін *парциалдық қысым* деп атайды.

1.2.2. Идеал газдың күй теңдеуі

Бойль-Мариотт (PV=const), Шарль-Гей-Люссак (V/T=const) заңдарынан шығатын қорытынды бойынша, идеал газдың күйі үш параметрмен – P,V,T анықталатыны белгілі болды. Бұл айнымалылардың екеуі ғана тәуелсіз және олар белгілі болса, үшіншісі оңай есептеледі. Үш параметрді біріктіргенде (PV/T)= const болатыны айқындалады. Бұл қатынасты әдетте мынадай түрде жазады:

$$P_1V_1/T_1= P_2V_2/T_2 \qquad (1.4)$$

(1.4)–теңдеу идеал газдың күй теңдеуі деп аталады. Реал газдар барлық температуралар мен қысымдарда бұл теңдеуге бағынбайды. Күй теңдеуі қысым мен температура өзгергенде газдың 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 оңай табуға болады. Әдетте газдардың көлемін 0^0 С және 1 атм тең стандартты 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:

$$1\ Па = 1\ Н \cdot м^{-2}$$

$$1\ атм = 101325\ н/м^2 = 101325\ Па = 760\ мм.сын.бағ.$$

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

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

Күй теңдеуінде температура тек қана Кельвин шкаласында болуы қажет. Қалыпты жағдайдағы газдардың күйін P_0, V_0, T_0 деп белгілеп, (1.5) теңдеу аламыз:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \qquad (1.5)$$

Бұл теңдеу көмегімен кез келген газдың көлемін қалыпты жағдайға келтіруге болады. Мұнда тұрақты шамалардың 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; 1 моль идеалдық газ үшін СИ жүйесінде:

$R = P_0V_0/T_0 = 22{,}4 \cdot 10^{-3} м^3 \cdot 101325\ Па / 273\ К$;
$R = 8{,}314\ Дж/моль \cdot К$.

Енді (1.5) – теңдеуді n – моль газ мөлшері үшін жазайық:

$$P_1V_1=n\cdot RT_1,$$

жалпы түрде:

$$PV=n\cdot RT \qquad (1.6)$$

мұнда $n = \frac{m}{M}$, бұдан шығатын *идеал газдың күй теңдеуі*:

$$PV = \frac{m}{M} RT \qquad (1.7)$$

(1.6) және (1.7) –теңдеулер *Менделеев- Клапейрон теңдеуі* деп те аталады. Бұл теңдеудің көмегімен белгісіз заттың массасын (m), молярлық массасын (M), жүйедегі P – қысымды, V – көлемі мен T - температураны есептеуге болады.

1.2.3. Реал газдар

Реал газдар идеал газдардан өзгеше қасиет көрсетеді, олардың қасиеттері құрамымен, молекулаларының құрылымымен (структурасымен) және молекулааралық әрекеттесулермен анықталады. Температура жоғарылаған сайын және қысым аз жағдайларда реал газ идеал күйге жақындайды. Әдетте, *қысым 10 атм (1013,25кПа) артық болмаса*, қалыпты және жоғары температураларда реал газдарды идеал деп санайды.

1873 жылы голландия ғалымы И. Д. Ван-дер-Ваальс *реал газдардың күй теңдеуін* ұсынды:

$$(P + a/V^2)(V- b) = RT \qquad (1.8)$$

мұндағы P – газдың қысымы, V – көлемі, *a және b* – берілген газ үшін тұрақтылар. Бұл теңдеу бір моль газ молекулаларының жеке көлемдерінің қосындысын V_0 және олардың арасындағы тартылыс күшті есепке алады. (1.8)-теңдеудегі *b* константасы жуықтап алғанда $b = 4V_0$, және ол молекулалардың көлемі кішіреюі есебінен газ көлемінің азаюын көрсетеді; a/V^2

молекулалардың өзара тартылысы нәтижесінде газ қысымының артуын көрсетеді.

Ван-дер-Ваальс теңдеуі ұсынылғаннан кейін, химиялық байланыс энергиясынан азырақ болатын химиялық емес молекулааралық әрекеттесулерді *ван-дер-ваальс әрекеттесулері* деп, ал олардың арасындағы тартылыс күштерін *ван-дер-ваальс күштері деп* атай бастады.

1.2.4. Молекулааралық әрекеттесулер

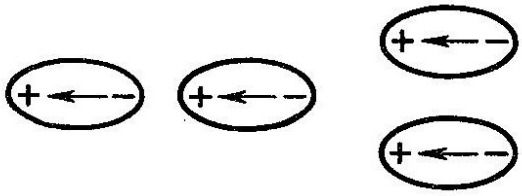
Реал газ молекулаларының сипаттамасын қарастыру нәтижесінде, табиғаты жағынан химиялық емес әрекеттесулердің, яғни атомаралық немесе молекулааралық әрекеттесулердің орын алатыны белгілі болды. Реал газдар төменгі температурада және жоғары қысымда *ван-дер-ваальс әрекеттесулері* деп аталатын молекулааралық әрекеттесулер нәтижесінде сұйыққа айналады.

Квантты-механикалық есептеулер көрсеткеніндей, молекулалар арасында электрстатикалық және донорлы-акцепторлық әрекеттесулер орын алуы мүмкін.

Молекулалардың электрстатикалық әрекеттесулері. Бұл әрекеттесулерді *ориентациялық, индукциялық және дисперсиондық* деп бөледі.

Электрстатикалық әрекеттесулердің ішінде полярлы молекулалардың ориентациялық деп аталатын әрекеттесулері ең маңызды болып саналады.

О р и е н т а ц и я л ы қ (диполь-дипольдық) әрекеттесулер (Кьезома эффектісі) полярлы молекулалардың арасында болады. Дипольдық моменттері бірдей екі полярлы молекуланың әрекеттесуін қарастырайық. Молекулалар өзара жақындасқан кезде олар бір-біріне системаның энергиясы минималь болатын жағдайда бағытталады (1.2.4-сурет). Молекулалар диполь-дарының бағытталуының тұрақты екі жағдайы болуы мүмкін: диполдары бірінің артынан бірі (1.2.4 *а*-сурет) және бірінің үстінен бірі орналасуы (1.2.4 *ә*-сурет).



а *ә*

1.2.4-сурет. Ориентациялық әрекеттесу

Газдар мен сұйықтықтарда жылулық ретсіз қозғалыстарының әсерінен молекулалардың ориентациясы бұзылады, 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.

И н д у к ц и я л ы қ әрекеттесулер (Дебай эффектісі) молекулалардың индуцирленген дипольдарының әсерінен іске асады. Тұрақты диполі бар полярлы молекула полярлы емес молекуламен әрекеттескен кезде 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.

Полярлы молекуланың дипольдық моменті мен полярлы емес молекуланың полярленуі жоғары болған сайын индукциялық әрекеттесу энергиясының шамасы да көп болады. Мысалы, полярлы заттарды полярлы емес сұйықтықтарда еріткенде индукциялық әрекеттесулер орын алады.

Д и с п е р с и о н д ы қ әрекеттесу (Лондон эффектісі). Дипольдық моменті де және ешқандай электрлік моменті де болмайтын молекулалар кездеседі, мысалы, біратомды инертті газдардың молекулалары. Алайда, бұл газдар да суытқанда сұйықтыққа айналады және (гелийден басқалары) қатады. Бұл

кезде олардың молекулаларының арасында әсер ететін күштерді дисперсиондық деп атайды. Дисперсиондық әрекеттесу молекулалар жақындасқан кезде лезде пайда болатын микродипольдарының әсерінен іске асады. Мұндай әрекеттесулер кез келген типті молекулалар үшін кездесетін универсал сипаттағы әрекеттесуге жатады.

Молекулалар жақындасқан кезде микродипольдардың ориентациясы (бағытталуы) молекулалардың бәрінде өзара тәуелді синхрондық сипатта болса, молекулалар бір-біріне тартылады, егер микродипольдардың пайда болуы немесе жойылуы әрекеттесуші молекулалар үшін синхрондық болмаса, олар тебіліседі.

Газдардың конденсациясы, адсорбциясы, т.б. процестерде дисперсиондық күштер үлкен рөл атқарады.

Қарастырылған молекулааралық күштердің әрқайсысының салыстырмалы үлесі негізінен әрекеттесуші молекулалардың екі қасиетіне – полярлығына және полярленуіне (деформациялануы) байланысты: полярлығы жоғары болған сайын ориентациялық күштер маңызды рөл атқарады; полярленуі жоғары болса, дисперсиондық күштердің рөлі өседі. Индукциялық күштер екі факторға да тәуелді.

Молекулалардың атомдары арасында электрон алмаспай өзара әрекеттесу күштерін *ван- дер - ваальс күштері* (Ван-дер-ваальс, 1873 ж.) деп атайды.

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

Жаттығулар

1. Идеал газ деп қандай газ моделін айтады?
2. Идеал газдар қандай заңдарға бағынады?

3. Идеал газдың күй теңдеуін қорытып шығарыңыз.

4. Авогадро санының мәні неде?

5. Реал газдың күй теңдеуіндегі *a және b* тұрақтылары нені сипаттайды?

6. Ван-дер-ваальс күштері деген не?

1.3. Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктері

Термодинамика ғылым ретінде XIX ғасырдың бірінші жартысының соңында пайда болды. Ол кезеңде термодинамиканың мақсаты – жылулық пен жұмыс арасындағы байланысты орнату және бу машинасының теориясын жасау болып табылды. Содан кейін термодинамиканың мақсаттары айтарлықтай кеңейеді және XIX ғасырдың екінші жартысында оның негізгі заңдары ғылымның әртүрлі салаларында, оның ішінде химияда қолданыла бастады.

Термодинамика – жылудың, жұмыстың және әртүрлі энергиялардың бір-біріне айналуын зерттейтін ғылым (therme-жылу, dinamis – күш; термодинамика терминін кіргізген В. Томсон).

Термодинамика жеке микробөлшектердің (атомдар, иондар, молекулалар) қозғалыстарын қарастырмайды, сол өте көп микробөлшектерден тұратын макрообъектінің физикалық қасиеттерін және процестің температураға, қысымға, электр немесе магнит өрісіне және т.б. параметрлерге жалпы тәуелділігін қарастырады.

Термодинамика негізгі үш заңға негізделеді: бірінші, екінші және үшінші. Химия ғылымының көптеген басқа заңдылықтары мен қағидаларын осы үш заңның негізінде логикалық жолмен қорытындылауға болады. Кейінірек термодинамиканың нөлдік заңы ашылды, ол заң химияда сирек қолданылады. Термодинамиканың заңдары адамзат тәжірибелерінің нәтижесінде ашылып, кейіннен тұжырымдалды.

Термодинамиканың бірінші заңы энергияның сақталу заңымен тікелей байланысты. Ол әртүрлі процестердің, оның ішінде химиялық реакциялардың жылулық балансын есептеуге мүмкіндік береді.

Термодинамиканың екінші заңы – өздігінен жүретін процестердің жүру мүмкіндігі туралы заң. Термодинамиканың екінші заңы негізінде процестің қандай жағдайларда жүруі мүмкін бола алатынын және оның қай бағытта жүретіндігін болжауға болады. Әртүрлі процестердің жүру мүмкіндігі туралы мәселе тек теорияда ғана емес, практикада да үлкен маңызға ие.

Егер химиялық және физика-химиялық процестерді термодинамиканың бірінші заңы тұрғысынан зерттегенде ішкі энергия ұғымы кеңінен қолданылса, оларды термодинамиканың екінші заңы негізінде зерттегенде жаңа функция – энтропияны енгізу қажеттілігі туындады.

Термодинамиканың үшінші заңы – XX ғасырдың басында ғана тұжырымдалған энтропияның абсолютті шамасы туралы заң. Термодинамиканың үшінші заңы химиялық реакцияның тепе-теңдік константасын есептеуге мүмкіндік береді. Олай болса, реакция өнімінің мүмкін болатын максималь шығымын да ешқандай температурада тәжірибе жүзінде анықтамай табуға болады.

Термодинамикада зерттеу объектілері ретінде тек макроскопиялық жүйелер, яғни бөлшектердің өте үлкен жиынтығынан тұратын жүйелер алынады. Кез келген процестің термодинамикалық зерттеулері кезінде заттың молекулалық құрылысы, молекулалар арасындағы әрекеттесу күштерінің сипаты, процесс механизмі қарастырылмайды және процесс жылдамдығы туралы да ештеңе айтылмайды.

Жалпы термодинамиканың заңдылықтарын химиялық реакцияларға қолдану қажеттігі физикалық химияның маңызды тарауы – химиялық термодинамиканы туындатты.

Термодинамиканың жоғарыда аталған үш заңы химиялық процестерге және фазалық өзгерістерге қолданылатын бөлімі *химиялық термодинамика* деп аталады. Химиялық термодинамика – термодинамика заңдарын физика-химиялық процестерге қолданылуын зерттейді. Химиялық термодинамика химиялық және физика-химиялық процестердің жүруі кезіндегі жылулық балансты есептеудің неғұрлым рационалды әдістерін дамытады, термодинамикалық мүмкін болатын процестердің жүзеге асатын ең қолайлы жағдайларын анықтайды. Химиялық термодинамика

XX ғасырда ерекше тез дамыды. Оның негізінде халық шаруашылығында маңызы жоғары анорганикалық және органикалық заттар қатарын синтездеу бойынша фундаменталды зерттеулер жүргізілді, жасанды алмас және т.б. бағалы заттар синтезделді.

Қазіргі кезде әртүрлі процестердің теориялық зерттеулерінде де, өндірістік мәселелерін шешуде де химиялық термодинамиканың маңызы зор.

Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктері

Система (жүйе) – қасиеттерін термодинамика әдісімен зерттеу үшін қоршаған ортадан реал түрде немесе ойша бөліп алып қарастыратын зат мөлшері немесе материалдық объект.

Термодинамикалық система – системаны құрап тұрған объектілердің өзара арасында және қоршаған ортаның басқа денелерімен материалдық алмасу (масса алмасу немесе жылу алмасу) жүретін денелердің жиынтығы.

Термодинамикалық система макроскопиялық, яғни ол өте көп бөлшектерден тұрады және белгілі бір энергиямен бағытсыз жылулық қозғалыста болады. Идеал газ қарапайым термодинамикалық система болып саналады және оны әртүрлі термодинамикалық теңдеулерді қорытындылайтын модель ретінде пайдаланады.

Термодинамикалық системаны өзін қоршаған ортаға байланысты *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 - қоршаған ортамен затпен алмаспайды, бірақ энергиямен алмаса алады және көлемі тұрақсыз болуы мүмкін. Мысал ретінде аузы дәнекерлеп жабылған, ішінде заты бар ампуланы алуға болады. Оны ыстық және салқын суға кезек батырса, ампуланың ішіндегі зат (массасы тұрақты) энергия ала алады және бере алады.

Жоғарыда келтірілген шектеулер болмайтын системаларды *ашық система* деп атайды (мысалы, тірі организмдер және т.б.), яғни ашық системалар қоршаған ортамен затпен де, энергиямен де алмаса алады. Осындай алмасу процесінде ғана система ашық деп саналатынын есте ұстау қажет.

Система *гомогенді* (біртекті) немесе *гетерогенді* (біртекті емес) болып бөлінеді. Гомогенді немесе гетерогенді система түсініктері фаза түсінігімен тығыз байланысты.

Фаза деп системаның басқа бөліктерінен физикалық түрде ажыратылатын, химиялық құрамы және термодинамикалық қасиеттері бірдей системаның біртекті бөлігін немесе біртекті бөліктерінің жиынтығын айтады. Мысалы, газдардың қоспасы немесе ерітінді – бір фазалы, бетінде қалқып жүрген мұз кесектері бар су – екі фазалы система.

Егер система бір фазадан тұратын болса *гомогенді* деп аталады. *Гомогенді система*-қасиеттері барлық бөліктерінде бірдей және ол қасиеттері (пішіні, температурасы, тығыздығы, қысымы, түсі, магниттік, электрлік, гравитациялық өрістері және т.б.) бір нүктеден екінші нүктеге дейін үздіксіз өзгеретін система.

Гетерогенді система – екі немесе одан да көп бөліктерден (фазалардан) тұратын система. Мысалы, NaCl және KCl кристалдарының қоспасы (екі фазаның химиялық құрамы әртүрлі) және т.б.

Термодинамикалық системаның күйі – системаның барлық физикалық және химиялық қасиеттерінің жиынтығы, яғни термодинамикалық параметрлері, химиялық және фазалық құрамы белгілі күйі.

Термодинамикалық системаның тепе-теңдік күйі (термодинамикалық тепе-теңдік) – системаның құрамы мен қасиеттері өте ұзақ уақыт ішінде өзгермейтін күйі (жабық системалар). Тепе-теңдік күйде системаның ішінде бір бағытта жүретін процестер тоқталады, бірақ бірін-бірі теңестіретін (компенсирлейтін) микропроцестер үздіксіз жүріп жатады. Мысалы, қайтымды химиялық реакцияларда тура реакцияның жылдамдығы кері бағыттағы реакция жылдамдығымен теңеседі де, системаның макрокүйі өзгеріссіз қалады. Мұндай күйді *тепе-теңдікте тұрған күй* деп атайды.

Термодинамикалық системаның тепе-теңдіксіз күйі – системада бір бағытта жүретін процестер орын алады. Фазалардың температурасы, қысымы және құрамы біркелкі болмайтын, уақыт бойынша өзгеріп отыратын күйді *тепе-теңдіксіз күй* деп атайды. Сыртқы жағдайлар өзгеріссіз қалатын болса, мұндай күйдегі система қашан болса да өздігінен тепе-теңдік күйге көшеді.

Системаның стационарлы күйі – ашық системада белгілі уақыт аралығында, бір бағыттағы процестер жүруіне қарамастан, системаның күйі өзгеріссіз қалады.

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 бірнеше термодинамикалық параметрлердің саны жеткілікті. Оларды *тәуелсіз параметрлер* деп атайды, қалғандары осы тәуелсіз параметрлердің функциялары деп қарастырылады.

Тәуелсіз термодинамикалық параметрлер ретінде тікелей өлшеуге болатын параметрлерді таңдайды, мысалы: T, P, V, концентрация, т.б.

$$V = f(T,P);\ \ T = f(V,P).$$

Система күйінің теңдеуі және күй функциясы. Тыныштықта тұрған қарапайым системаның күйі үш параметрмен – V, T, P анықталады деп есептейік:

$$f(P, V, T) = 0, \qquad (1.8)$$

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

Күй параметрлерін бір-бірімен байланыстыратын теңдеулерді *күй теңдеулері* деп атайды. Идеал газдың күйі Клапейрон-Менделеев күй теңдеуімен (1.6-теңдеу) сипатталады. 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 өзгерісі өту әдісіне (жолына) тәуелді емес, тек бастапқы және соңғы күйлеріне ғана тәуелді.*

Система қасиетінің өзгерісінің өту әдісіне тәуелсіздігін математикалық түрде былайша айтуға болады: *қасиетінің шексіз аз өзгерісі – толық дифференциал.*

Егер белгілі бір шама екі айнымалылардың функциясы болса, онда дифференциалдық есептеулердің фундаменталдық теңдеуі осы функцияның дифференциалының айнымалылардың дифференциалымен және екі дербес туындыларымен байланысын береді (қосымша 1, 25-формула).

Дербес (жеке) туынды – айнымалылардың біреуінің (басқа айнымалылар тұрақты ұсталғанда) өзгерісі кезінде функция өзгерісінің жылдамдығы. Мысалы, (1.8) – теңдеудің негізінде, идеал газ үшін оның көлемі қысым мен абсолюттік температураның функциясы болатындықтан,

$$V = f(P, T), \tag{1.9}$$

көлемнің толық дифференциалы:

$$dV = df(P,T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \tag{1.10}$$

Көлем шексіз аз шамаға өзгергенде оның толық дифференциалы алынады.

1 күйден 2 күйге өткендегі система қасиетінің толық өзгерісі шексіз аз өзгерістердің қосындысымен анықталады:

$$\Delta V = \int_1^2 dV = \int_1^2 df(P,T) \tag{1.11}$$

Толық дифференциалдың интегралы интегралдау жолына тәуелсіз.

Мәні тек система күйіне байланысты өзгеретін термодинамикалық функцияларды *күй функциялары* деп атайды, және олардың процесс кезінде өзгерісі системаның *бастапқы* және *соңғы күйіне* ғана байланысты. Ол қандай жолдармен өтуіне тәуелді емес, яғни

$$\Delta x = x_2 - x_1,$$

x_1 – белгілі бір параметрдің процесс басталғандағы, x_2 – процестің соңындағы мәндері.

Термодинамикалық процестер

Системада термодинамикалық күй *параметрлерінің біреуі болса да өзгеруімен жүретін кез келген өзгерісті термодинамикалық процесс деп атайды.* Термодинамикалық процесс өздігінен жүретін *және* өздігінен жүрмейтін, қайтымды және қайтымсыз *болуы мүмкін.*

Қайтымды термодинамикалық процесс – тура және кері бағытта жүретін мұндай процесте система бастапқы күйіне өзін қоршаған ортаның күйінде ешқандай өзгеріссіз қайтып келе алады. Қайтымды термодинамикалық процесте тепе-теңдіктің барлық түрлері сақталады: химиялық, электрхимиялық, фазалық және т.б. Олай болмаған жағдайда термодинамикалық процесс қайтымсыз болады.

Термодинамикалық қайтымсыз процесс – системаның күйі өзгеретін процесс аяқталғаннан кейін система бастапқы күйіне қоршаған ортаның күйінде өзгеріссіз қайтып келе алмайды.

Термодинамикалық процестерді *изотермиялық, изобарлық, изохорлық және адиабаттық* деп бөледі.

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

Система жылуды сіңірмей де, бөлмей де жүретін процестерді – *адиабаттық процестер* деп атайды.

Системаның қасиеттері *интенсивті* (қарқынды) және *экстенсивті* деп ажыратылады. *Интенсивті* қасиеттер заттың массасы мен мөлшеріне тәуелді болмайды, мысалы: тығыздық, температура, қысым және т.с.

Экстенсивті қасиеттер заттың массасы мен мөлшеріне тәуелді, мысалы: көлем, ішкі энергия және т.с.

Ішкі энергия. Системадағы жұмыс оның энергиясының өзгерісі нәтижесінде атқарылуы мүмкін.

Заттың ішкі энергиясы U – атомдар мен молекулалардың, сонымен қатар атомдар мен молекулаларды құрайтын элементар (қарапайым) бөлшектердің кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысынан тұратын энергия. Бірақ системаның кеңістіктегі жағдайына байланысты – потенциалдық энергия мен система қозғалысының кинетикалық энергиясы ішкі энергияға қосылмайды. Ішкі энергия системаның толық

энергиясының бір бөлігі. Олай болса, системаның толық энергиясының шамасына бөлшектерінің ішкі энергиясы, тұтас күйіндегі потенциалдық және кинетикалық энергиялары кіреді.

Ішкі энергия заттың физикалық күйіне ғана тәуелді, бірақ ол күйге қандай жолмен немесе әдіспен келгеніне тәуелді емес. Сондықтан температура, қысым, көлем сияқты ішкі энергия да күй функциясы болып саналады және толық дифференциалға dU ие болады, өлшем бірлігі – Дж.

Ішкі энергияның абсолюттік мәнін анықтау мүмкін емес, сондықтан практикалық есептеулер әрқашан оның өзгерісі $\Delta U=U_2-U_1$ бойынша жүргізіледі, мұндағы U_1 және U_2 системаның бастапқы және соңғы күйлеріндегі ішкі энергияның мәндері; Δ – системаның қасиетінің соңғы өзгерісі (мұнда ішкі энергияның соңғы өзгерісі).

Термодинамикалық система жұмыс атқарғанда барлық энергиясын жұмсамай, бір бөлігін жұмсайды, басқа бөлігі системада қалады, себебі кез келген материалдық система энергиясыз болмайды. Олай болса, берілген жағдайда системаның бере алатын энергиясын *бос энергия*, ал системада қалатын энергияны *байланған энергия* деп атайды.

Системаның массасы артқанда оның ішкі энергиясы пропорционалды артатындықтан, ішкі энергия экстенсивті қасиет болып саналады.

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

$$U= f(T, V) \qquad (1.12)$$

Толық дифференциалы мына түрде жазылады:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (1.13)$$

Химиялық байланыстардың үзілуі және түзілуі потенциалдық энергияның өзгеруімен жүреді.

Бір моль идеалдық газдың энергиясы (молекулааралық әрекеттесу күштері жоқ) газдың алатын көлеміне де, қысымына да тәуелді емес.

Бір моль идеалдық газдың энергиясы тек қана температураның функциясы болады:

$$U= f(T) \qquad (1.14)$$

Бұл қорытындыны молекулалар арасындағы әрекеттесулерді есепке алмауға болатын онша жоғары емес қысымдарда реалдық газдарға да қолдануға болады.

Энтальпия. Көптеген процестер P=const жағдайда жүргенде энтальпия түсінігін енгізген қолайлы:

$$H = U + PV \qquad (1.15)$$

$$\Delta H=\Delta U+P\Delta V \qquad (1.16)$$

мұндағы H – энтальпия.

P – тұрақты болғандықтан:

ΔV – реакция нәтижесінде көлемнің өзгерісі.

ΔV>0 болса, яғни көлем ұлғайса: ΔH>ΔU

ΔV<0, яғни көлем кішірейсе: ΔH<ΔU.

ΔV=0, яғни реакция нәтижесінде көлем өзгермесе, ΔH= ΔU.

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

$$P\Delta V=\Delta nRT, \qquad (1.17)$$

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, энтальпия өзгерісі:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Энтальпия қысым мен температураға тәуелді:

$$H = f(T, P) \qquad (1.18)$$

Оның толық дифференциалы:

$$dH = \left(\frac{\partial н}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial н}{\partial P}\right)_T dP \qquad (1.19)$$

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 – экстенсивті қасиет. Сондықтан энтальпия да ішкі энергия сияқты, ***аддитивтік шама.***

Жұмыс - жұмыс өндіретін системадан жұмыс берілетін системаға энергия ауысудың бір түрі болып табылады. Жұмыс екі шамамен анықталады:

1) интенсивті фактор (ИФ) – шамасы массаға тәуелсіз,
2) сыйымдылық (экстенсивті) фактор (СФ).

Егер процесте интенсивті фактор тұрақты болса, жұмыс интенсивті фактор мен сыйымдылық (экстенсивті) фактордың өзгерісінің көбейтіндісіне тең. Мысалы, газдың сыртқы қысымға қарсы ұлғаю жұмысы

$$A = P\Delta V, \qquad (1.20)$$

мұндағы P – интенсивті фактор, ΔV – сыйымдылық (экстенсивті) факторы.

(1.20) теңдеуден элементар жұмыс:

$$\delta A = pdV \qquad (1.21)$$

Жалпы жұмысты (процесс соңындағы) табу үшін (1.21) - өрнекті интегралдаймыз:

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (1.22)$$

Жұмыс күй функциясы бола алмайды, себебі ол системаның күйімен емес, процеспен байланысты, яғни ол процестің жүру

жолына тәуелді. Жұмысты системаның қасиеті деп есептеуге болмайды, яғни системаға белгілі бір жұмыстың қоры тән деп айта алмаймыз.

Кинетикалық энергия ауысуының басқы бір түрі – *жылулық*. Жылулық – термодинамикалық түсінікте энергия алмасудың микрофизикалық процестерінің жиынтығы. Бір дененің молекулаларының энергиясы басқа дененің молекулаларына жанасқанда беріледі. Жылулық та, жұмыс сияқты, процестің жолына тәуелді. Сондықтан дене 1 күйден 2 күйге өтуі үшін жылулықтың белгілі мөлшері керек деп айта алмаймыз.

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

Заттың стандартты күйі.

Заттың энтальпиясы туралы сөз болғанда, сол заттың температурасы, қысымы және физикалық күйі туралы мағлұматтар қажет. Әртүрлі заттардың энтальпияларын, әдетте олардың стандартты жағдайларында салыстырады.

Заттың стандартты күйі – белгілі бір фазалық күйдегі (қатты, сұйық, газ) таза заттың 1 атм қысымдағы күйі. Газ үшін стандартты жағдай: қысым 1 атм., ерітінділер үшін – концентрация = 1 (бірлік концентрация), заттар үшін – олардың белгілі температурада кәдімгі физикалық күйлері.

ΔH_T^0 - берілген температурадағы энтальпияның өзгерісін көрсетеді. Егер температура көрсетілмесе (ΔH^0), онда Т = 298К (25^0С).

Сонымен ΔН системаның тұрақты қысымда (Р = const) сіңірген (бөлген) жылуы, ал ΔH^0 – стандартты жағдайда (СЖ) сіңірген (бөлген) жылу.

Процестердің жылу эффектілерін *процестің жылулығы* деп те атайды (түзілу жылулығы, булану жылулығы, жану жылулығы және т.б.).

Стандартты түзілу энтальпиясы (стандартты түзілу жылулығы)

$\Delta H^0_{түз}$ ($\Delta H_{түз}$, ΔH_f) – стандартты жағдайдағы жай заттардан 1 моль күрделі зат түзілгенде сіңірілетін (бөлінетін) жылу. Мысалы:

$$Na_{(к)}+Cl_{(г)}\rightarrow NaCl_{(к)} \qquad \Delta H^0_{түз} = - 411 \text{ кДж/моль}$$

Жай заттардың стандартты түзілу энтальпиялары (стандартты жағдайдағы) нөлге тең деп алынады.

Стандартты жану энтальпиясы (стандартты жану жылулығы)

$\Delta H^0_{жану}$ – 1 атм қысымда оттек қатысында 1 моль зат толық жанғанда бөлінетін жылулық. Жанғанда жүйеден әрқашан жылу бөлінетіндіктен $\Delta H^0_{жану}<0$.

Мысалы:

$$C_2H_2+5/2O_2=2CO_2+H_2O. \ \Delta H^0_{жану} = -1299 \text{ кДж/моль}.$$

Барлық стандартты түзілу энтальпиясы мен стандартты жану энтальпиясы заттың 1 молі үшін стандартты жағдайда анықталады.

Жаттығулар

1. Система түсінігі. Оқшауланған, жабық, ашық системалар. Гомогенді және гетерогенді система.

3. Күй функциялары. Жұмыс, жылулық күй функциялары бола ала ма?

4.Түзілу және жану жылулықтары. Стандартты жағдай. Эндотермиялық, экзотермиялық процестер.

5. Ішкі энергия және оның қасиеттері, толық дифференциалының өрнегі.

6. Энтальпия және оның қасиеттері, толық дифференциалының өрнегі.

1.3.1. Термодинамиканың бірінші заңы

Термодинамиканың бірінші *заңы – энергия сақталу заңы.* Бірінші заңды алғаш тұжырымдаған Гельмгольц (1847). Бұл заң дәлелденбейді, адамзат тәжірибесінің қорытындысы болып саналады. Мұндай заңдарды табиғат заңы деп те атайды. Белгілі математик Анри Пуанкаренің айтуынша: «шындығында,

энергияның сақталу заңына бәрінің әбден сенетін себебі, математиктер оны тәжірибелік факт деп қабылдаса, экспериментаторлар оны математикалық теорема деп санайды».

Системаның абсолютті толық энергиясын анықтау мүмкін емес, сондықтан әртүрлі процестерде системаның бір күйден екінші күйге өткен кездегі *энергияның өзгерісін* анықтайды немесе белгілі күйде тұрған системаның энергиясын таңдап алынатын *стандартты күйімен* салыстыру арқылы анықтауға болады. Мысалы, газды алатын болсақ, оны 1 атм қысымда және сәйкес температурадағы идеалдық газбен салыстыруға болады. Сұйық ерітіндіні таза сұйықтықпен, ал қатты затты белгілі температурада және 1 атм қысымда болатын ең тұрақты кристалдық аллотроптық түрімен салыстырады. Системадағы өзгерістер стандартты деп аталатын осындай күйлерге қатысты есептелінеді.

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

Термодинамиканың бірінші *заңына сәйкес, жылулық 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.

Бірінші 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.

$$\Delta U = q + A \qquad (1.23)$$

(1.23) – теңдеу бірінші 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.

Бірінші заңның бұл математикалық жазылуында жұмыстың (А) мәні оң шама болса, қоршаған орта системаға жұмыс жүргізеді. Егер мәні теріс болса, онда система өзін қоршаған ортаға қарсы жұмыс жүргізеді. Жылудың *q* оң мәні системаның жылу сіңіретінін, ал теріс мәні системадан қоршаған ортаға жылудың бөлінетінін көрсетеді.

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

$$dU=\delta q+\delta A \qquad (1.24)$$

dU – толық дифференциал, себебі U күй функциясы, $\Delta U= U_2-U_1$, ал q мен A процестің жолына тәуелді, сондықтан олардың шексіз аз өзгерісі үшін δ символы қолданылады. Екі термин – жұмыс пен жылулық энергияның алмасу әдістерін сипаттайды.

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

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta A + \int_1^2 \delta q \qquad (1.25)$$

(1.25)-теңдеу системаның ішкі энергиясының өзгерісі система бір күйден екінші күйге өткенде процестің жолына тәуелді емес, тек системаның бастапқы және соңғы күйлеріне ғана тәуелді болатындығын көрсетеді.

1.3.2. Тепе-теңдік және тепе-теңдік емес процестер. Максималь жұмыс

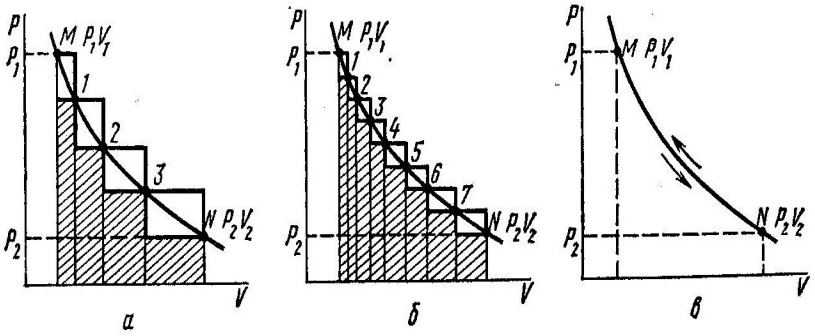
Термодинамикалық тепе-теңдік процесс деп өте баяу және тепе-теңдік күйге шексіз жақын үздіксіз күй қатарлары арқылы жүретін процесті айтады.

Поршеньмен жабылған цилиндрдегі **газдың ұлғаюын** қарастырайық. Поршень массалары бірдей гирлермен салмақталған делік (сыртқы қысым). *M* нүктесі системаның бастапқы тепе-теңдік күйіне сәйкес деп ұйғарайық (1.3 *а*-сурет). Бір гирді алып тастағанда системаның қысымы мен көлемі секірмелі өзгереді. Осыдан кейін орнаған жаңа тепе-теңдік күйді 1-нүктемен белгілейік. Екінші салмақты алғаннан кейінгі орнаған жаңа тепе-теңдік күй 2-нүктеге сәйкес келеді. Осылай төрт рет салмақты азайтқанда системаның қысымы мен көлемінің өзгерістері төменгі *MN* қисығымен бейнеленеді, *N* нүктесі системаның соңғы тепе-теңдік күйін көрсетеді.

Төменгі *MN* қисығымен абсцисса өсінің арасындағы аудан газдың ұлғаю кезінде өндіретін жұмысына A_a тең:

$$A_a = \sum P_i \cdot \Delta V_i \,, \qquad (1.26)$$

мұндағы P_i – сыртқы қысым, поршень үстіндегі гирлердің қосынды салмағы; ΔV_i – бір гирді алып тастағандағы газ көлемінің өзгерісі.



1.3-сурет. Тепе-теңдіксіз (*а,б*) және тепе-теңдік (*в*) процестердің схемалық бейнеленуі

Енді **кері процесті** жүргізейік, ол үшін поршеньге гирлермен біртіндеп салмақ салғанда газ қысыла бастайды. Қысылу процесі жоғарғы *MN* қисығымен бейнеленеді (1.3 *а*-сурет). Система бастапқы күйіне қайтып келеді және тепе-теңдік күйіне жеткенде аялдайды. Ол аялдамалар $p - V$ қисығындағы

тура процестегі аялдамалардың нүктелерімен дәл қабысады. Жоғарғы қисықпен абсцисса өсінің арасындағы аудан газды қысу процесіне жұмсалған жұмысқа $А_ж$ тең.

1.3 *а*-суреттен $А_ж > А_а$, яғни қысу кезіндегі системаға жұмсалатын жұмыс системаның тура процестегі атқаратын жұмысынан көбірек екендігі айқын көрінеді. Бірақ, жұмысты дәл анықтау мүмкін емес, себебі қысым секірмелі өзгергенде системаның бөліктерінде қозғалыстар пайда болып, сұйықта немесе газда ағымдар мен турбуленттік қозғалыстар туындайды. Бұл кезде системаның ішіндегі әр нүктелердегі қысым әртүрлі, тұрақсыз болады. Сондықтан қысым системаның күйін анықтайтын параметр бола алмайды.

Енді газдың ұлғаю және сығылу процестерін баяуырақ, салмақты аздап өзгертіп отырып жүргізейік. 1.3*б* - суретте сол бастапқы және соңғы күйлердің арасында жүретін процесс бейнеленген, бірақ қысым мен көлемнің секірмелі өзгерістері алдыңғы қарастырылған процеспен салыстырғанда азырақ. Тура және кері процестердің қисықтары жақындасқан, тепе-теңдік аялдамаларының саны өскен және жұмыстың шамасын бағалаудағы белгісіздік азайған.

Бұл процесте өндірілген жұмыс бірінші процестегіге қарағанда көбірек екендігі сөзсіз. Процесті қысымды өте аз шамаға біртіндеп өзгерте отырып жүргізсек, система әр уақыт мезгілінде тепе-теңдік жағдайына шексіз жақын бола алады. Сонда тура және кері процестердің сынық қисықтары бір-біріне және олардың арасында орналасқан тепе-теңдік қисығына шексіз жақындасады (1.3 *в*-сурет,). Тура және кері процестердің қисықтарының астындағы аудандар бірдей деуге болады және ол, егер тепе-теңдік қисығы тәжірибе жүзінде алынса немесе біртекті системаның күйінің теңдеуі белгілі болса, дәл анықталады. Бұл процесте системаның ұлғаю жұмысының шамасы ең үлкен болатыны сөзсіз. Мұндай процесс шексіз баяу жүретіні де түсінікті.

1.3 в-суретте көрсетілген процесс тура және кері бағыттарда тепе-теңдікке шексіз жақын күйлерде өтеді. Мұндай процесс *тепе-теңдік процесс* деп аталады. *Тепе-теңдік процестің жұмысы тепе-теңдік емес процеспен (3 а,б-*

суреттер) салыстырғанда максималь мәнге ие және ол максималь жұмыс деп аталады.

Тепе-теңдік процестің мысалына үйкеліссіз жүретін механикалық процестерді келтіруге болады.

Егер тепе-теңдік процесс тура және кері бағытта жүргенде системаның өзімен бірге қоршаған орта да бастапқы күйіне өзгеріссіз қайтып келетін болса, және процеске қатысатын барлық денелерде *ешқандай өзгеріс болмайтын болса, онда мұндай процесс қайтымды процесс деп аталады.*

1.3.3. Термодинамиканың бірінші заңының қарапайым процестерге қолданылуы

Термодинамиканың бірінші заңының аясында жабық системалардағы изобарлық, изохорлық және изотермиялық процестерді қарастырайық. Бұл процестерді қарастыруда термодинамиканың негізгі теңдеулерін алудың қарапайым моделі – идеал газ қолданылады.

1) *Изобарлық процесс қысымның тұрақтылығымен сипатталады.*

Системада P=const. Газдың тұрақты қысымға қарсы ұлғаю жұмысы:

$$\delta A = PdV ,$$

мұндағы δA – шексіз аз жұмыс мөлшері, dV – системаның шексіз аз көлем өзгерісі. Системаның көлемі V_1-ден V_2-ге дейін ұлғайғанда өндірілетін жұмысты және жылулықты анықтайық.

$$A = -P\int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) \qquad (1.26)$$

Интегралдағаннан кейін $A=- p(V_2- V_1)$, осыдан $A=PV_2- PV_1$ аламыз және идеал газдың күй теңдеуі (1.4)-теңдеуді пайдалансақ, изобарлық процестің жұмысының басқа өрнегін аламыз:

$$A=R(T_2- T_1) \qquad (1.27)$$

Термодинамиканың 1-заңынан ($\Delta U = q + A$) жылулықтың мына өрнегін алуға болады:

$$q_p = \Delta U - A = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$H = U + PV$ екенін ескеріп жазсақ,

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

$$q_p = \Delta H \qquad (1.28)$$

Шексіз аз өзгеріс үшін $\delta q_p = dH$,

мұндағы q_p – процестің тұрақты қысымдағы жылу энергиясы. Ол энергия процесс кезінде энтальпияның өзгерісіне (ΔH) тең, және энтальпия күй функциясы болғандықтан бастапқы және соңғы күйге ғана тәуелді.

2) *Изохорлық процестер көлем тұрақтылығымен сипатталады.*

Системаның көлемі V=const. Осы жағдайда системадан өндіретін жұмысты және жылу энергиясының өзгерісін қарастырайық.

Егер процесс кезінде системаның көлемі өзгермесе, жұмыс өндірілмейді:

$dV = 0$ болса, $\delta A = -pdV = 0$; термодинамиканың 1-заңынан $\delta q = dU$ аламыз.

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

Интегралдағаннан кейін $\Delta U = q_v$;

$$\delta q_v = dU, \qquad (1.29)$$

мұндағы q_v – көлем тұрақты жағдайындағы процестің жылу энергиясы. Ол ішкі энергияның өзгерісіне тең, олай болса қарастырылып отырған системаның ішкі энергиясының азаюы жылуға айналады, немесе керісінше, системаға жұтылған жылу ішкі энергияны өсіруге жұмсалады.

(1.28) және (1.29)-қатынастардан тұрақты температурада жүретін изобарлық және изохорлық процестерде жылу эффектісі

процестің жүру жолына тәуелді емес, тек системаның бастапқы және соңғы күйлеріне тәуелді болатынын көреміз.

3) *Изотермиялық процесс температура тұрақтылығымен сипатталады.* T=const. Температура тұрақты болғандықтан ішкі энергия тұрақты: U=const, dU=0. Сондықтан, термодинамиканың 1-заңына сәйкес

$$\delta q = dU + \delta A = PdV.$$

Осыдан система тек ұлғаю жұмысын өндіретінін көреміз.

Айнымалы сыртқы қысымға қарсы ұлғаю кезінде сыртқы қысым ішкі қысымнан өте аз шамаға (dP) өзгеретін жағдайдағы жұмысты есептегенде $P_{сыртқы}$- ның орнына $P_{ішкі}$-ні қоюға болады:

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ішкі} dV \qquad (1.30)$$

Бұл күйде интеграл алуға болмайтындықтан екі айнымалының біреуінен құтылу керек. Егер газ идеал десек (көптеген газдар төмен қысым мен жоғары температурада жуықтап алғанда идеал газдардың заңына, яғни Клапейрон-Менделеев теңдеуіне бағынады), қысым

P = RT/V. Интеграл астына P- ның мәнін қойып, тұрақты температурада

аламыз:
$$A = -RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (1.31)$$

Алынған теңдеу идеал газдардың заңына сәйкес, тұрақты температурада мына теңдеуге эквивалентті:

$$A = -RT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (1.32)$$

Температура тұрақты болғандықтан ΔU=0, демек, q+A =0, осыдан

$$q = -A_{макс} \qquad (1.33)$$

мұндағы $A_{макс}$ – максималь жұмыс.

(1.33)-теңдеуден мынадай қорытынды жасауға болады: изотермиялық процесте системаға жасалған жұмыс толығымен жылулыққа айналады, немесе керісінше, системаға берілген жылулық толығымен ұлғаю жұмысына жұмсалады.

Мысал:

300 К температурада көміртек диоксиді CO_2 10^{-2}-ден 10^{-1} $м^3$ көлемге дейін изотермиялық және қайтымды ұлғаяды. Сол кезде сіңірілген жылулық q=17,26 кДж.

CO_2 газын идеал газ деп санап, оның қандай мөлшері (*n*) осы процеске қатысатынын табу керек.

Шешуі:

Термодинамиканың 1-заңы бойынша $q= \Delta U+ A$; T=const жағдайда $\Delta U=0$, және газдың *n* молі үшін $A= nRTln(V_2/V_1)$; q= A болатындықтан,

$$q= nRTln(V_2/V_1); \quad n= q/ RTln(V_2/V_1);$$

Есептің шарты бойынша q=17,26 кДж=17260 Дж, T=300, $V_1 = 10^{-2}$ $м^3$, $V_2 = 10^{-1}$ $м^3$, R=8,31 Дж/моль· К.

Бұл мәндерді соңғы формулаға қойғанда CO_2 газының мөлшері:

$$n= 17260/ 8,31 \cdot 300ln(10^{-1} /10^{-2}) = 3 \text{ моль};$$

Жауабы: n=3 моль CO_2.

4) *Адиабаттық процесс*

Адиабаттық процесте система қоршаған ортамен жылу алмаспайды, демек q=0 ($\delta q=0$) , термодинамиканың 1-заңы бойынша газ адиабатты ұлғайғанда

$$\delta A = -dU, \text{ осыдан}$$

$$A = -\Delta U = U_2 - U_1 , \qquad (1.34)$$

демек, ішкі энергияның өзгерісі системаның атқаратын жұмысына тең, яғни жұмыс ішкі энергияның азаюымен жүреді.

$$dU=C_v dT \qquad (1.35)$$

болатындықтан,

$$\delta A = C_v\, dT \qquad (1.36)$$

Соңғы теңдеуді интегралдағаннан кейін аламыз:

$$A = C_V\,(T_1 - T_2) \qquad (1.37)$$

(1.37)-теңдеуге сәйкес, адиабаттық процестің жұмысы газ температурасының өзгерісіне және оның тұрақты көлемдегі жылусыйымдылығына C_V пропорционал. Мұндай жағдайда өндірілетін жұмыстың мөлшері үлкен деп қорытындылауға болады.

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

Әдетте көптеген химиялық реакциялар тұрақты атмосфералық қысымда жүргізіледі. Тұрақты қысымдағы реакцияның жылулығы (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 жылулығын есептегенде осы маңызды қасиетіне сүйенеді.

q_v – көлем тұрақты болғандағы реакция жылулығы;
q_p – тұрақты қысымдағы реакция жылулығы.

$H = U + PV$ екені белгілі; өзгерісі үшін $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ және идеал газдың күй теңдеуінен $P\Delta V = \Delta nRT$ болатындықтан:

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

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

немесе

$$q_p = q_v + \Delta nRT \qquad (1.38)$$

Сөйтіп, (1.38)-теңдеу тұрақты қысымдағы реакцияның жылулығымен тұрақты көлемдегі реакцияның жылулығының арасындағы байланысты береді. Δn – түзілген газ өнімдерінің моль санымен бастапқы газ күйіндегі реагенттердің моль

сандарының айырымы. R – универсал газ тұрақтысы. Т – өнімдер мен реагенттердің температурасы.

Мысалы, мына реакция үшін:

$$H_{2(г)} + ½\ O_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(с)} \quad \Delta n=0-1,5=-1,5$$

Жаттығулар

1. Термодинамиканың 1-ші заңын толық және шексіз аз өзгерістер үшін бейнелеңдер. Күй функциялары деген не?
2. Термодинамиканың 1-ші заңын идеал газ қатысатын процестерге қолдану.
3. Қайтымды және қайтымсыз процестердің қайсысының жұмысы максималь болады? Олардың теңдеулері қандай?
4. Ішкі энергия мен энтальпия арасындағы байланыс қалай өрнектеледі?
5. CH_3OH (с) + 1,5 O_2(г) = CO_2 (г) + $2H_2O$ (г) реакциясы үшін q_p мен q_v арасындағы байланысты бейнелеңдер.

1.3.5. Гесс заңы

Физика-химиялық процестердің (химиялық реакция, еру процесі, фазалық өзгерістер және т.б.) жылу эффектілерін қарастыратын термодинамиканың тарауын *термохимия* деп атайды.

Жылу эффектісі – физика-химиялық процесс жүргенде бөлінетін немесе сіңірілетін жылудың мөлшері.

Жылу бөлінетін болса *экзотермиялық*, сіңірілетін болса – *эндотермиялық* процесс деп аталады.

Тұрақты қысымда (P=const) жүретін процестің жылу эффектісі системаның энтальпиясының өзгерісіне (ΔH) тең.

Жылу бөлінсе ΔH таңбасы теріс, сіңірілсе – оң деп қабылданған:

$\Delta H<0$ - экзотермиялық процесс, $\Delta H>0$ – эндотермиялық процесс.

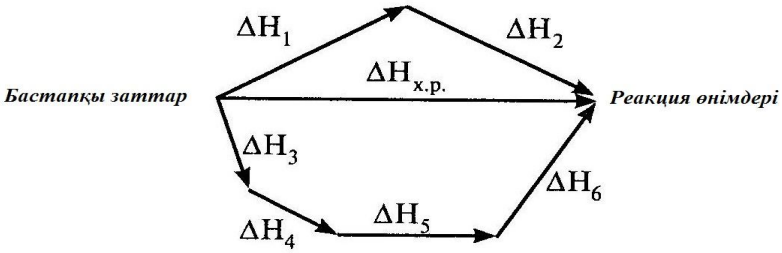
Тұрақты көлемде (V=const) жүретін процестің жылу эффектісі системаның ішкі энергиясының өзгерісіне (ΔU) тең.

$\Delta U<0$ - экзотермиялық процесс, $\Delta U>0$ – эндотермиялық процесс.

Ең алғаш термохимияның екі заңы белгілі болды. Біріншісі – Лавуазье және Лаплас заңы (1780 ж.): *химиялық қосылыстың ыдырау жылулығы осы қосылыстың түзілу жылулығына абсолюттік шамасы бойынша тең, ал таңбасы жағынан қарама-қарсы болады.*

Гесс заңы термохимияның 1840 жылы тәжірибе жүзінде дәлелденген негізгі заңы болып саналады; оны 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.



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Гесс заңы P=const және V=const жағдайындағы процестер үшін дәл орындалады:

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

Тек осы жағдайлар үшін ғана жылу эффектісі процестің жолына байланысты емес, химиялық реакцияның ерекшелігіне байланысты.

Бірақ бұл заңды қолдану үшін мына шарттарды сақтау қажет: процесс кезінде системаның *бастапқы* және *соңғы күйлері* бірдей болуы керек. Онда тек химиялық құрамы ғана емес, процестің сыртқы жағдайлары (Т, Р т.б.) және агрегаттық күйлері, ал кристалл заттар үшін кристалдық модификациясы бірдей болуы міндетті.

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

$$C(к)+O_2(г)= CO_2\ (г) \qquad \Delta H_1$$

Екінші жол бойынша CO_2 екі сатымен алынады; оларды қосып және бірдей мүшелерін қысқартып қажет реакцияны алуға болады:

а) $C_{(к)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = CO_{(г)}$ ΔH_2

ә) $CO_{(г)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ ΔH_3

Суммарлық (қосынды) реакция: $C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ ΔH_1

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

Гесс заңы бойынша:

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

Гесс заңы орындалу үшін екі жолда да бастапқы заттар (С, 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 заңы практикалық тұрғыдан маңызды. Бұл заңның көмегімен эксперименталдық жолмен анықтау мүмкін болмайтын реакциялардың жылу эффектілерін есептеп табуға болады. Жоғарыда көрсетілген жағдайда ΔH_1 мен ΔH_3 мәндерін тәжірибе жүзінде оңай анықтайды, бірақ көмірді көмір оксидіне CO(г) дейін жаққанда жылу эффектісін (ΔH_2) өлшеу қиындық туғызады. Сондықтан, оны есептеу арқылы анықтау өте құнды:

$$\Delta H_2= \Delta H_1 - \Delta H_3$$

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

1-салдар: Реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылулықтары мен бастапқы реагенттердің түзілу жылулықтарының айырымына тең:

$$aA + вB +\ldots.. = dД + eE +...$$

$$\Delta H = (d\Delta H_{түз.\ Д} + e\Delta H_{түз.\ E} +...) - (a\Delta H_{түз.\ A} + в\Delta H_{түз.\ B} +...),$$

немесе $$\Delta H^0_{298} = \Sigma \nu_i \Delta H^0_{түз.\ өнім} - \Sigma \nu_j \Delta H^0_{түз.\ баст.з.} \quad (1.39)$$

мұндағы ν_i және ν_j - реакция теңдеуіндегі стехиометриялық коэффициенттер.

Жай заттардың түзілу жылулықтары нөлге тең деп қабылданады.

Жай зат – тек қана бір химиялық элементтің атомынан тұратын қосылыстың берілген жағдайдағы тұрақты күйі. Мысалы, H_2, O_2, т.с.

(Түзілу жылуы деген не? Еске түсіріңдер).

2-салдар: (Жану жылуын еске түсіріңдер). Егер реакцияға қатысушы заттардың жану жылулықтары белгілі болса, солар арқылы реакцияның жылу эффектісін есептеуге болады.

Гесс заңынан шығатын тұжырым бойынша реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттармен реакция өнімдерінің жану жылулықтарының айырымына тең:

$$\Delta H^0_{298} = \Sigma \nu_i \Delta H^0_{жану,\ баст.з.} - \Sigma \nu_j \Delta H^0_{жану,\ өнім} \quad (1.40)$$

Жану жылулықтарын да заттың 1 моліне тиісті табады (арнайы калориметрлерде), және анықтама кестесінде олардың мәндері келтірілген.

1-мысал: 298 К температурада қысым тұрақты жағдайда төмендегі реакцияның жылу эффектісін есептейік:

$$Fe_2O_3(к) + 3CO(г) = 2\ Fe(к) + 3CO_2(г)$$

Шешуі: анықтама кестесінен реакцияға қатысушы заттардың түзілу жылулықтарын табамыз және (1.39)-теңдеуді қолданамыз:

$$\Delta H^0_{298} = (3\Delta H_{түз.\ CO_2} - 3\Delta H_{түз\ .CO} - \Delta H_{түз.\ Fe_2O_3}) =$$
$$= 3\ (-393,5) - 3\ (-110,5) - (821,3) = 27,6\ кДж / моль.$$

Жай зат темірдің түзілу жылулығы $\Delta H^0_{түз\ .Fe} = 0$.

Жауабы: реакцияның жылу эффектісі 27,6 кДж.

2-мысал:

Ацетиленнің түзілу энтальпиясын табу керек, егер оның жану жылулығы ΔН= - 1299,613 кДж; CO_2 және H_2O (с) түзілу жылулықтары -393,51 және -285,84 кДж/моль болса;

$$C_2H_2\ (г) + 2{,}5\ O_2(\ г) = 2CO_2(г) + H_2O\ (с) \qquad \Delta H = -\ 1299{,}613\ кДж$$

Шешуі:

$$\Delta H = -\ 1299{,}613 = 2\ \Delta H_{түз.CO_2} + \Delta H_{түз.\ H2O} - \Delta H_{түз.C_2H_2} =$$
$$-787{,}027 + (-285{,}840) - \Delta H_{түз.C2H2}\ ;$$

Жауабы: $\Delta H_{түз.C_2H_2}$ = 226,748 кДж / моль.

1.3.6. Реакция жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгоф заңы

Химиялық реакция кезінде жүретін физика-химиялық процестердің жылу эффектілері температураға тәуелді болады. Бұл тәуелділік Кирхгоф теңдеулерімен өрнектеледі. Кирхгоф теңдеулері жылусыйымдылықпен байланысты болғандықтан, алдымен жылусыйымдылық түсінігін қарастырайық.

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

Жылусыйымдылық – заттың бірлік мөлшерін 1К-ге қыздыру үшін қажет жылудың мөлшері. 1 г затты 1К-ге қыздыруға кететін жылудың мөлшері *меншікті жылусыйымдылық* ($C_{мен.}$) деп, ал 1 моль зат үшін жұмсалатын жылуды *мольдік жылусыйымдылық* ($C_м$) деп атайды.

Жылулық процестің жүру жолына байланысты болатындықтан, жылусыйымдылық та жолға байланысты өзгереді.

Тұрақты қысымда анықталған жылусыйымдылық – *изобарлық жылусыйымдылық* – (C_p), ал тұрақты көлемдегі – *изохорлық жылусыйымдылық* – (C_V) деп аталады. Сонымен бірге орташа жылусыйымдылық (температура аралығында) және шынайы (нағыз) жылусыйымдылық (берілген температурада) деген ұғымдар бар.

Егер бір моль затқа q жылу мөлшері берілсе, оның температурасы T_1 -ден T_2-ге дейін жоғарылайды. Жылулық пен температура өзгерісінің арасындағы байланысты (1.41) – теңдеумен бейнелейді:

$$\overline{C} = \frac{q}{T_2 - T_1}, \qquad (1.41)$$

мұндағы $\overline{C}$ - *орташа жылусыйымдылық,* Дж/К.

Егер бір моль заты бар системаға шексіз аз жылудың δq мөлшері берілсе, онда температура шексіз аз dT шамаға артады. Шексіз аз жылудың температураның шексіз аз өзгерісіне қатынасы - *нағыз жылусыйымдылықты* береді:

$$C_{\text{нағыз}} = \frac{\delta q}{dT} \qquad (1.42)$$

Системаны қыздыру немесе суыту процестері көбінесе тұрақты көлемде немесе тұрақты қысымда жүргізіледі.

$\delta q_V = dU$ болатындықтан, (1.42)-теңдеу бойынша тұрақты көлемдегі мольдік нағыз жылусыйымдылық C_v ішкі энергияның температура бойынша бірінші туындысымен бейнеленеді:

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v \qquad (1.43)$$

Осыдан, $dU = C_v dT$ және толық өзгерісі: $\Delta U = C_v \Delta T$ (1.44)

Тұрақты қысымда $\delta q_P = dH$; олай болса, мольдік нағыз жылусыйымдылық C_p энтальпияның температура бойынша бірінші туындысымен бейнеленеді:

$$C_p = (\partial H/\partial T)_p \qquad (1.45)$$

(1.45) теңдеуден $dH = C_p dT$ және толық өзгерісі:

$$\Delta H = C_p \Delta T \qquad (1.46)$$

Энтальпия мен ішкі энергия $H = U + PV$ қатынаста және идеал газдың бір молі үшін $PV = RT$ болатындықтан

$$H = U + PV = U + RT,$$

идеал газдың бір молі үшін C_p мен C_v арасындағы байланыс:

$$(\partial H/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_v + RT.$$

Температураны 1К-ге өзгерткенде: $C_p = C_v + R$

Сондықтан, идеал газ үшін: $C_P - C_V = R$, (1.47)

яғни R -1 моль идеал газды 1К–ге тұрақты қысымда қыздыру үшін қажет артық (қосымша) энергия (тұрақты көлемде қыздыруға кететін энергиямен салыстырғанда).

Изобарлық жылусыйымдылық (C_p) изохорлық жылусыйымдылыққа (C_V) қарағанда көбірек, себебі тұрақты қысымда қыздыру ұлғаю жұмысын тудырады.

Реалдық газдар үшін $C_p - C_v > R$ және газдың қысымы жоғарылаған сайын жылусыйымдылықтардың айырымы R мәнінен көбірек артады.

Қатты заттар үшін $C_p - C_v < R$, бұл айырым 1 Дж/моль·К шамасында болатыны белгілі.

Меншікті C_P және C_V жылусыйымдылықтардың өлшем бірлігі Дж/г·К.

Жылусыйымдылық индивидуалдық заттың маңызды термиялық сипаттамасы. Заттардың жылусыйымдылықтары маңызды термодинамикалық есептеулерде (жылу баланстарын, энтропияны, химиялық тепе-теңдікті және т.б.) кеңінен қолданылады. Осыған байланысты тәжірибелік зерттеулер мен жылусыйымдылық теориялары дами бастады.

1819 жылы француз ғалымдары П. Дюлонг және А. Пти атомдық жылусыйымдылықтардың заңын ашты:
кристалдық күйдегі барлық жай заттардың атомдарының изобарлық C_P жылусыйымдылықтары бірдей және жуықтап алғанда 25 Дж.

Одан кейінгі зерттеулер тұрақты көлемде атомдық жылусыйымдылықтардың температура өскенде артатынын және максималь шамасы 25 Дж/град жететінін көрсетті.

Молекулалық жылусыйымдылық аддитивті, яғни қосылыстың құрамына кіретін атомдық жылусыйымдылықтардың қосындысына тең (*Нейман заңы*).

Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігі

Қатты, сұйық және газдардың жылусыйымдылықтары температураға байланысты өседі. Тек бір атомды 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:

органикалық заттар үшін $C_p = a + вT + cT^2$ (1.48)

анорганикалық заттар үшін $C_p = a + вT + c'T^{-2}$ (1.49)

жалпы жағдай үшін: $C_p = a + вT + cT^2 + c'T^{-2}$ (1.50)

Изохорлық жылусыйымдылық C_v үшін де температуралық тәуелділік жоғарыдағыдай өрнектеледі.

Бұл теңдеулердегі коэффициенттер (а, в, с, с′) тәжірибе жүзінде табылатын, таза заттарды сипаттаушы тұрақты шамалар (анықтама кестесі, 4-қосымша).

Химиялық реакция барысында жылусыйымдылықтың өзгерісі – стехиометриялық коэффициенттерді есепке алып, түзілген өнімдердің молярлық жылусыйымдылықтарының қосындысы мен бастапқы заттардың молярлық жылусыйымдылықтарының қосындысының айырымына тең:

$$\Delta C_v = \sum \nu_j C_{v(\text{өнім})} - \sum \nu_i C_{v\,(\text{баст. з.})}$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_j C_{p(\text{өнім})} - \sum \nu_i C_{p\,(\text{баст.з.})} \qquad (1.51)$$

C_p, C_v – молярлық жылусыйымдылықтар; ν_j, ν_i – стехиометриялық коэффициенттер. Осыдан:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta вT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \qquad (1.52)$$

$$\Delta a = \sum a_{(\text{өнім})} - \sum a_{(\text{баст.з.})} \qquad (1.53)$$

Δв, Δс, Δс′ – коэффициенттері де (1.53)-теңдеу түрінде есептеледі.

Кирхгоф заңы: *жылу эффектісінің температураға тәуелділігі (процестің жылу эффектісінің температуралық коэффициенті) процесс нәтижесінде системаның жылусыйымдылығының өзгерісіне тең.*

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = \Delta C_v \qquad (1.54)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \qquad (1.55)$$

(1.54)-, (1.55)-теңдеулер жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігін, яғни химиялық реакцияның жылу эффектісінің температуралық коэффициентін бейнелейтін Кирхгофтың дифференциалдық түрдегі формулалары.

ΔC_v, ΔC_p - жылусыйымдылықтардың реакция нәтижесінде өзгерісі.

ΔU, ΔH – көлем немесе қысым тұрақты жағдайларға сәйкес реакцияның жылу эффектілері.

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

1) $\Delta C_p > 0$ болса, $d\Delta H/dT > 0$, яғни 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.

Кирхгоф теңдеуін интегралдау. Жылу эффектісін температураның функциясы ретінде анықтау үшін теңдеуді интегралдайды және интеграл тұрақтысынан құтылу үшін берілген температура интервалында (аралығында) белгілі температурадағы жылу эффектісі белгілі болуы керек.

Системаның қысымы тұрақты P=const жағдайы үшін Кирхгоф теңдеуін интегралдауын (V=const жағдайы да осыған ұқсас) қарастырайық.

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P, \qquad d\Delta H = \Delta C_p\, dT,$$

$$\int d\Delta H = \int \Delta C_p\, dT \qquad (1.56)$$

1. *ΔC_p температураға тәуелді болмаса, онда $\Delta C_p = const$.*

Интегралдағаннан кейін аламыз:

$$\Delta H=\Delta C_p T + B,$$

мұндағы *B* – интегралдау тұрақтысы.

Анықталған интеграл арқылы (1.56)-теңдеуді жазатын болсақ:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

мұндағы ΔH_1 және ΔH_2 - T_1 және T_2 температуралардағы реакцияның жылу эффектілері.

Интегралдағаннан кейін аламыз:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \qquad (1.57)$$

1-мысал:

75^0 С температурада $3C_2H_2 = C_6H_6$ реакциясының жылу эффектісін ($\Delta_r H$) табу керек, егер 17^0С температурадағы жылу эффектісі ΔH_{17}=547,27 кДж/моль, ал орташа изобарлық жылусыйымдылықтары бензол үшін 133,89 Дж/моль·К, ацетилен үшін 43,64 Дж/моль·К болса.

Шешуі: (1.51)- теңдеуді пайдаланып, ΔC_p анықтаймыз:

$$\Delta C_p = 133,89-3\cdot 43,64=3,25 \text{ Дж/К}$$

(1.57) - теңдеу бойынша: $\Delta_r H_{75}$=547270+3,25(75-17)=547458Дж =547,45 кДж.

Жауабы: $\Delta_r H_{75}$ =547,45 кДж.

Алынған жауаптан берілген температура аралығында ΔН өзгерісі бастапқы мәліметтердің дәлдік шегінде жататынын көруге болады.

Алайда, реагенттердің жылусыйымдылықтарының температураға тәуелсіздігі температуралық интервалдың аз мәні үшін ғана дұрыс деп қабылданады. Шындығында, температура өзгергенде реагенттердің жылусыйымдылықтары өзгеріп отырады. Сондықтан, ΔН мәнін дәлірек анықтау қажет болған жағдайда ΔC_p мәнін тұрақты деп алуға болмайды.

2. $\Delta C_p = f(T)$ *болсын, яғни реагенттердің жылусыйымдылықтары температураға тәуелді.*

(1.51)- және (1.52) - тәуелділіктер реакцияға қатысушы барлық заттар үшін белгілі болса, бұл теңдеулерді сәйкес стехиометриялық коэффициенттерге көбейтіп, содан кейін олардың алгебралық қосындысын тауып және температураның бірдей дәрежелері бар мүшелерін біріктіріп ΔC= f(T) тәуелділігін (1.52)-теңдеу бойынша анықтайды. Осы алынған теңдікті Кирхгоф теңдеуіне қойып интегралдайды.

Әдетте интегралдау ΔH мәні белгілі стандартты 25^0C (298 К) температурадан белгілі бір температура аралығында жүргізіледі.

Кирхгофтың (1.56)-теңдеуін интегралдаған кезде жылусыйымдылықтардың температураға тәуелділігінің дәрежелік қатарлар ретіндегі түрі жиі қолданылады. Бұл қатарлар температуралардың белгілі бір интервалында дұрыс болады; төменгі шегі ретінде әдетте 298 К алынады. Реакцияның $\Delta H°(298)$ жылу эффектісін Гесс заңының бірінші немесе екінші салдары бойынша оңай есептеуге болады. Сондықтан Кирхгоф теңдеуін 298 – Т температуралар аралығында интегралдау тиімді болып саналады.

Сонда (егер реакция тек органикалық заттар қатысуымен жүрсе) аламыз:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2)dT =$$

$$= \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \tfrac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) + \tfrac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3) \quad (1.58)$$

Ал егер реакцияға тек анорганикалық заттар қатысса:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2})dT =$$

$$= \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c'\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) \quad (1.59)$$

Жалпы жағдай үшін:

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2}) dT =$$

$$= \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) + \quad (1.60)$$

$$+ \frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

мұндағы $\Delta a = \sum a_{\text{өнімдер}} - \sum a_{\text{баст.зат}}$

Δb, Δc, $\Delta c'$ коэффициенттері де Δa сияқты есептеледі.

Есептеулер жүргізген кезде бірнеше температурадағы жылу эффектілерін есептеу қажеттігі туындауы мүмкін. Ол кезде $\Delta H°(T)$ есептегенде *(T^2-298^2), (1/T-1/298)* және *(T^3-298^3)* айырымаларын бірнеше рет табуға тура келеді, бұл көп уақытты қажет етеді. Жылу эффектісін есептеуді жеңілдету үшін $\Delta H°(298)$ шамасын және (1.60) теңдеудегі 298 көбейткіші бар қосылғыштарды біріктірейік:

$$\Delta_r H^0_{298} - \Delta a 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 + \Delta c' \frac{1}{298} - \frac{\Delta c}{3} 298^3 = \Delta_r H(0) \quad (1.61)$$

(1.60) теңдеуіне (1.61) теңдеуіндегі $\Delta_r H°(0)$ шамасын қойып, аламыз:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H(0) + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{T} + \frac{\Delta c}{3} T^3 \quad (1.62)$$

мұндағы $\Delta_r H°(0)$ – берілген реакцияның эмпирикалық тұрақтысы, оның өлшем бірлігі жылу эффектісінің өлшем бірлігімен бірдей.

(1.61) – өрнегіндегі $\Delta_r H°(0)$ шамасын 0К температурадағы жылу эффектісі мағынасын беретін интерполяциялық константа ретінде де қарастыруға болады. Сондықтан оны кейде 0К температурадағы гипотетикалық (болжамдық) жылу эффектісі деп атайды.

2-мысал:

$1{,}5H_2 + 0{,}5N_2 = NH_3$ реакциясы үшін $\Delta_r H°(T) = f(T)$ өрнегін алу және $\Delta_r H°(1000)$ мәнін есептеу керек.

Шешуі: (1.61)-теңдеуге сәйкес, біріншіден реакцияның $\Delta H°(298)$ жылу эффектісін және Δa, Δb және $\Delta c'$ алгебралық қосындыларын есептеп аламыз. Анықтама кестесін (4-қосымша) қолданып, стандартты жылу эффектісін анықтаймыз және жылусыйымдылықтардың температураға тәуелділік өрнектерін аламыз:

$$\Delta H^0(298) = \Delta H_f^0(298)_{NH_3} = -46190 \text{ Дж/моль}$$

$$\left(C_p^0\right)_{NH_3} = 29{,}8 + 25{,}48 \cdot 10^{-3}T - 1{,}67 \cdot 10^5 T^{-2},$$

,

$$(C_p^0)_{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3}T + 0{,}502 \cdot 10^5 T^{-2},$$

,

$$(C_p^0)_{N_2} = 27{,}87 + 4{,}27 \cdot 10^{-3}T,$$

,

осыдан, Δa = 29,8 - 1,5 · 27,28 - 0,5 · 27,87 = - 25,06 Дж/(моль·К).

Сол сияқты Δb = 18,46 · 10^{-3} Дж/(моль·$К^2$), $\Delta c'$ = - 2,423·10^5 Дж·К /моль.

Табылған $\Delta H°(298)$, Δa, Δb және $\Delta c'$ шамаларды (1.61) - теңдеуге қойғанда,

$\Delta H°(0)$=*-40 340* Дж/моль аламыз.

(1.62)-теңдеуге сәйкес температуралардың кең интервалындағы есептеулерге ыңғайлы өрнек алынады:

$$\Delta H°(T) = -40\,340 - 25{,}06T + 9{,}23 \cdot 10^{-3}T^2 + 2{,}423 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Алынған $\Delta H°(T)=f(T)$ теңдеуіне берілген температура мәндерін қойып, есептеулер жүргізу өте ыңғайлы. Мысалы, 1000 К үшін аламыз:

$$\Delta_r H°(1000) = -55\,922 \text{ Дж/моль} = -55{,}9 \text{ кДж/моль}.$$

Жауабы: - 55,9 кДж/моль.

3-мысал:

Газ күйдегі судың $H_2O_{(газ)}$ 298К-де стандартты түзілу энтальпиясы-241,82 кДж/моль. 100^0С температурадағы түзілу энтальпиясын анықтаңдар, егер изобаралық жылусыйымдылықтарының (C_p)

мәндері $H_2O_{(газ)}$ үшін 33,52 Дж/К· моль, $H_{2(газ)}$ үшін 28,84 Дж/К·моль, $O_{2(газ)}$ үшін 29,37 Дж/К·моль болса. Жылусыйымдылықтар температураға тәуелсіз деп есептеңдер.

Шешуі: Егер T_1-T_2 температура аралығында ΔC_p температураға тәуелсіз болса, (1.56) –теңдеудегі интеграл тең ΔC_p $(T_2 - T_1)$, яғни (1.57) –теңдеу қолданылады. Демек,

$$\Delta H\,(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p\,(T_2 - T_1)$$

Содан кейін химиялық реакцияның теңдеуін жазып, стехиометриялық коэффициенттерді анықтап, есепте берілген мәліметтер бойынша ΔC_p мәнін есептейміз.

Реакция теңдеуі: $H_{2(газ)} + 1/2\ O_{2(газ)} = H_2O_{(газ)}$,

сондықтан:

$$\Delta C_p = C_p\,(H_2O_{(газ)} - [C_p\,(H_2)_{(газ)} + 1/2\ C_p\,(O_2)_{(газ)}] =$$
$$= -9{,}94 \text{ Дж/К· моль},$$

сонда

$$\Delta_f H^0\,(373\text{ K}) = -241{,}82 \text{ кДж/моль} + (-9{,}94 \text{ Дж/К· моль})\cdot 75\text{K} =$$
$$= -242{,}6 \text{ кДж/моль}.$$

Жауабы: -242,6 кДж/моль.

Жаттығулар

1. Гесс заңы және түзілу, жану жылулықтары 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) қандай қатар түрінде жазылады?

4. Реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділік теңдеулерін V-const және P-const жағдайлары үшін келтіріңдер.

5. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

Реакцияның стандартты жағдайдағы (T=298 K) жылу эффектісін

а) p =const; ә) v= const жағдайлар үшін есептеңдер.

6. Анықтама кестесіндегі мәліметтерді пайдаланып, сұйық циклогексанның 400 К-де стандартты түзілу энталпиясын анықтаңдар.

2-ТАРАУ

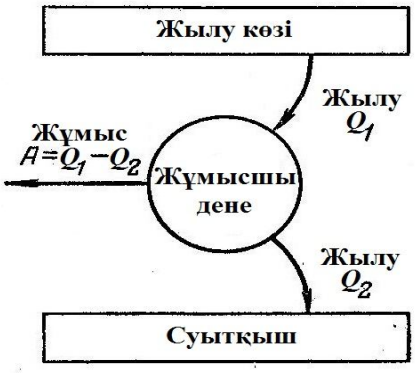
ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ ЗАҢЫ. ХИМИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК

2.1. Термодинамиканың екінші заңы

Термодинамиканың екінші заңы өздігінен жүретін процестердің жағдайларын, бағытын және жүру шегін анықтайды. Бұл заңға статистикалық сипат тән, яғни термодинамиканың екінші заңы бөлшектерінің саны өте үлкен системаларға қолданылады және берілген жағдайда өздігінен жүретін процестердің ең мүмкін болатын бағытын көрсетеді.

Термодинамиканың екінші заңының тұжырымдары

Термодинамиканың екінші заңы адамзат тәжірибесінің қорытындысы. Бұл заң жылу машинасының пайдалы әсер коэффициентін (ПӘК) зерттеу нәтижесінде ашылды. Жылу машинасы (бу машинасы) жылуды жұмысқа айналдыратын құрал. Двигатель (қозғалтқыш) деп циклді түрде жұмыс істейтін және 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 (2.1-сурет).



2.1-сурет. Жылудың жұмысқа айналу схемасы

Өздігінен жүретін процесте, мысалы ыстық денеден салқын денеге жылу ауысқанда жұмыс өндіруге болады. 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 q_2 бөлігі температурасы төмен (T_2) денеге көшеді (жылуқабылдағыш немесе суытқыш).T_1 – жылу көзінің температурасы.

Сөйтіп, мұндай машинаның жұмысы тек жылу алып, және жұмыс өндіру ғана емес, сонымен қатар жылудың кейбір q_2 мөлшерін төмен температуралы жылу қабылдағыш денеге беріп отыру болып табылады (Карно циклін қара).

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

η – машинаның пайдалы әсер коэффициенті (ПӘК) істелінген жұмыстың алынған жылуға қатынасымен анықталады:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \text{ немесе } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (2.1)$$

Олай болса жылуды толығымен (100%) жұмысқа айналдыру мүмкін емес. Осыдан термодинамиканың екінші заңының анықтамасын беруге болады*: жылу машинасының ең үлкен пайдалы әсер коэффициенті машинаның жұмысына қатысушы заттар мен денелердің түрлеріне немесе табиғатына тәуелді емес, ол тек жылу көзі мен суытқыш температураларына тәуелді (Карно-Клаузиус теоремасы).*

Енді (2.1) – теңдеуді мына түрде жазуға болады:

$$1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \text{ осыдан: } q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0 \qquad (2.2)$$

немесе $\sum q/T = 0$

Жылу көзінен алынған жылу q_1 оң, ал суытқышқа кеткен жылу q_2 теріс таңбалы деп есептеледі. Өте аз шамалар үшін:

$$\delta q_1/ T_1 + \delta q_2/ T_2 = 0 \qquad (2.3)$$

Қайтымды Карно циклі шексіз кіші циклдердің қосындысы болатындықтан:

$$\sum \delta q/ T = 0, \qquad (2.4)$$

мұндағы $\frac{q}{T}$ – *процестің келтірілген жылуы* деп аталады. (2.4)-теңдеу бойынша, қайтымды тұйықталған циклдің келтірілген жылуларының қосындысы нөлге тең (Клаузиус теоремасы). Бұл қосындыны тұйықталған контур бойынша интегралмен ауыстыруға болады:

$$\oint \frac{\delta q}{T} = 0 \qquad (2.5)$$

Тұйықталған контур бойынша алынған интеграл нөлге тең болса, онда толық дифференциалы интеграл астындағы өрнекке тең болатын күй функциясы болады (оны S деп белгілейік, сонда оның толық дифференциалы dS):

$$dS= \delta q/ T \qquad (2.6)$$

Бұл күй функциясын Клаузиус (1865) *энтропия* – S деп атады.

Қайтымды процестегі толық өзгеріс үшін:

$$\Delta S= q/T \qquad (2.7)$$

(2.7)-теңдеу бойынша энтропияның өзгерісі келтірілген жылуға тең және оның өлшем бірлігі жылусыйымдылықтың өлшем бірлігімен бірдей.

Энтропия күй функциясы болғандықтан оның мәні системаның күйімен анықталады, ал оның өзгерісі (ΔS) системаның бастапқы және соңғы күйлеріне тәуелді, бірақ процестің жолына тәуелді емес:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} \qquad (2.8)$$

Бұл (2.7) және (2.8) – теңдеулер қайтымды процестер үшін термодинамиканың екінші заңының математикалық анықтамасы болып табылады.

Термодинамиканың екінші заңының түрлі эквиваленттік тұжырымдары бар, бірақ олардың барлығының мағынасы бірдей. Бірнеше тұжырымдарын келтірейік:

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

«Идеал жылу машинасының пайдалы әсер коэффициенті жылу көзі мен 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 арқылы оның температурасы қоршаған ортадан төмен бола бастаған кезде салқын денеден ыстық денеге жылу берілетін процесті жүргізуге итерер еді, бірақ мұндай процестің өздігінен жүруі мүмкін емес.

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

2.1.1. Өздігінен жүретін процестердің мүмкіншілігі және бағыты. Энтропия

Табиғатта өз еркімен жүретін процестерді *өздігінен жүретін немесе табиғи процестер* деп атайды. Жүруі үшін энергия жұмсалуын 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 (шарты) болуы қажет. Мысалы, *оқшауланған системалар үшін мұндай критерий ретінде энтропия деп аталатын термодинамикалық функция алынады* (энтропия деген атауды Клаузиус енгізген; грекше – «өзгеріске қабілетті» деген мағына береді). Басқа жағдайлардағы системалар үшін басқа критерийлер – басқа термодинамикалық параметрлер қолданылады (келесі параграф).

19-ғасырдың ортасында, жоғарыда айтылғандай, Клаузиус системаның күй функциясы болатын және өзгерісі q/T –ға тең термодинамикалық функция – *энтропияның* термодинамиканың 2-заңын бейнелеу үшін өте пайдалы екенін көрсетті.

Энтропия – экстенсивті термодинамикалық шама, демек ол зат мөлшеріне тәуелді,

(2.6)-теңдеуді мына түрде жазсақ:

$$\delta q_{қайт} = TdS \,, \qquad (2.9)$$

мұндағы $\delta q_{қайт.}$ – қайтымды процесте сіңірілген жылудың шексіз аз мөлшері.

(2.9)-теңдеуден энтропия системаның экстенсивті қасиеті болатынын көруге болады. Егер системаның массасын *n* есе арттырсақ, онда системаға берілетін жылудың элементарлық мөлшері де бастапқы күйімен салыстырғанда *n* есе көбірек болады.

Энтропия төменде келтірілген қасиеттерімен ерекшеленеді. Системаның шексіз аз қайтымды өзгерістері үшін:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \,, \qquad (2.10)$$

және қайтымсыз өздігінен жүретін процесте шексіз аз өзгерістері үшін:

$$dS > \frac{\delta q}{T} \qquad (2.11)$$

Энтропия күй функциясы болғандықтан өзгерісі процестің өту жолына тәуелді емес: система 1-күйден 2-күйге өткенде оның өзгерісі (2.8) – теңдеудің интегралымен бейнеленеді. Қайтымды процесс үшін (2.8) –теңдеуден интеграл алғанда:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = q_{қайт}/T \qquad (2.12)$$

$q_{қайт.}$ – 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 максималь болатын күйге жеткенше жүре алады (*$\Delta S > O$).

$$dS > \frac{\delta q}{T}, \qquad \Delta S > \frac{q}{T} \tag{2.13}$$

Қайтымды және қайтымсыз процестер үшін теңдеулерді біріктіріп жазсақ:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}, \qquad \Delta S \geq \frac{q}{T} \tag{2.14}$$

(2.13)- және (2.14) – теңдеулер термодинамиканың 2-заңының математикалық өрнектері.

Оқшауланған системаларда өздігінен жүретін қайтымсыз процестерде

$$dS>0, \quad \Delta S>0 \tag{2.15}$$

Энтропия түсінігін шашырап кеткен энергияның өлшемі ретінде жиі қолданады, ΔS мәні үлкен болған сайын пайдалы жұмысқа айналмайтын жылудың көбірек мөлшері кеңістікке тарап (шашырап) кетеді, яғни системаға берілген жылу энергиясының біраз бөлігі пайдасыз болып қалады.

Бөлшектер (молекулалар, атомдар) әрқашан ретсіз қозғалыста болатындықтан, система реті көбірек күйден реті азырақ күйге өздігінен көшуге тырысады. Мысалы, жылудың ыстық денеден салқын денеге берілуі системаның ретсіздігі көбірек күйге көшуіне әкеліп соғады. Ретсіздіктің сандық мөлшерін энтропия көрсетеді.

Бірақ бұл айтылғандардан процесс кері бағытта жүрмейді деген ұғым тумауы керек. Тек кері процесс өздігінен жүрмейтін болғандықтан ($\Delta S<0$), оның жүруі үшін сырттан энергия (жұмыс) берілуі қажет.

2.1.2. Жабық системалардағы әртүрлі процестердің энтропия өзгерісін есептеу

Практикада көбінесе процестер жабық системаларда жүреді, сондықтан жабық системаларда жүретін процестердің энтропия өзгерісін қарастырайық.

Энтропия – системаның күй функциясы. Сондықтан, оның өзгерісі системаның күйінің бастапқы және соңғы мәндерімен анықталады және процестің қалай жүргеніне (тепе-теңдікте немесе басқаша) тәуелді емес.

Кез келген тепе-теңдік (квазистатикалық) процесте энтропия өзгерісі (2.6)-теңдеу бойынша есептеледі. Физика-химиялық процестер, көбінесе атмосфералық қысымда жүргізілетіндіктен, ΔS^0-ті есептеуде анықтама кестесінде берілетін стандартты энтропия S^0 (298) мәнін пайдаланады (қосымша 4, анықтама кестесі).

1) *Фазалық айналулар (өзгерістер)* (қайтымды изотермиялық процестер).

Квазистатикалық бірінші текті фазалық айналулар тұрақты қысымда және тұрақты температурада өтеді. Соған байланысты фазалық айналудың энтропия өзгерісін (2.6) –теңдеу негізінде есептейді. Фазалық өзгерістерге балқу, булану, кристалдану, заттың бір кристалдық түрден екінші кристалдық түрге ауысуы, т.б. жатады. Оны мына түрде жазуға болады:

$$\text{Фаза (1)} \leftrightarrow \text{Фаза (2)}$$

Термодинамиканың екінші заңына сәйкес, қайтымды процестер үшін энтропия өзгерісі:

$$\Delta S = q/T$$

ΔS – фазалық айналу кезіндегі энтропия өзгерісі;

q – фазалық айналу жылуы;

T – фазалық айналу температурасы.

Ендеше, фазалық айналудың энтропия өзгерісі $\Delta S_{ф.а.}$ фазалық айналу жылуының ($\Delta H_{ф.а.}$) фазалық айналудың температурасына ($T_{ф.а.}$) қатынасына тең. Тұрақты қысымда:

$$\Delta S_{ф.а.} = \Delta H_{ф.а.}/T_{ф.а.} \qquad (2.16)$$

$\Delta H_{ф.а}$ – фазалық айналу кезіндегі энтальпия өзгерісі.

2) *Идеал газдың изотермиялық ұлғаюы.*

Идеал газдың 1 молі V_1 көлемінен V_2 -ге дейін ұлғайсын (T = 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:

$$\Delta S=S_2-S_1=R\ln W_2-R\ln W_1=R\ln\frac{W_2}{W_1} \qquad (2.17)$$

Энтропия ықтималдықтық өлшемі, яғни $S = k\ln W$ (2.2–параграф). 1 молекула үшін $k = R/N$; 1 моль газ үшін энтропияны есептегенде теңдіктің екі жағын Авогадро тұрақтысына көбейтеміз:

$$S\cdot N=k\cdot N\cdot\ln W,$$

$k\cdot N=R$ болатындықтан, 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 пропорционал басқа шамалармен алмастыруға болады (пропорционал коэффициенттерін білмей-ақ):

$$\Delta S=R\ln\frac{W_2}{W_1}=R\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2.18)$$

немесе

$$\Delta S=R\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad (2.19)$$

Бұдан идеал газдың энтропиясы тұрақты температурада көлемі үлкейген сайын өсетінін, қысымы артқан сайын кемитінін көреміз.

3) *Температура өзгергенде таза заттың энтропиясының өзгеруі.*

Температура T_1 -ден T_2 -ге дейін өзгергенде таза заттың энтропиясының өзгерісін заттың физикалық күйі тұрақты $P = \text{const}$ және $V=\text{const}$ жағдайлары үшін есептейміз.

а) Процесс тұрақты қысымда $P = \text{const}$ жүрсін дейік.

ΔS- ті анықтағанда процесс қайтымды деп есептейміз.

P = const: $$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{кайт.}}}{T}; \qquad (2.20)$$

($C_P = \frac{\delta q_P}{dT}$; $\delta q_p = C_p dT$ формуласын еске түсірейік).

C_p – заттың тұрақты қысымдағы жылусыйымдылығы.

(2.20)-теңдеуге δq_p -ның мәнін қойғанда, аламыз:

$$\Delta S = \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.21)$$

б) V = const: $$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.22)$$

$T_2 > T_1$, $C>0$, сондықтан $\ln (T_2/ T_1)>0$ және $\Delta S>0$.

Олай болса, температура артқанда системаның энтропиясы өседі.

4) *Химиялық реакциялардың энтропия өзгерісін есептеу.*

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

$$a\text{A} + в\text{B} \rightarrow c\text{ C} + d\text{Д}$$

$$\Delta S_т = [cS_T(\text{C}) + dS_T(\text{Д})] - [aS_T(\text{A}) + вS_T(\text{B})]$$

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

Стандартты жағдай үшін:

$$\Delta S^0_{298} = \sum S^0_{298(\text{өнім})} - \sum S^0_{298(\text{баст})} \qquad (2.23)$$

Қорытынды: Оқшауланған системада процестер адиабатты жағдайда жүреді, яғни q = 0. Олай болса, термодинмиканың 2-заңына сәйкес, процесс қайтымды болса:

$$\Delta S = 0; \quad dS = 0 \qquad (2.24)$$

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 теңсіздіктер оқшауланған системаларда процестің өздігінен жүруінің термодинамикалық критерийі. Алайда, іс жүзінде (табиғи процестерде, техникада) металлургиялық процестердің көпшілігі оқшауланған системада емес, сыртқы ортамен жылу алмасу арқылы жүреді. Мұндай жағдайлардағы процестерді сипаттау үшін энтропия қолайлы емес, сондықтан басқа термодинамикалық функциялар енгізіледі.

1-мысал:

1 моль темірдің кристалдық күйден сұйық күйге айналған кездегі энтропия өзгерісін есептейік. Балқу жылуы $\Delta H^0_{балқу}$ = 13765 Дж/моль, балқу температурасы 1536^0С (1809 К).

Шешуі: энтропияның өзгерісі тұрақты қысымда жүретін қайтымды процесс үшін (2.10) - теңдеу бойынша есептеледі:

$\Delta S = S_{Fe(\text{ сұйық })} - S_{Fe\ (\text{қатты })} = \Delta H^0_{балқу} / T_{балқу} = 13765/\ 1809 =$ 7,61 Дж/ моль· К.

Жауабы: ΔS = 7,61 Дж/ моль· К .

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

2-мысал:

273 және 373К температураларда, қалыпты атмосфералық қысымда 1 моль су ерігенде және буланғанда энтропия өзгерісін анықтайық.

Шешуі: Балқу (еру) процесіндегі энтропия өзгерісі:

$\Delta S^0 = S^0_{H2O(с\ )} - S^0_{H2O(к\ )} = \Delta H_{балқу}/\ T_{балқу} = 6008/273{,}2 = 29{,}99$ Дж/ моль·К

Булану процесіндегі энтропия өзгерісі:

$\Delta S^0 = S^0_{H2O(г\ )} - S^0_{H2O(с\ )} = \Delta H_{бул}/\ T_{бул} = 40673/373{,}2 = 108{,}93$ Дж/ моль·К

Жауабы: ΔS^0 =108,93 Дж/ моль·К

2-мысалдан фазалық айналуларда энтропияның секірмелі өзгеретіні байқалады.

Жаттығулар

1. Термодинамиканың 2-заңы. Қайтымды және қайтымсыз процестер.
2. Энтропия – өздігінен жүретін процестердің критерийі.
3. Термодинамиканың 3-заңы. Энтропияның абсолюттік мәні.
4. Фазалық айналудың энтропиясын есептеу.
5. Температура өзгергенде таза заттың энтропия өзгерістерін есептеу.

2.2. Энтропия және ықтималдық. Термодинамиканың үшінші заңы

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

1877 жылы Больцман системаның әр күйіне *термодинамикалық ықтималдық* тән деп статистикалық түсінік енгізді. Термодинамикалық ықтималдық молекулалардың механикалық қозғалыстарының (параметрлерінің таралу тұрғысынан қарағандағы) күйі ретсіз болған сайын артады. Бұл түсінік бойынша, энтропияның өсуі системаның бір күйден термодинамикалық ықтималдығы басым екінші күйге өздігінен өтетінін көрсетеді.

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. Осы *микроскопиялық күйлердің саны термодинамикалық ықтималдықты көрсетеді.*

Термодинамиканың екінші заңын енді былай айтуға болады: *Оқшауланған система микроскопиялық күйлерінің саны ең көп болатын ықтимал күйіне жетуге тырысады.*

Эксперименталдық мәліметтердің негізінде В. Нернстің (1906) қорытындысы: *абсолюттік нөлге жақын температурада химиялық реакциялар үшін барлық процестер энтропияның өзгеруінсіз жүреді:*

$$T \to 0 \ , \ \Delta S = 0.$$

Бұл қағида «Нернстің жылу теоремасы» деген атпен белгілі.

1911 жылы М. Планк мынадай постулат тұжырымдады: *Абсолюттік нөл температурада идеал кристалл түріндегі таза заттың энтропиясы S_0 нөлге тең:*

$$T = 0 \text{ болса, } S_0 = 0$$

Нернстің жылу теоремасы мен Планк постулаты термодинамиканың үшінші заңының анықтамасы болып табылады.

Термодинамиканың үшінші заңын Планк постулаты түрінде *статистикалық термодинамиканың* тұрғысынан Больцман формуласымен негіздеуге болады. Больцман формуласы бойынша, энтропия системаның термодинамикалық ықтималдығының W функциясы:

$$S = k \ln W, \qquad (2.25)$$

мұндағы k – Больцман тұрақтысы, $k = R/N_A$ (R – универсал газ тұрақтысы, N_A – Авогадро саны), S – абсолюттік энтропия, яғни энтропияның абсолюттік мәні. W – термодинамикалық ықтималдық.

Демек, системаның энтропиясы оның күйінің термодинамикалық ықтималдығының логарифміне пропорционал. Бұл маңызды (2.25) – қатынас қазіргі статистикалық термодинамиканың негізін қалайды.

Идеал кристалл түріндегі таза зат үшін T=0 температурада термодинамикалық ықтималдық W=1 болатыны айқын, себебі идеал дұрыс түзілген кристалдағы әрбір бөлшек (молекула, атом немесе ион) ең төмен энергетикалық деңгейде тек бір ғана күйде болатыны сөзсіз. Олай болса, Больцман формуласы бойынша

$$S = k\ln 1$$

Бұл жағдай 0К температурада толық реттілік орын алатынын көрсетеді. Белгілі макрокүй жалғыз микрокүй W = 1 арқылы іске асады:

$$S = k\ln 1 = 0, \qquad (2.26)$$

демек, абсолюттік нөлде идеал кристалдың энтропиясы нөлге тең.

(2.26) – теңдеу термодинамиканың үшінші заңының математикалық өрнегі болып саналады.

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

Заттардың энтропияларының мәндерін салыстыру үшін оларды стандартты жағдайда қарастырады:

Т = 298К, Р = 101325 Па, ерітінділер үшін концентрациясы немесе активтілігі 1-ге тең.

Осы жағдайда анықталған энтропияны S^0_{298} деп белгілеп *стандартты энтропия деп атайды,* өлшем бірлігі –Дж/К· моль.

Жаттығулар

1. Термодинамиканың 2-заңы. Қайтымды және қайтымсыз процестер.
2. Энтропия – өздігінен жүретін процестердің критерийі.
3. Термодинамиканың 3-заңы. Энтропияның абсолюттік мәні.
4. Фазалық айналудың энтропиясын есептеу.
5. Температура өзгергенде таза заттың энтропия өзгерісін тұрақты қысымда және тұрақты көлемде есептеу.

2.3. Термодинамиканың бірінші және екінші заңдарының біріккен теңдеулері

Термодинамиканың бірінші заңы (1.24)-теңдеу бойынша $dU=\delta q+\delta A$. Егер процесс қайтымды және көлем ұлғаю жұмысынан ($P\Delta V$) басқа жұмыстар орындалмайтын болса, онда δA орнына – pdV-ні, және термодинамиканың екінші заңы

бойынша $\delta q_{қайт} = TdS$ (2.8)-теңдеу болатындықтан δq орнына TdS-ті қоюға болады. Сонда аламыз:

$$dU_{қайт} = TdS - pdV \qquad (2.27)$$

Осылайша, бірінші заңның өрнегіне энтропияны кіргізу арқылы екі заң біріктірілді.

(2.27)-теңдеу қайтымды процестер үшін шығарылды. Бірақ dU- толық дифференциал, яғни ол процесс жолына тәуелді емес. Сондықтан

$$dU_{қайт} = dU_{қайтымсыз}.$$

Демек, соңғы теңдеу $dU_{қайтымсыз}$ үшін де қолданылады, яғни ол процестің қайтымды немесе қайтымсыз жүруіне байланысты емес. Олай болса кез келген өзгеріс үшін:

$$dU = TdS - pdV \qquad (2.28)$$

Бұл (2.28) – теңдеу *термодинамиканың бірінші және екінші заңдарының біріккен ең басты теңдеуі.*

Біріккен теңдеуді қолданудың бір жолы. (2.28)-теңдеу S және V өзгергенде U функциясының да өзгеретінін көрсетеді. Олай болса, ішкі энергия энтропия мен көлемнің функциясы деуге болады: $U=f(S,V)$.

Екі айнымалысы бар мұндай функцияның толық дифференциалы:

$$dU = (\partial U/\partial S)_V\, dS + (\partial U/\partial V)_S\, dV \qquad (2.29)$$

(2.29)- және (2.28)- теңдеулерді салыстырғанда, аламыз:

$$(\partial U/\partial S)_V = T, \quad -(\partial U/\partial V)_S = p$$

Соңғы екі өрнектің біріншісі – температураны, екіншісі – қысымды термодинамикалық функциялар арқылы бейнелеуге болатынын көрсетеді.

Бірінші өрнектен тұрақты көлемде ішкі энергия өзгерісінің (термодинамиканың бірінші заңы) энтропия өзгерісіне (термодинамиканың екінші заңы) қатынасы системаның температурасына тең болатынын көреміз.

2.4. Сипаттамалық функциялар. Термодинамикалық потенциалдар

Жоғарыда көрсетілгендей, оқшауланған системаларда процесс өздігінен энтропия өсуімен жүреді, тепе-теңдік жағдайға жеткенде энтропияның мәні максималь болады. Сондықтан *энтропияның өзгерісі процестің жүру бағытын тек оқшауланған системалар үшін ғана көрсетеді.* Алайда, практика жүзінде көптеген процестер оқшауланбаған системаларда жүреді.

Барлық өндірістік агрегаттардың жұмысы жылу алмасумен және көлем өзгерумен байланысты. Сондықтан мұндай системалар үшін тепе-теңдіктің басқа критерийлерін таңдау қажеттігі туындайды. Осыған байланысты пайдалы қасиеттері бар үш функция кіргізілген: G, F және μ.

Гиббс еркін энергиясы G (изобарлық потенциал деп те аталады) – тұрақты қысым мен тұрақты температурада системада жүретін процестің бағытын анықтайды.

Гельмгольц еркін энергиясы F (изохорлық потенциал) – тұрақты көлем мен тұрақты температурада системада жүретін процестің бағытын анықтайды.

Химиялық потенциал μ химиялық және физикалық процестердің бағытын анықтаушы интенсивті шама.

Химиялық потенциал түсінігі келесі тарауда қарастырылады.

Термодинамикаға *сипаттамалық функциялар* термині 1869-жылы енгізілді. *Сипаттамалық функциялар* деп осы функциялардың және олардың сәйкес айнымалылары бойынша дербес туындыларының көмегімен системаны толық термодинамикалық тұрғыдан сипаттауға болатын функцияларды айтады. Сипаттамалық функциялардың шексіз аз өзгерісі толық дифференциалдар, және оларға жататындар:

U – ішкі энергия; H – энтальпия; G – Гиббс энергиясы; F – Гельмгольц энергиясы.

Бұл функцияларды *термодинамикалық потенциалдар* деп те атайды.

Сипаттамалық функциялардың абсолюттік мәнін өлшеу немесе есептеу мүмкін емес, тек олардың өзгерісін анықтауға болады.

Сипаттамалық термодинамикалық функциялар өзара мынадай қатынастармен байланысқан:

$$H=U+PV$$

$$G= H-TS$$

$$F = U – TS,$$

мұндағы P – қысым, V – көлем, S – энтропия.

Гиббс энергиясы – G

Гиббс энергиясы (еркін энергия немесе изобарлық потенциал) басқа термодинамикалық функциялар арқылы мына қатынаспен анықталады:

$$G = H - TS \qquad (2.30)$$

H=U+PV болатындықтан: $G = U + PV – TS$

Бір күйден екінші күйге көшкенде системаның термодинамикалық потенциалының өзгерісі:

$$G_2 - G_1 = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1),$$

осыдан:

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = \Delta H - \Delta(TS) \qquad (2.31)$$

T- const болғандықтан,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.32)$$

G – күй функциясы.

Температура мен қысым тұрақты болғанда

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$\Delta U = q + A$ екенін ескерсек:

$$\Delta G = q + A + P\Delta V - T\Delta S \qquad (2.33)$$

Еркін энергия өзгерісінің физикалық мәнін қарастырайық. Толық жұмыс ($A_{қайт.}$) системаның пайдалы жұмысы мен қысымға қарсы механикалық жұмысының қосындысына тең:

$$A_{қайт.} = - P\Delta V + A'_{(қайт.пайд.)} \quad (2.34)$$

$$\Delta G = A_{қайт.} + q_{қайт.} + P\Delta V - T\Delta S \quad (2.35)$$

Ал (2.34)- теңдеуден (2.35) –теңдеуге $A_{қайт.}$ -ның мәнін және $q_{қайт.} = T\Delta S$ деп қойсақ:

$$\Delta G = - P\Delta V + A'_{(қайт.пайд..)} + T\Delta S + P\Delta V - T\Delta S \quad (2.36)$$

$$\Delta G = A'_{(қайт.пайд.)} \quad (2.37)$$

Тұрақты температура мен тұрақты қысымда қайтымды жүретін процесте Гиббс еркін энергиясының өзгерісі PΔV-ге тең ұлғаю жұмысын алып тастағандағы системаның пайдалы жұмысына тең.

Гельмгольц энергиясы – F

Гельмгольц энергиясы (еркін энергия немесе изохорлық потенциал) мынадай термодинамикалық функциялар арқылы анықталады:

$$F = U - TS \quad (2.38)$$

Изохорлық потенциалдың өзгерісі:

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) \quad (2.39)$$

Температура тұрақты жағдайда және термодинамиканың 1-заңына сәйкес:

$$\Delta F = q_{қайт.} + A_{қайт..} - T\Delta S = T\Delta S + A_{қайт.} - T\Delta S \quad (2.40)$$

$$\Delta F = A_{қайт.} \quad (2.41)$$

Изохорлық потенциалдың өзгерісі изотермиялық процестің максималь жұмысына тең.

Процесс қайтымды жүрсе де, қайтымсыз жүрсе де F-функциясы бірдей шамаға өзгереді. Бірақ, берілген процесте F-функциясының азаюын анықтау үшін қайтымды процестің жұмысын өлшеу қажет.

(2.38)-теңдеу бойынша

$$U = F + TS.$$

Осыдан ішкі энергияны екі бөліктен тұрады деп қарастыруға болады:

F – жұмысқа айналатын еркін энергия, TS – байланған энергия, оны жұмысқа айналдыру мүмкін емес, жылуға ғана айналады.

Химиялық тепе-теңдік критерийлері

Бертоле (1879 ж.) жылу бөле жүретін реакциялар ғана өздігінен жүреді деген қате тұжырым жасады. Кейінірек, жылу сіңіру арқылы да өздігінен жүретін реакциялар белгілі болды.

Практикалық тұрғыдан системаның тепе-теңдікте немесе тепе-теңсіздікте болатынын анықтау маңызды болып табылады. Тепе-теңдік күй дегеніміз система өздігінен өзгеріске ұшырамайтын күйі. Басқаша айтқанда, тепе-теңдікте кез келген шексіз аз өзгеріс қайтымды болады (1.3.1 және 3-сурет), себебі кез келген қайтымсыз өзгеріс тепе-теңдіктің ығысуына әкеледі.

Жылу резервуарымен T температурада жанасып тұрған, шексіз аз қайтымсыз өзгеріс жүретін және тек ұлғаю жұмысы жасалатын системаны қарастырайық.

δq – системаның резервуармен алмасатын жылу мөлшері; процесс қайтымсыз болғандықтан $dS > \delta q / T$.

$T\,dS > \delta q$, демек $\delta q - T\,dS$ айырымы теріс шама:

$$\delta q - T\,dS < 0 \qquad (2.42)$$

Тек қана ұлғаю жұмысы болатындықтан $\delta q = dU + PdV$ өрнегін (2.42) –теңдеуге қойып, аламыз:

$$dU + PdV - T\,dS < 0 \qquad (2.43)$$

Егер көлем мен энтропия тұрақты болса, онда:

$$(dU)_{V,S} < 0 \qquad (2.44)$$

Осылайша, тұрақты көлемде энтропия өзгермей жүретін кез келген қайтымсыз процесс үшін ішкі энергия азаяды, яғни энергиясы ең аз система тұрақты күйде болады.

Егер шексіз аз қайтымсыз өзгерістер барысында көлем мен ішкі энергияны тұрақты ұстаса, онда (2.43)-теңсіздік мына түрге көшеді:

$$(dS)_{V,U} > 0 \qquad (2.45)$$

Системаны оқшаулау арқылы көлем мен ішкі энергияны тұрақты ұстауға болады. (2.45) - өрнектің шарты бойынша, оқшауланған системада қайтымсыз процесс кезінде оның энтропиясы артады. (2.43)-(2.45)-теңсіздіктер тек ұлғаю жұмысы жасалынатын системаларға қолданылатынын есте ұстау қажет.

Егер система оқшауланбаған болса, онда оған жанасқан системалардағы энтропияның өзгерісі де ескеріледі. Бұл қосымша өзгерістер G және F функцияларын өздеріне сәйкес жағдайларда қарастырғанда өзінен-өзі есепке алынып кетеді. Егер шексіз аз өзгерістер кезінде көлем тұрақты болса, онда (2.43)- өрнек мынадай түрге келеді:

$$(dU - TdS)_V < 0 \qquad (2.46)$$

немесе

$$d(U - TS)_{T,V} < 0 \qquad (2.47)$$

Соңғы теңсіздікті F = U – TS-ке қойып, аламыз:

$$(dF)_{T,V} < 0 \qquad (2.48)$$

Олай болса, *Т және V тұрақты болатын қайтымсыз процесте изохорлық потенциал F кемиді.*

Зертханаларда физикалық және химиялық процестер әдетте тұрақты температура мен қысымда жүргізіледі. Р және Т тұрақты жағдайда (2.43)- өрнек мынадай түрде жазылады:

$$d(U+PV-TS)_{T,P} < 0 \qquad (2.49)$$

Бұл теңсіздікті G=U+PV-TS-ке қойып, аламыз:

$$(dG)_{T,P} < 0 \qquad (2.50)$$

Т және Р тұрақты болатын қайтымсыз процестерде, егер тек ұлғаю жұмысы жасалатын болса, онда изобарлық потенциал G кемиді.

Жоғарыда қарастырылған процестер қайтымды болса, онда қайтымсыздық (теңсіздік) белгілерін қайтымдылық (теңдік) белгілеріне алмастырады.

Изотермиялық процестер үшін (2.30)-теңдеуден термодинамикалық потенциалдың өзгерісін аламыз:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.51)$$

(2.51)-теңдеу өте маңызды, оны біз келесі тараулардан көреміз. Изобарлық потенциалдың өзгерісі электрхимиялық системалардың электрқозғаушы күшін және химиялық реакциялардың тепе-теңдік константаларын есептеуде қолданылады.

Тұрақты температура мен қысымда тепе-теңдік жағдайы екі қарама-қарсы тенденциямен анықталады: біріншіден, энергияның максималь азаюы жүреді, екіншіден, энтропияның максималь өсуі орын алады. (2.51)- теңдеудегі ΔH – энергетикалық фактор, система энергиясының минималь күйге көшуін көрсетеді; $T\Delta S$ – энтропиялық фактор, системаның көбірек ретсіздік күйіне көшуін анықтайды.

Энергетикалық факторды сан жағынан жылу эффектісінің мәні (ΔH) бойынша бағалайды. $T\Delta S$ көбейтіндісі энергия бірлігімен өлшенеді (ΔH сияқты, К·Дж/К = Дж). Екі фактор химиялық процеске қарама-қарсы әсер етеді. Химиялық процестің жүру мүмкіншілігі осы факторлардың арақатынасымен анықталады.

Процесс жүру үшін, жоғарыда айтылғандай, қолайлы жағдай болып системаның энергиясының кемуі мен энтропиясының өсуі саналады:

$$\Delta H < 0, \qquad \Delta S > 0$$

Демек, химиялық реакция жүруінің принципті мүмкіндігі:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad \Delta G<0 \qquad (2.52)$$

Энергетикалық және энтропиялық факторлардың әсерлері теңескенде ($\Delta H = T\Delta S$) химиялық тепе-теңдік орнайды:

$$\Delta G = 0. \qquad (2.53)$$

$\Delta G > 0$ болса процесс кері бағытта өздігінен жүреді.

(2.38)- теңдеуді ($F= U–TS$) температура мен көлем тұрақты жағдайда изохорлық потенциалдың өзгерісі түрінде жазсақ:

$$\Delta F=\Delta U–T\Delta S \qquad (2.54)$$

Мұнда да ΔU – энергетикалық фактор, ал TΔS – энтропиялық фактор деп аталады. Процестің өздігінен жүру мүмкіндігі осы екі фактордың қатынасымен анықталады.

Термодинамиканың 2-заңына сәйкес, өздігінен жүретін процесс үшін $\Delta F < 0$ және тепе-теңдік жағдайында $\Delta F = 0$.

2.5. Термодинамикалық функциялардың дифференциалдары. Процестің өздігінен жүруінің және тепе-теңдік күйге жетуінің термодинамикалық шарттары

Жұмыстың жалғыз ғана түрі, яғни *ұлғаю жұмысы жасалатын қайтымды процестер үшін* U, H және G, F функцияларының қарапайым дифференциалдарын қарастырайық.

$$dU = \delta q + \delta A = TdS - PdV, \qquad (2.55)$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP, \qquad (2.56)$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \qquad (2.57)$$

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \qquad (2.58)$$

U, H, G, F функцияларын P,V,T, S арқылы өрнектеуге болады:
(2.55) -өрнекті жеке жазайық:

$$dU = TdS - PdV, \qquad (2.59)$$

(2.56)-(2.58) - теңдеулерге термодинамиканың 1-заңы бойынша dU-дың мәнін (2.59)- теңдеуден қойсақ, аламыз:

$$dH = TdS + VdP \qquad (2.60)$$

$$dG = -SdT + VdP \qquad (2.61)$$

$$dF = -PdV - SdT \qquad (2.62)$$

Теңдік белгісі қайтымды, ал теңсіздік белгісі қайтымсыз процестер үшін қолданылады. Осы қатынастардан изобарлы-изотермиялық (P=const, T = const) және изохорлы-изотермиялық процестер (V = const, T = const) үшін:

$$dG \leq -SdT + VdP \qquad dF \leq -SdT - PdV; \tag{2.63}$$

$$\text{Ал } dV=0 \text{ және } dT=0 \text{ жағдайда } dF \leq 0 \tag{2.64}$$

Изобарлы-изотермиялық процестер үшін (P = const, T = const), dP=0 және dT=0 болған жағдайда:

$$dG \leq 0 \tag{2.65}$$

(2.64)- және (2.65)-теңдеулерден өте маңызды қорытынды туады:

Температура мен көлем тұрақты болатын системада изохорлық потенциалдың азаюымен жүретін процестер ғана өздігінен жүреді:

$$dF = 0, \; d^2F > 0 \tag{2.66}$$

Тұрақты температура мен тұрақты қысымда изобарлық потенциалдың азаюымен жүретін процестер ғана өздігінен жүреді.

Процестердің шегі, яғни тепе-теңдік жағдайы G функциясының берілген жағдайда минималь мәнге жетуімен анықталады.

$$dG=0, \qquad d^2G > 0 \tag{2.67}$$

Бірақ бұдан F және G функциясының өсуімен жүретін процестер болмайды деген түсінік тумауы керек. Ондай процестер сырттан жұмыс жұмсағанда (мысалы, электр тогының немесе жарықтың әсерімен) ғана іске аса алады.

2.6. Гиббс және Гельмгольц еркін энергияларының температураға тәуелділігі

Температура өзгергенде изобарлық және изохорлық потенциалдың өзгерісі энтальпияның және ішкі энергияның өзгерісімен қарапайым қатынаспен анықталады. Бұл байланысты Гиббс пен Гельмгольц бір-біріне тәуелсіз ұсынған:

$$G = H + T(\partial G/\partial T)_p \tag{2.68}$$

$$F = U + T\,(\partial F/\partial T)_V$$

Осы функциялардың процесс нәтижесіндегі өзгерістері:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad (2.69)$$

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V$$

(2.68) және (2.69) – өрнектер *Гиббс-Гельмгольц теңдеулері* деп аталады. Бұл теңдеулер термодинамиканың бірінші және екінші заңдарын өте жинақты түрде біріктіреді және изотермиялық процестерде системаның термодинамикалық сипаттамаларын өзара байланыстырады.

2.7. Термодинамиканың 2-заңының фазалық айналуларға (булану, балқу, т.б.) қолданылуы

Заттың бір фазадан екінші фазаға (химиялық реакция жүрмей) айналуын *фазалық айналу* деп атайды. Фазалық айналудың маңызды параметрі – температура. Ал, фазалық айналу температурасы қысымға тәуелді. Осы тәуелділікті 2-заңның негізінде қорытындылайық.

Заттың 1 молі 1-фазадан 2-фазаға көшіп тепе-теңдік орнауын қарастырайық (P және T тұрақты).

$$\underset{dG^{I}}{\text{I – фаза}} \rightarrow \underset{dG^{II}}{\text{II – фаза}}$$

Екі күйі үшін (2.61)- теңдеуге сәйкес, Гиббс энергиясының толық дифференциалы:

$$dG^{I} = V^{I}\,dP - S^{I}\,dT$$
$$dG^{II} = V^{II}\,dP - S^{II}\,dT$$

$dG^{I} = dG^{II}$ болатын тепе-теңдік жағдайында соңғы күйінің энергия өзгерісінен бастапқыны алып тастасақ:

$$\left(V^{II} - V^{I}\right)dP - \left(S^{II} - S^{I}\right)dT = 0$$

немесе

$$\left(V^{II} - V^{I}\right)dP = \left(S^{II} - S^{I}\right)dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{II} - S^{I}}{V^{II} - V^{I}} \qquad (2.70)$$

$V^{II} - V^{I}$ – екі фазаның мольдік көлемдерінің айырымы.

Фазалық айналуды изотермиялық және қайтымды процесс деп қарастырсақ:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T}\ , \qquad (2.71)$$

мұндағы ΔН – фазалық айналу жылуы.

(2.71)-теңдеуден ΔS мәнін (2.70) –теңдеуге қойсақ:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\left(V^{II} - V^{I}\right)} \qquad (2.72)$$

(2.72) – теңдеу барлық фазалық айналулар үшін $\frac{dP}{dT}$ тәуелділігін сипаттайды. Оны булану процесі үшін қолдансақ, (2.72)–теңдеу мына түрге айналады:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{бул}}{T\left(V_{(бу)} - V_{(с)}\right)}\ , \qquad (2.73)$$

мұндағы $V_{бу}$ *және* $V_с$ – будың және сұйықтың мольдік көлемдері.

Бұл маңызды қатынас *Клапейрон теңдеуі* деген атпен белгілі. Ол температура өзгергенде тепе-теңдіктегі бу қысымының өзгеру жылдамдығының (dP/dT) булану энтальпиясына $\Delta H_{бул}$, сұйықтың және будың Т температурасындағы және қаныққан бу қысымына тең қысымдағы көлемдеріне тәуелділігін береді.

(2.72)-теңдеудің қорытындысы екі фазаның табиғатына тәуелді болмайтындықтан, жоғарыдағыдай теңдеуді *қатты зат – бу* тепе-теңдігі үшін, сол сияқты қатты зат пен сұйықтың арасындағы тепе-теңдік үшін және қатты заттың әртүрлі екі кристалдық түрлерінің арасындағы тепе- теңдігі үшін оңай алуға болады. Бұл жағдайлар үшін (2.72)- теңдеуді жазсақ:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{воз}}{T\left(V_{(бу)} - V_{(к)}\right)} \qquad (2.74)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{бал}}{T\left(V_{(с)} - V_{(к)}\right)} \qquad (2.75)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ауысу}}{T\left(V_{(к\ 2)} - V_{(к1)}\right)}, \qquad (2.76)$$

мұндағы $\Delta H_{возгонка}$ – қатты заттың булану жылулығы(возгонка жылулығы), $\Delta H_{бал}$ және $\Delta H_{ауысу}$ – балқу және ауысу (1- және 2-кристалдық күйлерінің өзара ауысуы) энтальпиялары (жылулықтары); $V_{(k2)}, V_{(k1)}$ – 1- және 2- кристалдық күйлердің мольдік көлемдері.

Возгонка, балқу және булану жылулары өзара мынадай қатынаста болады:

$$\Delta H_{воз} = \Delta H_{бал} + \Delta H_{бул} \qquad (2.77)$$

себебі қатты заттың белгілі мөлшерінің буланууы үшін қажет жылу мөлшері тұрақты болып қалады, яғни ол қатты заттың тікелей буға айналуына немесе алдымен қатты затты балқытып сұйық күйінде буландыруына тәуелді емес.

Клаузиус- Клапейрон теңдеуі.

Клаузиус сұйықтың және қатты заттың булану процестері үшін Клапейрон теңдеуін оңай жолмен қалай түрлендіруді көрсетті. Ол буды идеал газдың заңына бағынады және будың мольдік көлемімен ($V_{бу}$) салыстырғанда сұйықтың мольдік көлемін (V_c) есепке алмауға болады деп жорамалдады.

Мысалы, 100^0 температурада су үшін $V_{бу}$ = 30,2 л, ал V_c = 0,0188 л. PV = RT теңдеуіндегі $V_{бу}$ орнына RT / P қойғанда (2.74)- теңдеуден аламыз:

$$dP/dT = \Delta H_{бул}/TV_{бу} = P\Delta H_{бул}/RT^2$$

Түрлендіргеннен кейін:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{бул}}{RT^2} \qquad (2.78)$$

ΔН температураға тәуелді емес деп жорамалдап, (2.78)–теңдеуді интегралдағаннан кейін аламыз:

$$ln\,P = -\frac{\Delta H_{бул}}{RT} + const \qquad (2.79)$$

немесе

$$\lg P = \frac{\Delta H_{бул}}{2,303RT} + const \qquad (2.80)$$

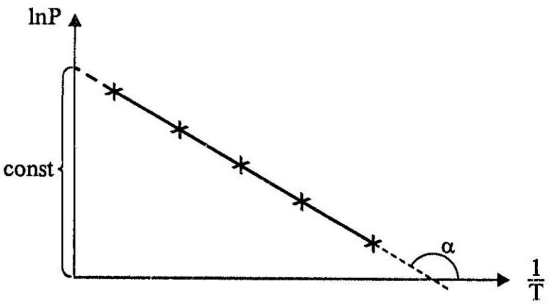
мұндағы const – интегралдау тұрақтысы. Алынған түзу сызықты теңдеудің графигін lnP=f(1/T) координатасында тұрғызғанда (2.2-сурет) түзудің көлбеу бұрышының тангенсі $\Delta H_{бул}/R$ -ге, ал ондық логарифмді пайдаланғанда $\Delta H_{бул}/2,303R$-ге тең болады. Осыдан булану процесінің жылулығы - $\Delta H_{бул.}$ мәнін анықтайды:

$$\Delta H_{бул.}\ (Дж/\ моль) = -\ (көлбеу\ бұрышының\ tg) \cdot 2,303 \cdot 8,314 \qquad (2.81)$$

Мұндай графиктік есептеулерде бұрыш тангенсі графикте көрсетілген көлбеу бұрышы бойынша емес, үшбұрыштың сәйкес катеттерінің қатынасымен анықталады.

Жоғарыдағы (2.78) – теңдеуді T_1 - T_2 аралығында интегралдағанда төмендегі теңдеу алынады:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{бул}}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right) \qquad (2.82)$$



2.2-сурет. lnP - 1/T тәуелділігі ($\Delta H_{бул}$ = const)

Немесе ондық логарифмге көшкенде (2.82)-ден алатынымыз:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{бул}}}{2{,}303\text{R}} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \qquad (2.83)$$

Екі температурадағы бу қысымдарының мәндері белгілі болса, реакцияның стандартты энтальпиясын - жылу эффектісін $\Delta H_{\text{бул}}$ есептеуге болады.

2.8. Экстенсивті және интенсивті шамалар

Экстенсивті деп қарастырылатын біртекті заттың мөлшеріне тәуелді шамаларды айтады. Бұл шамаларды өзара қосуға болады. Экстенсивті шамалардың мысалына көлем – V, ішкі энергия – U, энтропия – S және Гиббс энергиясын – G келтіруге болады.

Интенсивті шамалар қарастырылатын біртекті заттың мөлшеріне тәуелді емес. Интенсивті шамалардың мысалына P, T, парциалды мольдік шамалар – $\overline{V}$, $\overline{U}$, $\overline{S}$, $\overline{G}$ жатады. Мысалы, заттың тығыздығы деп оның бірлік көлемінің массасын айтады, олай болса заттың 200 грамының тығыздығы 100 грамының тығыздығымен бірдей. Демек, *тығыздық та – интенсивті шама.*

Біз тепе-теңдік критерийін S, G экстенсивті шамаларын қолданып қарастырдық. Тепе-теңдік критерийін интенсивті шамалардың да көмегімен көрсетуге болады. Екі фазаның тепе-теңдікте болуы үшін олар бірдей температура мен қысымда тұруы қажет екенін білеміз. Енді оған қосымша ретінде химиялық потенциал дейтін түсінік кіретін тағы бір маңызды шартты қарастырамыз.

2.8.1. Химиялық потенциал

Осыған дейін қарастырылған термодинамикалық қатынастарда заттың химиялық реакция нәтижесінде моль санының өзгеруі немесе бір фазадан екінші фазаға айналуы есепке алынбады.

Мысалы, системаның ішкі энергиясы U энтропия S пен көлемнің V функциясы деп қана қарастырылды. 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,..., n_k) өзгерісін есепке алу үшін термодинамикалық (2.53)- (2.56)- теңдеулерді, мына түрде жазуымыз керек:

$$dU = TdS - PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,S,n_j(j\neq 1)} dn_1 + ... + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V,S,n_j(j\neq k)} dn_k, \quad (2.84)$$

мұндағы n_j деп і-компонентінен басқа заттардың моль сандарын белгілейді. Сонда і-компонентінің химиялық потенциалы (μ_i) мына шамаға тең болады:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j(j\neq i)} \quad (2.85)$$

Бұл (2.85)-туынды системаға кіретін компоненттердің моль санының өзгеруіне байланысты оның (системаның) ішкі энергиясының өзгерісін анықтайды.

Сондықтан $dU = TdS - PdV + \Sigma\mu_i dn_i$ (2.86)

Сол сияқты, $dH = TdS + VdP + \Sigma\mu_i dn_i$, (2.87)

мұндағы $$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j(j\neq i)}.$$

Гиббс энергиясының өзгерісі:

$$dG = VdP - SdT + \Sigma\mu_i dn_i, \quad (2.88)$$

мұндағы $$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$$

Гельмгольц энергиясы үшін:

$$dF = - SdT - PdV + \Sigma\mu_i dn_i , \qquad (2.89)$$

мұндағы $$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j (j \neq i)}$$

Демек, (2.88)- өрнекке сәйкес, і-компонентінің химиялық потенциалы тұрақты температура мен қысым жағдайында (басқа компоненттердің моль саны тұрақты болғанда) осы і-затының 1 молін қоспаның өте үлкен мөлшеріне қосқанда (қоспаның мөлшері үлкен болғанда құрамы іс жүзінде өзгермейді деп есептеледі) Гиббс энергиясының өзгерісіне тең.

Химиялық потенциал әрқашан заттың 1 моліне қатысты қарастырылатындықтан, ол қоспаның жалпы моль санына тәуелді емес, тек қоспаның құрамына және қысым мен температураға тәуелді.

Қысым мен температура тұрақты болғанда (dP = 0, dT = 0):

$$dG = \Sigma\mu_i dn_i \qquad (2.90)$$

Сонымен химиялық потенциалдар кез келген термодинамикалық потенциалдың – берілген заттың моль саны бойынша алынған (басқа компоненттердің моль сандары және тиісті күй параметрлері тұрақты кезінде) дербес туындысы. j–индексі і-ден басқа компоненттердің тұрақты болатындығын көрсетеді.

(2.86), (2.87-2.89)–*теңдеулер ашық системалар үшін фундаментал теңдеулер болып саналады.*

Бұл химиялық потенциал деген жаңа түсініктің мәні неде? Кез келген энергияның түрін екі шаманың (интенсивті фактор мен сыйымдылық фактордың) көбейтіндісі деп қарастырылатынын білеміз. Сол сияқты химиялық энергияны да екі шаманың көбейтіндісі μdn десек, μ- интенсивті фактор, dn- сыйымдылық фактор екені көрініп тұр.

Әртүрлі потенциалдармен сипатталатын системалар өзара әрекеттескенде тиісті сыйымдылық фактордың өзгеруі нәтижесінде потенциалдардың теңесетіні белгілі. Мысалы, қысым көлем өзгеруінің, температура энтропия өзгеруінің нәтижесінде теңеседі. Сол сияқты, химиялық потенциал концентрацияның өзгеруі нәтижесінде теңеседі.

Химиялық потенциалдың кез келген термодинамикалық системаның тепе-теңдік жағдайын анықтайтын қасиетін қарастырайық. Система көп фазалы, көп компонентті және изобарлы-изотермиялық күйде тұр дейік. Мұндай системаның тепе-теңдік критерийі (шарты):

$$\Sigma \mu_i dn_i = 0. \qquad (2.91)$$

Осы системада і-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:

$$dG = dG^{\beta} - dG^{\alpha} = (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha})\, dn_i \qquad (2.92)$$

(2.91)- теңдеуге сәйкес, тепе-теңдік орнаған жағдайда:

$$\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0 \qquad (2.93)$$

(2.91) және (2.83) - теңдеулерден шығатын тепе-теңдік шарты:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \qquad (2.94)$$

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 і-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.

Демек, процестің өз бетімен жүру мүмкіндігінің жалпы шарты:

$$\Sigma\mu_i dn_i < 0,$$

ал, тепе-теңдік жағдайда $\Sigma\mu_i dn_i = 0$.

Идеал газдың химиялық потенциалы. Идеал газдың қоспасындағы і-компонентінің газ фазадағы химиялық потенциалы мына теңдеумен бейнеленеді:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad , \tag{2.95}$$

мұндағы P_i – і компонентінің газдар қоспасындағы парциал қысымы;

μ_i^0 - константа, ол p_i =1атм тең болғанда і-компонентінің химиялық потенциалы, $\mu_i^0 = \mu_i$.

Жаттығулар

1. Изобарлық және изохорлық потенциалдар, олардың физикалық мәні.
2. Химиялық потенциал қандай системалар үшін қолданылады?
3. Клаузиус-Клапейрон теңдеуін булану процесі үшін қорытындылаңдар.
4. Энтропия өзгерісін (Дж/ моль· К) мына процестер үшін есептеңдер:

а) 1 моль алюминий 660^0 С балқу нүктесінде балқығанда, ($\Delta H_{бал}$= 7,99 кДж/ моль);

ә) 2 моль сұйық оттек қайнау нүктесінде -182, 97^0 С ($\Delta H_{бул}$= 6,820 кДж/ моль) буланғанда.

Жауабы; а) 8,56; ә) 151,5

2.9. 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. Мысалы, газдардың арасында немесе ерітінділерде жүретін реакциялар (система гомогенді).

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 бір бағытта жүреді. Тепе-теңдік күйде реакция жүруі тоқталмайды, яғни тура және кері бағытта реакциялар жүруін жалғастырады, бірақ концентрациялардың тура бағыттағы өзгерістері кері бағыттағы концентрациялардың өзгерісімен теңдеседі. Нәтижесінде *химиялық тепе-теңдік динамикалық* түрде орнайды.

Химиялық тепе-теңдік *қозғалмалы* сипатта болады. Химиялық тепе-теңдікті жылжыту үшін тепе-теңдікте тұрған системаға реагенттердің біреуінің мөлшерін артық қосса, онда реакция өздігінен белгілі бір бағытта өнімдер мен бастапқы реагенттердің концентрацияларының арасында берілген температурада тұрақты қатынас орнағанға дейін жүреді. Нәтижесінде химиялық тепе-теңдік өнімдер жағына немесе бастапқы реагенттер жағына қарай жылжиды. *Массалар әрекеттесу заңының* ашылуы химиялық тепе-теңдікті тұрақты температурада сан жағынан сипаттау мүмкіндігін дамытты.

2.9.1. Массалар әрекеттесу заңы

1867 жылы Гульдберг және Вааге массалар әрекеттесу заңын тұжырымдады:

Химиялық реакциялардың жылдамдығы әрекеттесуші заттардың массаларына тура пропорционал.

Әрекеттесуші заттардың массалары дегеніміз олардың мольдік концентрациясы.

Қайтымды реакцияларды жалпы түрде былайша жазуға болады:

$$aA + вB \leftrightarrow dД + eE \qquad (2.96)$$

Жоғарыдағы заң бойынша, тура бағыттағы реакцияның жылдамдығы:

$$\upsilon_1 = k_1 C^a_A \cdot C^в_B \ , \qquad (2.97)$$

мұндағы k_1 – пропорционалдық коэффициент, ол тура бағытта жүретін химиялық реакцияның жылдамдық константасы. Сол сияқты, кері бағытта жүретін реакцияның жылдамдығы:

$$\upsilon_2 = k_2 C^d_D \cdot C^e_E \ ,$$

k_2 – кері реакцияның жылдамдық константасы.

Химиялық тепе-теңдік орнағанда: $\upsilon_1 = \upsilon_2$,

демек, $$k_1 C^a_A \cdot C^в_B = k_2 C^d_Д C^e_E$$

немесе $$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^d_Д C^e_E}{C^a_A C^в_B}; \qquad k_1 / k_2 = K_C$$ деп белгілесек,

$$K_C = \frac{C^d_Д C^e_E}{C^a_A C^в_B} \qquad (2.98)$$

Бұл (2.98)-теңдеу *массалар 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 (әрекеттесуші заттардың) концентрацияларын 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 (*К)* температураға байланысты өзгереді, әрекеттесуші заттардың (тура және кері бағыттағы) концентрацияларына тәуелді емес. Тепе- теңдік константасы реакция өнімдерінің максималь шығымын есептеуге мүмкіндік береді.

2.10. Массалар әрекеттесу заңының термодинамикалық қорытылуы

Химиялық тепе-теңдіктің негізгі заңы – массалар әрекеттесу заңын жоғарыда кинетикалық жолмен шығардық. Алайда, жылдамдықтары концентрациялардың тәуелділігімен сипатталатын химиялық реакциялар өте сирек кездеседі. Сондықтан массалар әрекеттесу заңының кинетикалық шешімі әрқашан дұрыс бола бермейді. Термодинамиканың 2-заңы бойынша, тепе-теңдік критерийі (2.85):

$$\sum \mu_i dn_i = 0,$$

мұндағы μ_i – кез келген і–компонентінің химиялық потенциалы; dn_i – осы компоненттің моль санының өзгерісі.

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 – молі түссе, онда реакцияға түскен B_2 затының моль саны:

$$dn_2 = -\frac{\nu_2}{\nu_1} dn_1 . \qquad (2.99)$$

Гомогенді химиялық реакцияның теңдеуін схемалық түрде жазайық:

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + ... \nu_i B_i = \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + .. + \nu_i' B_i' , \qquad (2.100)$$

мұндағы ν_1, ν_2, ν_i, және $\nu_1', \nu_2', ... \nu_i'$ – стехиометриялық коэффициенттер;

(-) таңбасы реакцияға түскен заттың моль санының кемігенін көрсетеді. Олай болса (2.100) – теңдеудің сол жағындағы барлық заттар үшін:

$$dn_i = -\frac{\nu_2}{\nu_1} dn_1 \quad , \qquad (2.101)$$

ал оң жағындағы заттар үшін:

$$dn_i' = \frac{\nu_i'}{\nu_1} dn_i' \tag{2.102}$$

Енді тепе-теңдік шарты $\sum \mu_i dn_i = 0$ мынадай түрге көшеді:

$$\sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i \frac{\nu_i}{\nu_i} dn_i = \frac{dn_i}{\nu_i} \sum \mu_i \nu_i = 0, \tag{2.103}$$

осыдан

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \tag{2.104}$$

Мұнда (2.100)- теңдеудің сол жағындағы барлық заттар үшін ν минус (-) таңбамен алынады. Демек, химиялық тепе-теңдік проблемасын шешу үшін $\mu_i \nu_i$- алгебралық қосындыны тауып оны нөлге теңестірсе болды.

($\sum \mu_i \nu_i = 0$). Ол үшін химиялық потенциалдың (μ) теңдеуі белгілі болуы шарт.

Реакцияға қатысушы барлық реагенттер идеал газ күйінде болсын дейік. Олай болса,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \tag{2.105}$$

мұндағы P_i –қоспадағы і-компонентінің парциал қысымы.

(2.104)-теңдеуге (2.105)-теңдеудегі мәнін қойғанда, аламыз:

$$\sum \mu_i \nu_i = \sum \nu_i \mu_i^o + \sum \nu_i RT \ln P_i = \sum \nu_i \mu_i^o + RT \sum \ln P_i^{\nu_i} = 0, \tag{2.106}$$

осыдан

$$\sum \nu_i \mu_i^0 = -RT \sum \ln P \nu_i^{\nu_i} \tag{2.107}$$

$$\sum \ln P \nu_i^{\nu_i} = -\sum \nu_i \mu_i^0 / RT \tag{2.108}$$

Тұрақты температурада (2.108)-теңдеудің оң жағы тұрақты, оны $\ln K_P$ деп белгілейік, сонда

$$\sum \ln P \nu_i^{\nu_i} = \ln K_p \tag{2.109}$$

Логарифмдердің қосындысы логарифмдердің көбейтіндісіне тең болатындықтан, және барлық ν' – оң, ал барлық ν – теріс таңбалы екендігін ескерсек, онда:

$$\frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots P_{B_i'}^{\nu_i'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \ldots P_{B_i}^{\nu_i}} = K_P, \qquad (2.110)$$

немесе көбейтінді ретінде жазсақ:

$$\frac{\prod P_{B_i'}^{\nu_i'}}{\prod P_{B_i}^{\nu_i}} = K_P \qquad (2.111)$$

Парциал қысымның орнына газдардың концентрациясын C_i – қоюға болады:

$C_1 = \nu_i/V$; ν_i – моль саны, V– көлемі.

Газ қоспасы идеал болғанда:

$$C_i = \frac{\nu_i}{V} = \frac{P_i}{RT}; \qquad (PV = \nu RT) \qquad (2.112)$$

немесе $$P_i = C_i RT \qquad (2.113)$$

(2.113)-теңдеуге (2.112) -дегі P_i - дің мәнін қойып, және

$\frac{C_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot C_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots C_{B_i'}^{\nu_i'}}{C_{B_1}^{\nu_1} \cdot C_{B_2}^{\nu_2} \ldots C_{B_i}^{\nu_i}} = K_C$ болатынын ескеріп, аламыз:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta\nu}, \qquad (2.114)$$

мұндағы $\Delta\nu = \sum \nu_{өнім} - \sum \nu_{баст.}$ – реакция кезінде газдардың моль сандарының өзгерісі, ол 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 $\Delta\nu = 0$ болса, онда

$$K_P = K_C \qquad (2.115)$$

Химиялық термодинамиканың бұл негізгі заңын идеал газдардың гомогенді реакциясы үшін ғана дәлелдедік. Енді

басқа жағдайларда оның қандай түрге көшетінін көрсетейік, яғни осы заңды *реал газдар мен сұйықтар (электролит емес) үшін* қолданайық.

Сұйықтар үшін концентрацияның орнына *активтілік* түсінігін кіргіземіз (активтілік түсінігі 3.6.3 тарауда толығырақ қарастырылады).

Активтілік = концентрация · түзету көбейткіші,

яғни

$$a = x \cdot \gamma . \qquad (2.116)$$

Түзету көбейткіші γ – сұйық күйдегі молекулалар арасындағы әрекеттесуді есепке алады. Оны *активтілік коэффициенті* деп атайды. Әрекеттесуші заттардың химиялық потенциалы:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i) = \mu^0 + RT \ln a_i , \qquad (2.117)$$

мұндағы x_i – і компонентінің мольдік үлесі (концентрация);

γ_i = активтілік коэффициенті.

Тепе-теңдікті $\Sigma \mu_i dn_i = 0$ шарты бойынша жоғарыдағыдай қорытындылағанда аламыз:

$$\frac{a_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot a_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots a_{B_i'}^{\nu_i'}}{a_{B_1}^{\nu_1} \cdot a_{B_2}^{\nu_2} \ldots a_{B_i}^{\nu_i}} = K_a \qquad (2.118)$$

Реакция компоненттерінің барлығы газ күйінде дейік. Реал газ фазасындағы і-компонентінің химиялық потенциалы:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(P_i \gamma_i) = \mu^0 + RT \ln f_i , \qquad (2.119)$$

мұндағы $f_i = P_i \gamma_I$; P_i – і-компоненттің парциал қысымы;

f_i = і компонентінің ұшқыштығы (фугитивтігі).

Массалар әрекеттесу заңын дәл жоғарыдағыдай талдап шығаратын болсақ,

$$K_f = \frac{p_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot p_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots p_{B_i'}^{\nu_i'}}{p_{B_1}^{\nu_1} \cdot p_{B_2}^{\nu_2} \ldots p_{B_i}^{\nu_i}} \cdot \frac{\gamma_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot \gamma_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots \gamma_{B_i'}^{\nu_i'}}{\gamma_{B_1}^{\nu_1} \cdot \gamma_{B_2}^{\nu_2} \ldots \gamma_{B_i}^{\nu_i}} = \frac{f_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot f_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots f_{B_i'}^{\nu_i'}}{f_{B_1}^{\nu_1} \cdot f_{B_2}^{\nu_2} \ldots f_{B_i}^{\nu_i}} \qquad (2.120)$$

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 *гетерогенді* деп атайды. Бұл жағдай үшін массалар әрекеттесу заңын қорытындылап шығарғанда, қатты немесе сұйық компоненттердің (конденсирленген) химиялық потенциалдарының формуласын пайдаланамыз:

$$\mu^{конд.} = \mu_i^0 + RT \ln P_S \text{ немесе } \mu^{конд.} = \mu_i^0 + RT \ln f_S , \qquad (2.121)$$

мұндағы $\mu^{конд.}$ – конденсирленген (қатты және сұйық) фазаның химиялық потенциалы; P_S және f_S – қаныққан будың қысымы және фугитивтігі.

Тұрақты температурада бұлар да тұрақты шамалар.

Гетерогенді реакция үшін:

$$\Sigma\nu_i\mu_i = (\Sigma\nu_i\mu_i)^{газ} + (\Sigma\nu_i\mu_i)^{конд} = 0 \qquad (2.122)$$

Тұрақты температурада екінші қосылғыш тұрақты. Сонда (2.108)-теңдеу мына күйге келеді:

$$\left(\sum \ln P_k^{\nu_k}\right)^{газ} = -\left(\frac{\sum \nu_k \mu_k^0}{RT}\right)^{газ} - \left(\frac{\sum \nu_i \mu_i}{RT}\right)^{конд.} \qquad (2.123)$$

Теңдеудің оң жағын $\ln K_P$ символымен белгілесек, аламыз:

$$K_p = \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots P_{B_i'}^{\nu_i'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \ldots P_{B_i}^{\nu_i}} \qquad (2.124)$$

Сонымен бұл жағдайда да массалар әрекеттесу заңының түрі гомогенді реакция үшін шығарылған түрі сияқты болады. Ондағы айырмашылық – газ фазадағы компоненттер ғана есепке алынады (яғни концентрациялары өзгеретін компоненттер). Қалған компоненттердің концентрациялары K_P символының ішіне кіреді (іс жүзінде қатты заттың үстіндегі буының концентрациясы (қысымы) тұрақты).

Гетерогенді реакцияның жалпы түрдегі схемасын келтірейік:

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots \nu_i B_i + \rho_1 D_1 + \rho_2 D_2 + \ldots \rho_i D_i \leftrightarrow \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + \ldots + \rho_1' D_1' + \rho_2' D_2' + \ldots \quad (2.125)$$

мұндағы $\rho_i D_i$ – конденсирленген фазалардағы заттар, $\nu_i B_i$ – газ фазадағы заттар.

Тепе-теңдік кезінде

$$K_P = \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots P_{D_1'}^{\rho_1'} \cdot P_{D_2'}^{\rho_2'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \ldots P_{D_1}^{\rho_1} \cdot P_{D_2}^{\rho_2}} = \left[\frac{P_{B_1}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2}} \right] \cdot const \ , \quad (2.126)$$

P_{Di} және $P_{D'i}$ – белгілі тұрақты температурада тұрақты.

K_P-ның мәнін const-қа бөлсек, жаңа константа аламыз. Бұл константа гетерогенді реакцияның шартты тепе-теңдік константасы болып есептеледі:

$$K'_p = \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots P_{B_i'}^{\nu_i'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \ldots P_{B_i}^{\nu_i}} \quad (2.127)$$

Осы алынған қорытындыны, мысалы, темір (II) оксидінің көміртек (VI) оксидімен тотықсызданууына қолданайық:

$$FeO_{(к)} + CO_{(г)} \leftrightarrow Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$$

Темір (II) оксиді мен темір қатты күйде болғандықтан, бұл гетерогенді реакцияның тепе-теңдік константасы:

$$K'_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} ,$$

яғни, тепе-теңдік көміртек оксиді мен диоксидінің парциал қысымдарының белгілі бір қатынасында орнайды және темір (II) оксиді мен темірдің мөлшерлеріне тәуелді емес.

Реакцияға қатысушы заттардың біреуі ғана газ күйінде болатын жағдайды қарастырайық. Мысал ретінде кальций карбонатының термиялық диссоциациялануын алайық:

$$CaCO_{3(к)} = CaO_{(К)} + CO_{2(г)}$$

Тепе-теңдік константасын активтілік арқылы өрнектегенде, аламыз:

$$K = \frac{(a_{CaO} \cdot a_{CO_2})}{a_{CaCO_3}}$$

Егер көміртек оксидінің қасиеті идеалдыққа жақын болса, активтілігі оның қысымына тең. Кальций карбонаты мен кальций оксиді таза конденсирленген күйде болғандықтан, активтіліктері тұрақты және реакция жүру барысына тәуелді емес. Сондықтан, қатты заттардың активтіліктерін тепе-теңдік константасына кіргізу ыңғайлы. Демек,

$$K_P^{'} = P_{CO_2}$$

және P_{CO2} қысымы тепе-теңдіктегі кальций карбонаты мен кальций оксидінің мөлшеріне тәуелсіз әр температура үшін тұрақты шама. Бұл тепе-теңдіктегі P_{CO2} қысымы *диссоциация қысымы* немесе *диссоциация серпімділігі* деп аталады.

Егер тұрақты температурада $CaCO_{3(к)}$ үстіндегі $CO_{2(г)}$-нің парциалдық қысымы K_p мәнінен аз болса, онда кальций карбонаты $CaO_{(К)}$ мен $CO_{2(г)}$-ге түгел ыдырайды. Керісінше, $CO_{2(г)}$-нің парциалдық қысымы K_p мәнінен көбірек болса, онда кальций оксиді толығымен $CaCO_{3(к)}$-ке айналады. Осыдан, таза қатты заттар қатысатын реакциялардағы тепе-теңдіктердің басқа химиялық тепе-теңдіктерден өзгешелігі айқын көрінеді.

Химиялық реакция процесінде **екі немесе бірнеше газдар бөлінуі** мүмкін. Мысалы, қатты аммоний гидросульфиді ыдырағанда газдық фазада күкіртті сутекпен және аммиакпен тепе-теңдікте болады:

$$NH_4HS_{(к)} = NH_{3(г)} + H_2S_{(г)}$$

Мұндағы NH_3 пен H_2S-тің парциалдық қысымдары бірдей және олардың әрқайсысы жалпы қысымның (Р) жартысына тең. Газ күйіндегі NH_4HS-ң парциалдық қысымы өте аз болатындықтан, есепке алынбайды. Сондықтан, тепе-теңдік константасының өрнегі:

$$K_P = P_{(NH_3)} \cdot P_{(H_2S)} = (\frac{P}{2})^2 = \frac{P^2}{4}.$$

Мысалы, $25{,}1^0$ С температурада жалпы қысым Р=0,66 атм болса:

$$K_P = \frac{(0{,}66)^2}{4} = 0{,}109$$

2.11. Химиялық тепе-теңдікке әртүрлі факторлардың әсері

Тепе-теңдік константасы $К_с$ және тепе-теңдік жағдайы деген түсініктер – 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 жасалса (мысалы, қысымды, температураны немесе концентрацияны өзгерту арқылы), сол кезде жүретін процестердің нәтижесінде тепе-теңдік жасалған әсерді азайту жағына қарай жылжи бастайды.

Система сыртқы фактордың әсерін толық жойып жібере алмайды, бірақ сол әсерді азайту бағытына қарай қозғалады.

1) *Реагенттер концентрациясының әсері. Бұл ә*серді анықтау үшін нақты мысал келтірейік. Мысалы, висмут хлоридінің сулы ерітіндісі гидролиз жүретіндіктен лайланады:

$$BiCl_{3(\text{сулы})} + H_2O_{(\text{с})} \leftrightarrow BiOCl_{(\text{к})} + 2HCl_{(\text{сулы})}$$

Реакцияға хлорлы сутек ерітіндісін қосса, тепе-теңдік күй қышқылды жұту (азайту) бағытына, яғни оңнан солға қарай жылжиды. Ерітінді барлық қосылған қышқылды жұта алмайды, бірақ висмут хлоридінің гидролизі әжептәуір бәсеңдейді де, ерітінді мөлдірленеді.

Сыртқы фактордың тепе-теңдікті жылжытуының себебі, фактордың тура және кері жүретін реакциялардың жылдамдықтарына көрсететін әсері бірдей болмайды. Тепе-теңдік жылдамдықтарының бұзылуы тепе-теңдікті жылжытады және системаны жаңа тепе-теңдік күйге 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, бірақ тепе-теңдік константасы өзгермейді.*

2) *Газ қоспасының жалпы қысымының тепе-теңдік жағдайына әсері*

Реакцияға қатысушы реагенттер мен өнімдер идеалдық газдар болса K_p қысымға тәуелді болмайды. Демек, егер көлемі тұрақты сақталатын идеалдық газдардан тұратын системаға инертті газ қосатын болсақ, тепе-теңдік жылжымайды. Бірақ, жалпы қысым тұрақты жағдайда инертті газ қосылатын болса көлем ұлғаяды; нәтижесінде реагенттер мен өнімдердің парциалдық қысымдары азаяды. Олай болса, $\Delta\nu$ мәні нөлге тең болмаған жағдайда тепе-теңдіктің жылжуы орын алады, яғни инертті газ қосылуы тепе-теңдіктегі газдардың қоспасын ұлғайту әсерін береді. Егер $\Delta\nu=0$ болса, көлем өзгерісі идеалдық газдардың тепе-теңдігіне әсер етпейді.

Идеалдық газдар үшін массалар әрекеттесу заңының теңдеуін мольдік үлес арқылы белгілейік. Егер қоспаның жалпы қысымын P деп белгілесек, ал і-компоненттің мольдік үлесін

$$x_i = p_i/P, \text{ немесе } p_i = x_i P \qquad (2.128)$$

деп белгілесек, онда і-компонентінің парциалдық қысымы p_i-дің мәнін массалар әрекеттесу заңының теңдеуіне қойып келесі теңдеуді аламыз:

$$K_p = \frac{x_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot x_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots x_{B_i'}^{\nu_i'}}{x_{B_1}^{\nu_1} \cdot x_{B_2}^{\nu_2} \ldots x_{B_i}^{\nu_i}} \cdot P^{\Delta\nu} \qquad (2.129)$$

немесе $$K_p = K_x \cdot P^{\Delta\nu} , \qquad (2.130)$$

мұндағы K_x – мольдік үлес арқылы бейнеленген тепе-теңдік константасы.

Бұл теңдеу жалпы газ қысымының тепе-теңдік жағдайға әсері $\Delta\nu$ шамасының таңбасы арқылы анықталатындығын көрсетеді.

K_p - қысымға тәуелді емес екенін есте ұстайық. Олай болса, егер $\Delta\nu>0$ болса, K_x кемиді, қысымның өсуі $x_{B_i'}$-тің азаюын және x_{B_i}-дің көбеюін туғызады, яғни тепе-теңдік солға қарай жылжиды.

Бұл қорытындыны Ле-Шателье принципі тұрғысынан қарастырайық. Мысал үшін тепе-теңдік жағдайындағы азот, сутек және аммиактан тұратын системаны алайық:

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)} \qquad \Delta H^0 = -92 \text{ кДж/моль} \qquad (2.131)$$

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 төмендегі реакциядай эндотермиялық болса,

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{(г)} \qquad \Delta H^0 = 180 \text{ кДж/моль} \qquad (2.132)$$

онда температураның артуы тепе-теңдік константасын өсіреді.

Катализаторлар тепе-теңдік күйіне әсер етпейді, тек қана тепе-теңдіктің орнау жылдамдығына әсер етеді (катализатордың әсері 5–тарауда толығырақ қарастырылады).

Тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігін Вант-Гоффтың *изобара* (2.133) және *изохора* (2.134)- теңдеулері бейнелейді.

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (2.133)$$

$$\frac{\mathrm{d} \ln \mathrm{K_C}}{\mathrm{dT}} = \frac{\Delta \mathrm{U}}{\mathrm{RT}^2}, \qquad (2.134)$$

мұндағы ΔH^0 және ΔU^0 – Т температурадағы реакцияның стандартты энтальпиясы және стандартты ішкі энергиясы немесе жылу эффектілері; R – универсал газ тұрақтысы; K_p, және K_c - парциал 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, (2.133) - теңдеуді интегралдағанда, аламыз:

$$\ln K_p = - \Delta H/RT + \text{интегралдау тұрақтысы} \qquad (2.135)$$

Алынған түзу сызықты теңдеуді $\ln K_p = f(1/T)$ координатасында графиктік түрде бейнелеу арқылы реакцияның жылу эффектісін (ΔH) анықтайды: түзудің көлбеулік коэффициенті $\Delta H/R$-ге тең.

Енді (2.133) – теңдеуді $T_1 - T_2$ аралығында интегралдасақ, аламыз:

$$\lg \frac{K_{p(2)}}{K_{p(1)}} = \frac{\Delta H}{\text{R}2{,}303} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \qquad (2.136)$$

Соңғы теңдеу бойынша екі температурадағы тепе-теңдік константаларының мәндері белгілі болса, реакцияның стандартты энтальпиясын - жылу эффектісін ΔH есептеуге болады.

1-мысал:

$CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_{2\ (г)}$ реакциясының жоғары температурадағы жылу эффектісі $\Delta H^0 = - 30540$ Дж /моль, 600 К температурада $K_{p(1)}=15{,}24$; 1000 К температурадағы тепе-теңдік константасын $K_{p(2)}$ есептейік.

Шешуі: (2.136) – теңдеуді пайдаланып, белгісіз $K_{p(2)}$ мәнін табамыз:

$$\lg \frac{K_{p(2)}}{K_{p(1)}} = \frac{\Delta H}{2{,}303\ \mathrm{R}} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

демек $\lg K_{p,1000} / 15{,}24 = -30540 \cdot 400 / 19{,}14 \cdot 600 \cdot 1000$

Жауабы: $K_{p,1000} = 1{,}33$.

2-мысал:

$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}$ реакциясы үшін энтальпияның өзгерісін есептеу қажет; 2000 және 2500 К температураларға сәйкес реакцияның тепе-теңдік константалары $4{,}08 \cdot 10^{-4}$ және $36{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Шешуі: lg $(K_{2500}/K_{2000}) = lg\ (36{,}0 \cdot 10^{-4} / 4{,}08 \cdot 10^{-4}) = \Delta H\ (2500\text{-}2000) / (2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 2500 \cdot 2000)$

$\Delta H = 181167{,}2$ Дж.

Жауабы: 181167,2

2.12. 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 гомогенді реакция үшін табайық:

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots \nu_i B_i \rightarrow \nu_1' B_1' + \nu_2' B_2' + \ldots + \nu_i' B_i'$$

Реагенттердің ν_i молі реакцияға түскенде Гиббс энергиясының өзгерісі (2.88)- теңдеу бойынша есептеледі:

$$dG = - SdT + VdP + \Sigma\mu_i\, dn_i,$$

Изобарлы-изотермиялық жағдайда ($dT=0$, $dP = 0$) dn_i шамасы сәйкес ν_i шамасына тең деп жорамалданады. Бұл теңдеуден $dT = 0$, $dP = 0$ болған жағдайда, аламыз:

$$dG= \Sigma\mu_i\, dn_i$$

Әрі қарай қорытындылағанда барлық парциал қысымдарды p_i символымен белгілейміз. Сонда химиялық потенциал (идеал газдар үшін):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln P_i$$

Сондықтан,

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \ln P_i^{\nu_i} \qquad (2.137)$$

Алдыңғы параграфта

$$\ln K_P = -\frac{\sum \nu_i \mu_i^0}{RT}$$ екенін көрдік,

осыдан

$$\Sigma\nu_i\, \mu_i^0 = -RT\ln K_P \qquad (2.138)$$

(2.137)-теңдеуді (2.138)-теңдеумен салыстырсақ, (2.139)-теңдеу аламыз.

Бұл өте маңызды (2.139)-теңдеуді алғаш рет Вант-гофф ұсынған. Ол *реакцияның изотерма теңдеуі* деп аталады.

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots P_{B_i'}^{\nu_i'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \ldots P_{B_i}^{\nu_i}} \qquad (2.139)$$

Бұл теңдеудің негізгі мәні мынада: егер бізге берілген температурада K_p-ның мәні мен кез келген күйдегі (тепе-теңдікте тұрған – тұрмағаны белгісіз) реакциялық қоспадағы барлық компоненттердің парциал қысымдары белгілі болса, (2.139) –теңдеудің оң жақ бөлігінің сандық мәнін есептеп шығара отырып, ΔG 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 болады.

Табылған ΔG мәні *химиялық ынтықтық* деп аталады. Ол заттың химиялық табиғатына, концентрацияға, парциал қысымға және температураға байланысты өзгеріп отырады.

$A_{макс\ (пайд)} = - \Delta G$ болатындықтан, (2.139) –теңдеу бойынша алатынымыз:

$$A_{макс(пайд.)} = RT \ln K_P - RT \ln \frac{P_{B_1'}^{\nu_1'} \cdot P_{B_2'}^{\nu_2'} \ldots P_{B_i'}^{\nu_i'}}{P_{B_1}^{\nu_1} \cdot P_{B_2}^{\nu_2} \ldots P_{B_i}^{\nu_i}} \qquad (2.140)$$

жұмыс химиялық ынтықтықтың өлшемі бола алады, яғни заттардың өздігінен әрекеттесіп өнім түзуге бейімділігін сипаттайды. Заттардың бір-біріне химиялық ынтықтығы көп болған сайын система тепе-теңдік күйден қашықта болады және максималь жұмыс та көп болады.

2.13. Химиялық тепе-теңдікті есептеу әдістері

1) *Химиялық тепе-теңдікті термодинамиканың үшінші заңы негізінде стандартты абсолюттік энтропия мен реакцияға қатысушы компоненттердің түзілу жылулықтары арқылы есептеу.*

Реакцияның изотерма теңдеуіне стандартты жағдай түсінігін кіргізейік. Парциал қысымдардың стандартты мәнін 1 Па деп есептейік. Сонда (2.139) - теңдеу мына түрге көшеді:

$$\Delta G_T = -RT\ln K_p \qquad (2.141)$$

немесе экспоненциалды түрде: $K_P = e^{[-\Delta G_T^0 / RT]}$ (2.142)

ΔG_T^0 – стандартты химиялық ынтықтық (изобарлық потенциалдың, яғни стандартты Гиббс энергиясының өзгерісі).

Стандартты жағдайда тұрған әрекеттесуші реагенттер стандартты күйдегі реакция өнімдеріне айналғанда 2.141-теңдеудегі изобарлық потенциалдың өзгерісі – RT мәнін тепе-теңдік константасының натурал логарифміне көбейткенге тең. Бұл қатынас идеал газдар үшін алынған, кейіннен активтілік және фугитивтік арқылы өрнектелген тепе-теңдік константалары K_a, K_f үшін де сәйкес өрнектер алынды.

(2.141)-теңдеу өте маңызды, себебі реакция кезіндегі стандартты изобарлық потенциалдың өзгерісін тепе-теңдік константасымен байланыстырады. Стандартты изобарлық потенциалдың өзгерісін термодинамикалық мәліметтердің көмегімен есептеуге болады:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \qquad (2.143)$$

Олай болса, химиялық тепе-теңдікті тәжірибе жүргізіп зерттемей-ақ, ΔG^0_{298} мәні арқылы тепе-теңдік константасын анықтауға болады.

1-мысал:

N_2O_4 (г) $=2NO_2$ (г) реакциясы үшін 25^0 С температурада ΔG^0 мәнін табу керек. Тепе-теңдік константасының мәні:

$$K_p = P^2_{(NO_2)} / P_{(N_2O_4)} = 0{,}141$$

Шешуі: $\Delta G = - RT \ln K_p = - 8{,}314 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \lg 0{,}141 = 4854{,}43$ Дж.

Жауабы: $\Delta G = 4854{,}43$ Дж.

2-мысал:

Реакцияның тепе-теңдік константасын 25^0С температурада анықтаңдар:

$$C_{\text{графит}} + 2H_2 \text{ (г)} = CH_4 \text{ (г)}$$

Шешуі: Анықтама кестесінен метанның CH_4(г) түзілу жылулығын, яғни реакцияның жылу эффектісін табамыз: $\Delta H^0 = -74{,}85$ кДж/моль

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:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -74850 - 298 (-77,14) = -51862,28 \text{ Дж/моль}$$

Енді тепе -теңдік константасын табамыз:

$$-51862,28 = -8,314 \cdot 298 \cdot 2,303 \lg K_p$$

Осыдан $\lg K_p = 9,09$

Жауабы: $K_p = 7,9 \cdot 10^9$; K_p – ның үлкен мәні реакцияның іс жүзінде аяғына дейін жүретінін көрсетеді.

2) *Стандартты жағдайда реагенттердің жай заттардан түзілуінің Гиббс энергиясының өзгерісі мәндерінен химиялық реакцияның $\Delta G^0_{x.p.}$ мәнін анықтау.*

ΔG^0_T күй функциясының өзгерісі болғандықтан, ол (өзгеріс) процестің жолына тәуелді емес, системаның бастапқы және соңғы күйімен анықталады. Егер бастапқы күйдегі системада 1 моль графит және 1 моль оттек (газ) бар және T=298К, p=101325 Па десек, ал соңғы күйінде 1 моль CO_2 болса, бұл соңғы күйге 2 жолмен көшуге болады.

1. а) $C_{(гр.)} + ½\ O_{2\,(г)} \rightarrow CO_{(г)}$ $\Delta G^0_{T\,(а)} = -137,3$ кДж/моль

ә) $CO_{(г)} + ½\ O_{2\,(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)}$ $\Delta G^0_{T\,(ә)} = -394,6$ кДж/моль

2. $C_{(гр.)} + O_{2\,(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)}$ $\Delta G^0_{T\,(2)} = ?$

1-жолдың $\Delta G^0_{T\,(1)}$ түзілу энергияларының қосындысы ($\Delta G^0_{T(а)} + \Delta G^0_{T(ә)} = \Delta G^0_{T(1)}$) 2-жолдың $\Delta G^0_{T\,(2)}$ мәніне тең: $\Delta G^0_{T\,(1)} = \Delta G^0_{T\,(а)} + \Delta G^0_{T\,(б)} = \Delta G^0_{T\,(2)}$

$$\Delta G^{0}_{T\ (2)} = \Delta G^{0}_{T\ (1)} = (-137{,}3) + (-394{,}6) = -531{,}9 \text{ кДж/моль.}$$

Енді стандартты температураны 298 К ($25C^0$) деп алып, осы температурада кез келген реакция үшін ΔG^{0}_{298} және $К_{р(298)}$ мәндерін табуға болатынын көрсетейік.

Мысалы, төмендегі реакция үшін ΔG^{0}_{298} анықтайық:

$$Fe_2O_{3(к)} + CO_{(г)} \rightarrow 2\ FeO_{(к)} + CO_{2\ (г)}$$

Реакцияға қатысушы барлық заттардың стандартты жағдайда түзілулерінің Гиббс энергиялары белгілі болса, онда химиялық реакцияның изобарлық потенциалының ΔG^0_{298} шамасы өнімдердің стандартты түзілу Гиббс энергияларының қосындысынан бастапқы заттардың стандартты түзілу Гиббс энергияларының қосындысын алып тастағанға тең:

$$\Delta G^{0}_{298\ (х.р.)} = \Sigma \Delta G^{0}_{f\ (өнім)} - \Sigma \Delta G^{0}_{f\ (баст.)} \qquad (2.144)$$

$$\Delta G^{0}_{298\ (х.р.)} = (2\,\Delta G^{0}_{f,298\ (FeO)} + \Delta G^{0}_{f,298\ (CO2)}) - (\Delta G^{0}_{f,298\ (Fe2O3)} + \Delta G^{0}_{f,298\ (CO)}) \qquad (2.145)$$

Fe_2O_3, CO, FeO, CO_2 заттарының стандартты түзілу Гиббс энергияларының (ΔG^{0}_{f}) шамалары анықтама кестесінен (4-қосымша) алынады.

Енді (2.141)-теңдеуге (2.145)-теңдеуден табылған $\Delta G^{0}_{298\ (х.р.)}$ мәнін қойып, тепе-теңдік константасын $К_р$ есептеп шығару өте оңай:

$$\ln К_р = -\ \Delta G^{0}_{298}\ /RT$$

3) *М.И. Темкин және Л.А. Шварцман әдісімен* ΔG *шамасын анықтау* (2.143)-теңдеуді *Т*-температурасы үшін жазуға болады:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T \qquad (2.146)$$

ΔH^0_T және ΔS^0_T шамаларының температураға тәуелділігі белгілі теңдеулермен өрнектеледі:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT ,$$

мұндағы ΔC_p – реакция өнімдері мен бастапқы реагенттердің жылусыйымдылықтарының айырымы.

ΔH^0_T және ΔS^0_T теңдеулерін (2.146)- өрнекке қойғанда, аламыз:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \qquad (2.147)$$

а) $\Delta C_p = 0$ (бірінші жуықтау) болса, (2.147)-теңдеу мына түрге келеді:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

Ал $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P$, сонда тепе-теңдік константасы мына формула бойынша есептеледі:

$$RT\ln K_p = -\Delta H^0_{298} + T\Delta S^0_{298}$$

ә) ΔC_p нөлге тең емес, тұрақты (екінші жуықтау).

Бұл жағдайда (2.147) өрнекті интегралдап, аламыз:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \left[(T - 298{,}16) - T \ln \frac{T}{298{,}16} \right] \qquad (2.148)$$

ΔG^0_T мәнін анықтағаннан кейін тепе-теңдік константасы оңай есептеледі:

$$RT \ln K_p = -\Delta G_T^0$$

б) ΔG^0_T шамасын (тепе-теңдік константасын) дәл есептеу қажет жағдайда, ΔC_p (1.52)-теңдеу бойынша бейнеленіп,

$\Delta C_p = \Delta a + \Delta в T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}$ (2.147)-теңдеуге қойылады және интегралданады:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta в T + \Delta c T^2 + \Delta c'/T^2)\mathrm{d}T - T\int_{298}^{T} (\frac{\Delta a}{T} + \Delta в + \Delta c T + \Delta c'/T^3)dT =$$

$$= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \left[\Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta в(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T^3 - 298^3) + \Delta c'\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right] -$$

$$- T\left[\Delta a(\ln T - \ln 298) + \Delta в(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta c(T^2 - 298^2) - \frac{1}{2}\Delta c'\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right)\right]$$

Енді *а, в, с, с′* – коэфициенттері бар бірдей мүшелерді топтастырып және M_0 және $M_{1,} \ldots M_n$ деген белгілеулер киргіземіз:

$$M_0 = \ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1,$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}(n \neq 0)$$

Жинақтап жазсақ:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (2.149)$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} – тек температураға тәуелді және олар әртүрлі температураларда есептеліп, кестеленуі мүмкін М. И. Темкин мен Л. А. Шварцманның құрған осындай кестесінің негізінде есептеулер жүргізу өте ыңғайлы. ΔG^0_T есептеу үшін (2.149) -теңдеудегі тұрақтылар (*a, b, c, c′, M_0, M_1, M_2, M_{-2}*) анықтама кестесінен (5-қосымша) алынады. $RT\ln K_P = -\Delta G^0_T$ теңдеуге (2.141) ΔG^0_T мәнін қойғанда $\ln K_{P(T)}$ мәні мына қатынастан есептелінеді:

$$\ln K_{p(T)} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{1}{R}(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (2.150)$$

Жаттығулар

1. Массалар әрекеттесу заңы (МӘЗ). Тепе-теңдік константаларын кинетикалық әдіспен қорытындылау.

2. Тепе-теңдік константаларын өрнектеу әдістері. Мына реакция үшін K_p мен K_c арасындағы байланысты көрсетіңдер: NH_4HS (қ) = NH_3 (г) + H_2S (г)

3. Тепе-теңдік заңын термодинамикалық әдіспен (химиялық потенциал арқылы) идеал газдар қатысатын гомогенді реакциялар үшін қорытындылаңдар.

4. Вант-Гофф изобара, изохора теңдеулері нені анықтайды?

5. Химиялық реакцияның изотерма теңдеуі және оның маңызы қандай?

3-ТАРАУ

ЕРІТІНДІЛЕР. ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК

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 *бинарлы 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: газ, сұйық және қатты ерітінді. Сұйық ерітінділерді екі топқа бөледі: электролиттердің ерітінділері және электролит еместердің ерітінділері.

3.1. Парциал мольдік шамалар

Идеал ерітіндінің көлемі оның компоненттерінің көлемдерінің қосындысына тең болады. Бірақ, мұндай жағдай реал ерітінділер үшін орындалмайды. Мысалы, 100 мл күкірт қышқылына 100 мл су қосқанда, 182 мл ерітінді түзіледі және айтарлықтай жылу бөлінеді. Су мен қышқыл әрекеттеседі және H_2SO_4 суда иондарға ыдырайды. Нәтижесінде ерітіндідегі су мен қышқылдың қасиеттері араластырғанға дейінгіден өзгеше болады. Мұндай ерітінділерді термодинамикалық сипаттау үшін парциал мольдік қасиеті деген түсінік енгізілген. Зат ерігенде ерітіндінің компонентіне айналады да жекелік қасиетін жоғалтады.

Ерітіндінің қасиеттері термодинамикалық шамалармен (V, H, F, G және т.б.) сипатталады. Әдетте бұл сипаттамалар тұтас ерітінді үшін қолданылады, бірақ оны құрап тұрған компоненттеріне қатысты емес. Ерітіндінің көлемін дәл өлшеп білуге болады, ал оның компоненттерінің қандай жеке көлем алып тұрғаны белгісіз. Ал әр компоненттің ерітіндінің қасиетіне қосатын үлесін анықтау өте маңызды. Мұндай сипаттама *парциал шама* деп аталады. Санмен белгілеуге болатын көптеген қасиеттерді 2 топқа бөлуге болатыны белгілі: *экстенсивті және интенсивті*.

Экстенсивті қасиет заттың мөлшеріне пропорционал. Оған, мысалы: көлем, масса, ішкі энергия, энтальпия, энтропия жатады. Бірдей екі кесек металдың ішкі энергиясы бір кесекке қарағанда екі есе көп. Системаның экстенсивті қасиеттері оны құрап тұрған бөліктерінің экстенсивті қасиеттерін аддитивті қосқанға тең. Системаны құрап тұрған барлық компоненттердің массасын тұрақты қысым мен температурада n есе арттырсақ, онда системаның интенсивті қасиеттері (концентрация, қысым, молярлық көлем, т.б.) өзгермейді, ал экстенсивті (жалпы көлем, жылусыйымдылық, т.б.) – n есе өседі.

Ерітінділердің *интенсивті қасиеттері* (температурасы, қысымы сияқты қасиеттері заттың мөлшеріне тәуелді емес) олардың құрамымен анықталады. Мысалы, компоненттің ерітінді үстіндегі бу қысымы оның концентрациясына тәуелді. Системаның әр бөліктеріндегі интенсивті қасиеттерінің шамалары теңесуге тырысады. Интенсивті шаманы өлшеу – оның өзгерісі белгілі бір экстенсивті шаманың өзгеруімен жүретініне негізделген.

Температураны өлшеу үшін заттың температураға байланысты көлемінің өзгерісін, яғни экстенсивті қасиетінің өзгерісін қолданады.

n_1 моль 1-компоненттен, n_2 моль 2–компоненттен, n_3 моль 3-компоненттен және т.б. тұратын ерітіндінің экстенсивті термодинамикалық қасиетін $g_{жалпы}$ деп белгілейік. Бұл қасиеттің қысымға, температураға және ерітінді компоненттерінің моль сандарына тәуелділігін (3.1) -теңдеу көрсетеді:

$$g_{жалпы} = f(p, T, n_1, n_2 \ldots) \qquad (3.1)$$

Тұрақты қысым мен температурада (T=const, P= const):

$$g_{\text{жалпы}} = f(n_1, n_2, n_3, \ldots) \qquad (3.2)$$

Экстенсивті қасиеттері күй функциялары болатындықтан, олардың бірінің өзгерісі (мысалы, көлемнің V) бұл өзгерісті іске асырып тұрған әдіске байланысты емес, яғни олар толық дифференциалдар:

$$dg_{\text{жалпы}} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial g_{\text{жалпы}}}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_j} dn_2 + \ldots \qquad (3.3)$$

Р, Т және құрам тұрақты болған жағдайда экстенсивті қасиеттің әр компоненттің моль саны бойынша туындысы парциал мольдік шама (ПМШ) деп аталады. Ерітіндегі і – компоненттің парциал мольдік шамасы деп Р және Т тұрақты болғанда і – компоненттің 1 молін ерітіндінің өте үлкен мөлшеріне қосқанда ерітіндінің берілген экстенсивті қасиетінің өзгерісін айтады.

Ерітіндінің өте үлкен көлеміне і–компоненттің 1 молі қосылғаннан ерітіндінің құрамы іс жүзінде өзгермейді. Олай болса, ерітіндінің құрамын бұл жағдайда тұрақты деп қарауға болады. Сондықтан ерітіндіде байқалатын эффект осы қосылған 1 моль затқа байланысты есептеледі.

Парциал мольдік шамаларды үстінен қойылған көлденең сызықшамен белгілейді, мысалы парциал мольдік көлем $\overline{V}$, парциал мольдік энтропия $\overline{S}$, т.с.с. Төменгі индекс ерітінді компонентінің нөмірін көрсетеді және 1 деген нөмірмен әдетте, еріткішті белгілейді. Мысалы, екі компонентті (бинарлы) ерітінді үшін,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_j} = \overline{g}_1 \; ; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_j} = \overline{g}_2 \qquad (3.4)$$

V, H, C_p – көлем, энтальпия, жылусыйымдылық таза заттар үшін. $\overline{V}_1$, $\overline{H}_1$, $\overline{C}_{P_1}$ – ерітіндідегі еріткіштің парциал мольдік көлемі, энтальпиясы, жылусыйымдылығы; ал $\overline{V}_2$, $\overline{H}_2$, $\overline{C}_{P_2}$ –

ерітіндідегі еріген заттың парциал мольдік шамалары болып саналады.

Мысалы, (3.3)–теңдеуге сәйкес, гомогенді бинарлы ерітіндінің көлемі (V) компоненттерінің моль сандарына, қысымға және температураға тәуелді болатындықтан, төмендегідей өрнектеледі:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} dn_2 + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} dT \quad (3.5)$$

Температура мен қысым және екінші компоненттің моль сандары тұрақты болғанда көлемнің і-компоненттің моль саны бойынша дербес туындысы парциал мольдік көлем деп аталады және $\overline{V_i}$ деп белгіленеді. Сонда

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (3.6)$$

(3.6) – тәуелділікті былайша сипаттауға болады: $\overline{V_i}$ - і-компоненттің бір молін тұрақты температура мен қысымда ерітіндінің өте үлкен мөлшеріне қосқанда ерітінді көлемінің өзгерісі.

Парциал мольдік көлемнің (3.6) – өрнегін (3.5) -теңдеуге қойсақ аламыз:

$$dV = \overline{V_1} dn_1 + \overline{V_2} dn_2 \quad (3.7)$$

Парциал мольдік шамалар ерітіндінің қасиетін емес, оның қасиетінің өзгерісін көрсетеді (ерітіндегі 1 моль компонент қосқанда оның экстенсивті қасиетінің өзгерісін көрсетеді). Сондықтан парциал мольдік шамалардың мәні, таза заттардың қасиеттері үшін мағынасыз. Мысалы, парциал мольдік көлемнің мәні теріс болуы мүмкін. Оның себебі, ерітіндіге компонент қосқанда молекулалардың әрекеттесуі нәтижесінде көлемінің кішіреюінен болады.

Парциал мольдік шамалардың негізгі теңдеулері. Гиббс-Дюгем теңдеулері.

Ерітінді компоненттерінің парциал мольдік шамалары өзара байланысты. Ендеше, бинарлы ерітіндінің бір компонентінің бу қысымының концентрацияға тәуелділігі белгілі болса, онда екінші компоненттің бу қысымын есептеп шығаруға болады.

Бұл жағдай ерітіндінің термодинамикалық сипаттамалары үшін қажет болатын тәжірибелік анықтауларды азайтуға мүмкіндік береді.

Парциал мольдік шамалардың арасындағы байланысты мына жолмен табуға болады. (3.4) - өрнектен парциал мольдік шамалардың мәндерін (3.3) – теңдеуге қойсақ мынадай теңдеу алынады:

$$dg = \overline{g}_1 dn_1 + \overline{g}_2 dn_2 + ... \qquad (3.8)$$

Алынған теңдеудегі dg -1,2 ... компоненттердің dn_1, dn_2... мольдерін қоскқанда ерітіндінің қасиетінің өзгерісі. Қасиеттің шамасын табу үшін тұрақты құрамда (3.8) -теңдеуді интегралдау қажет. Берілген ерітіндіге аз мөлшерде концентрациясы дәл сондай ерітінді қосылды дейік. Сонда g_1, g_2…өзгермейді және осы жағдайда (3.8)- теңдеуді интегралданғаннан кейін аламыз:

$$g_{\text{жалпы}} = \overline{g}_1 n_1 + \overline{g}_2 n_2 + ... \qquad (3.9)$$

Бұл (3.9)-теңдеу *Гиббс-Дюгемнің бірінші теңдеуі* деп аталады. Мұнда интегралдау тұрақтысы нөлге тең, себебі $n_1=n_2=…=0$ болғанда, $g_{\text{жалпы}} =0$

Сонымен, кез келген ерітіндінің экстенсивті қасиетін оның компоненттерінің қасиеттерін аддитивті қосып табуға болады. Ол үшін олардың парциал мольдік шамалары пайдаланылуы шарт.

Мысалы: $$C_{\text{р жалпы}} = n_1 \overline{C}_{P1} + n_2 \overline{C}_{P2} + ... n_i \overline{C}_{Pi} \qquad (3.10)$$

Егер ерітіндінің мөлшерін де, құрамын да бір уақытта өзгертетін болсақ, онда g қасиетінің өзгерісін (3.9) -өрнекті дифференциалдау арқылы табамыз:

$$dg = \overline{g}_1 dn_1 + n_1 \overline{dg}_1 + \overline{g}_2 dn_2 + n_2 \overline{dg}_2 ... \qquad (3.11)$$

(3.8)-теңдеу мен (3.11)-өрнекті салыстырудан аламыз:

$$\overline{g}_1 dn_1 + \overline{g}_2 dn_2 + ... = \overline{g}_1 dn_1 + n\overline{dg}_1 + \overline{g}_2 dn_2 + n_2 \overline{dg}_2 ... \qquad (3.12)$$

$$n_1 \overline{dg}_1 + n_2 \overline{dg}_2 + ... = 0 \qquad (3.13)$$

Бұл (3.13)-теңдеу Гиббс-Дюгемнің екінші теңдеуі деп аталады. Бұл теңдеуді барлық компоненттердің моль сандарының қосындысына ($\sum n$) бөлсек, мольдік үлеспен (x) анықталатын қатынас аламыз:

$$x_1 \overline{dg}_1 + x_2 \overline{dg}_2 + ... = 0 \qquad (3.14)$$

Алынған (3.14)-өрнек те Гиббс-Дюгемнің екінші теңдеуі.

(3.9), (3.13), (3.14) – өрнектер *Гиббс-Дюгем теңдеулері деп аталады*.

(3.9) - өрнекті Σn -ге бөлсек, ерітіндінің 1 молінің қасиеті анықталады:

$$g = x_1 \overline{g}_1 + x_2 \overline{g}_2 + ...,$$

мұндағы $$g = \frac{g_{жалпы}}{\sum n}$$

Гиббс-Дюгем теңдеулері парциал мольдік шамаларды ерітіндінің құрамымен байланыстырады.

3.2. Ерітінділердің құрамын белгілеу әдістері

Ерітіндінің маңызды сипаттамасы – оның құрамы. Құрам компоненттердің концентрациясымен белгіленеді. 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 і-компонентінің массалық үлесі - і-компоненттің массасының (m_i) ерітіндідегі барлық компоненттердің (еріткішті де қоса) массаларының (г) қосындысының қатынасына тең өлшемсіз физикалық шама:

$$\omega_i = \frac{m_i}{(m_1 + m_2 + ... + m_i + m_k)} \qquad (3.15)$$

Ерітіндідегі барлық компоненттердің массалық үлестерінің қосындысы 1-ге тең.

Бұл әдісте ерітіндінің құрамын *массалық процентпен* белгілеу кең таралған («проценттік концентрация»). Мысалы, 20% - ерітінді – 100 г ерітінді де 20 г еріген зат бар екенін білдіреді. Массалық процент компоненттің мольдік үлесін 100-ге көбейткенге тең. Барлық компоненттердің массалық проценттерінің қосындысы 100-ге тең.

2) *Мольдік* (м*олярлық) үлес.* Ерітіндінің і-компонентінің мольдік үлесі (x_i)-і-компоненттің моль санының (ν_i) ерітіндідегі барлық компоненттердің моль сандарының қосындысының қатынасына тең өлшемсіз физикалық шама:

$$x_i = \frac{\nu_i}{(\nu_1 + \nu_2 + ... + \nu_k)} = \frac{\nu_i}{\sum \nu} \qquad (3.16)$$

Массалық және мольдік үлестерді бірлік үлесінде немесе процентпен (пайызбен) анықтайды.

Ерітіндідегі барлық компоненттердің массалық және мольдік үлестерінің қосындысы бірге тең.

3) *Мольдік* (м*олярлық) концентрация* – 1 литр ерітіндідегі еріген заттың моль саны (ν):

$$C = \nu/V \text{ (моль/л немесе моль/дм}^3 \text{ және т.с.с.),} \qquad (3.17)$$

мұндағы V – ерітіндінің көлемі.

Молярлық концентрацияның өлшем бірлігі - моль/л немесе моль/дм^3 және т.с.с. 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 (молялдық концентрация).

4) Еріген *заттың молялдық концентрациясы* (*в)* – еріген заттың 1000 г еріткіштегі (m_1) моль саны:

$$в = \nu/m_1 \text{ (моль/кг)} \qquad (3.18)$$

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

5) *Эквиваленттік молярлық концентрация* $C_{экв}$ – еріген заттың эквиваленттік моль санының (ν) ерітіндінің көлеміне қатынасына тең физикалық шама:

$$C_{экв} = \nu_{экв} / V \ (\text{моль/л}) \qquad (3.19)$$

Эквиваленттік молярлық концентрацияның өлшем бірлігі – моль/л немесе моль/м^3;

Концентрациясы эквиваленттік молярлықпен белгіленген ерітінділерді пайдаланып, олардың еріген заттары толығымен өзара әрекеттесуі үшін ерітінділерді қандай көлемдік қатынаста араластыру керек екенін алдын ала есептеуге болады.

Айталық, көлемі V_1, концентрациясы $C_{1(экв)}$ 1-зат көлемі V_2, концентрациясы $C_{2(экв)}$ 2-затпен әрекеттессін. Заттар эквиваленттік мөлшерде әрекеттесетіндіктен

$$V_1 C_{1(экв)} = V_2 C_{2(экв)}$$
$$\text{немесе } V_1 : V_2 = C_{2(экв)} : C_{1(экв)}$$

Демек, әрекеттесуші заттардың көлемдері олардың эквиваленттік концентрацияларына кері пропорционал. Осы тәуелділіктің негізінде ерітінділердің әрекеттесетін көлемдерін ғана емес, сонымен қатар, ерітінділердің реакцияға жұмсалған көлемдері бойынша олардың концентрацияларын анықтауға болады.

6) *Массалық концентрация* C_m – еріген заттың массасының (g) ерітіндінің көлеміне (V) қатынасы:

$$C_m = g / V \quad (\text{кг/м}^3, \ \text{г/л, т.с.с.}) \qquad (3.20)$$

Ерітіндінің титрі де – массалық концентрация, бірақ ол еріген заттың 1 мл ерітіндідегі грамм санын көрсетеді, г/мл.

1-мысал:

Күкірт қышқылының 40 мл ерітіндісін нейтралдау (бейтараптау) үшін оған эквиваленттік концентрациясы 0,2 моль/л тең 24 мл сілті ерітіндісі жұмсалды. Алынған H_2SO_4 ерітіндісінің эквиваленттік концентрациясын анықтау қажет.

Шешуі: Күкірт қышқылының белгісіз эквиваленттік концентрациясын *x* деп белгілеп, аламыз:

$$40:24= 0,2:x \qquad x= 24\cdot 0,2/40 = 0,12 \quad \text{моль/л}$$

Жауабы: $С_{экв} = 0,12$ моль/ л.

2-мысал:

Күкірт қышқылының эквиваленттік концентрациясы $С_{экв}$ =0,1 моль/л болатын 1 л ерітіндісін дайындау үшін қышқылдың қандай массасы қажет?

Шешуі: H_2SO_4 екі негізді қышқыл болғандықтан, эквивалент саны екіге тең; ½ моль қышқыл, яғни эквиваленттік массасы:

$$M(H_2SO_4) =98/2=49 \text{ г/ моль-экв;}$$

Жауабы: эквиваленттік концентрациясы 0,1 моль/л 1 л ерітінді дайындау үшін 4,9 г H_2SO_4 қажет.

3.3. Ерігіштік. Еру процестері

Еруді бірнеше заттардың жай ғана араласуы деп қарауға болмайды. Еру процесі компоненттердің 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 ерітіндіге үздіксіз көшіп жатқанда, екінші бір бөлігі қайтадан еритін затқа қайтып жатады. Нәтижесінде, бір уақыт бірлігінде берілген температурада екі бағыттағы молекулалар саны теңескенде еріген заттың шекті концентрациясы орнайды. Бұл нағыз динамикалық тепе-теңдік орнайды деген сөз. Мұндай ерітіндіні *қаныққан* деп, ал қаныққан ерітіндінің 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 – $моль/дм^3$.

3.3.1. Газдың сұйықтықта еруі

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

Газдардың сұйықтықта еруін анықтайтын ең маңызды фактор – газдың парциал қысымы. Тәжірибе жүзінде табылған Генри заңы бойынша:

– еріген заттың парциал қысымы сұйытылған ерітінділерде оның мольдік үлесіне тура пропорционал:

$$p_2 = k_2 x_2 , \qquad (3.21)$$

мұндағы p_2 – газдың парциал қысымы, x_2 – газдың ерітіндідегі мольдік үлесі, k_2 - Генри тұрақтысы.

Есте ұстайтын жәйт: зат еру кезінде молекулалық массасын өзгертпейтін, яғни еріткіш пен еритін зат арасында әрекеттесулер болмайтын жағдай үшін ғана (3.21)-теңдеудің қолданылуы дұрыс болады.

Қоспадағы газдардың ерігіштігі олардың парциал қысымдарына тура пропорционал болатынын Дальтон көрсеткен және әр газдың ерігіштігі басқа газдардың қатысына тәуелді емес. Мысалы, ауадағы оттектің суда ерігіштігі азотпен салыстырғанда екі есе жоғары, демек, ерітіндідегі ауа судың үстіндегі ауамен салыстырғанда оттекпен көбірек байыған.

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

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

$$N_2 \text{ (газ)} = 2N \text{ (темірдегі ерітінді)}$$

Бұл жағдай үшін (3.21) – теңдеуді жазсақ: $p_{N_2} = k_2 C_N^2$; осыдан азот атомының темірдегі концентрациясы:

$$C_N = \sqrt{\frac{p_{N_2}}{K_2}} \qquad (3.22)$$

Демек, *екіатомды газдардың (N_2, O_2, H_2, т.б.) металдарда ерігіштігі олардың парциал қысымының түбір астындағы мәніне пропорционал болады.*

(3.22) - теңдеу *Сивертс заңы* деп аталады.

3.3.2. Қатты заттың сұйықтықта еруі

Қатты заттың сұйықтықта еруі заттың және еріткіштің табиғатына, температураға тәуелді. Газдардан айырмашылығы: қатты заттардың ерігіштігі қысым өзгергенде өте аз өзгереді. Қатты заттардың сұйықтықта 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 сіңірумен жүреді (эндотермиялық процесс) және ол энергияны көбірек қажет еткен сайын қатты зат қиынырақ ериді. Бұған сольваттану экзотермиялық процесінде бөлінетін энергия жұмсалады. Тұздың еру процесінің жылулығын ($\Delta H_{еру}$) екі шаманың қосындысы ретінде көрсетуге болады: кристалл торының бұзылу жылулығы (ΔH_1) және кристалдық тордан бөлініп шыққан иондардың еріткіш молекулаларымен әрекеттесу (мұндай әрекеттесуді *сольваттану*, немесе, егер еріткіш су болса *гидраттану* деп атайды) жылулығы (ΔH_2):

$$\Delta H_{еру}=\Delta H_1+\Delta H_2 \qquad (3.23)$$

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

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

3.3.3. Сұйықтықтардың бір-бірінде ерігіштігі

Екі сұйықтықты араластырғанда олардың ерігіштігінің үш жағдайы болуы мүмкін: 1. Сұйықтықтар бір-бірімен кез келген қатынаста біртекті ерітінді түзеді (су–спирт, су–глицерин); 2. Сұйықтықтар бір-бірінде толық ерімейді (шекті ерігіштік, су–эфир); 3. Сұйықтықтар бір-бірінде іс жүзінде ерімейді (су– бензол).

Практикада маңызы бар 2-жағдайды толығырақ қарастырайық; ерігіштік диаграммасының үш типі кездеседі.

1) Температура жоғарылағанда екі сұйықтықтың өзара ерігіштігі артады, тіпті шексіз еруге әкелуі мүмкін. Мұндай жиі кездесетін жағдайларда, мысалы, 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) ерітінді түзіледі (3.1-сурет).

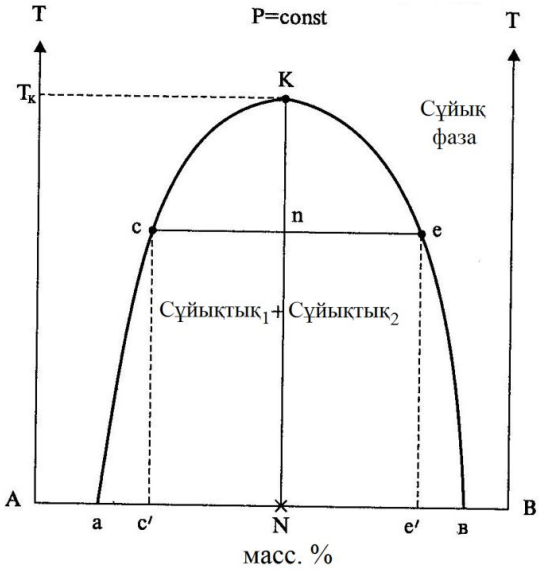
Гомогенді система (ерітінді) түзілетін температураны *ерудің кризистік температурасы* ($T_к$) деп атайды. Мұндай системаларды *жоғарғы кризистік еру температурасы бар системалар* деп атайды.

Мысалы, фенолдың суда еруі (Т = 293 К) – массасы бойынша 8,36 %. Фенолды ары қарай қоссақ сұйық ерітінді 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 (с және *е*). Т=65,84^{0}С болғанда екі қабаттың

концентрациялары теңеседі де, ең жоғарғы К нүктесінде система бір фазалыққа айналады. 65,84^{0}С температура *ерігіштіктің жоғарғы кризистік температурасы* деп аталады. Бұл температурадан жоғары фенол мен су бір-бірінде кез келген қатынаста шексіз ериді.

Жалпы алғанда, *a* К қисығы – В сұйықтықтың А сұйықтықтағы еру қисығы. *b*К қисығы – А сұйықтықтың В сұйықтықтағы еру қисығы.

Қабаттану қисығы мен абсцисса өсі арасындағы гетерогенді аудан екі сұйық фазаның (екі сұйық қабаттың), яғни В-ның А-дағы қаныққан ерітіндісі және А-ның В-дағы қаныққан ерітіндісінің тепе-тең күйіне сәйкес келеді. Бұл гетерогенді аймақтың ішіндегі тепе-теңдіктегі фазалардың саны Ф=2, компоненттер саны К=2 (А+В). Гиббстің фазалар ережесі бойынша (3.9-тарауды қара), еркіндік дәрежелерінің саны (Р=const кезінде) С=К-Ф+1=2-2+1=1. Система моновариантты (бір вариантты).



3.1-сурет. А және В компоненттерінің ерігіштігінің температураға тәуелділігі

Мұндай қабатқа бөлінетін системаның ерекшелігі – тұрақты температурада жалпы системаның құрамы өзгерген кезде қабаттану қисығының ішкі аймағындағы гетерогенді системаның тепе-теңдіктегі жеке фазаларының (*сұйықтық$_1$–сұйықтық$_2$*) құрамдары өзгермей қалады, тек олардың сандық қатынасы өзгереді. Температура өзгергенде ғана тепе-теңдіктегі сұйық фазалардың құрамдары өзгереді. Кризистік температурада фазалардың құрамдары теңеседі, яғни система гетерогенді күйден гомогенді күйге ауысады.

Сұйықтық$_1$+сұйықтық$_2$ фазаларының құрамы *жалғағыш түзу ережесі* бойынша, берілген фигуративті нүкте арқылы өтетін және абсцисса осіне параллель болатын ноданың қабаттану қисығымен қиылысу нүктелері арқылы анықталады.

Мысалы, n фигуративті нүктесіне құрамы N нүктесіне В компонентінің мольдік немесе массалық үлесі сәйкес келетін болса, ноданың қабаттану қисығымен қиылысатын фигуративті *с* нүктесіне құрамы *с′*екі сұйық фазаның тепе-теңдігі, яғни В-ның А-дағы қаныққан ерітіндісі, ал *е* ′құрамдағы екі сұйық фазалардың тепе-теңдігіне, яғни А-ның В-дағы қаныққан ерітіндісіне фигуративті *е* нүктесі сәйкес келеді.

Ерігіштік қисығы (аКв) екі фазалық системадан тұратын гетерогенді аймақты шектеп қоршап тұрады (3.2-сурет). Диаграмма бойынша фазалардың массаларының арасындағы сандық қатынасты *иін ережесі* арқылы анықтауға болады. Мысалы, n нүктесінде система екі қаныққан ерітіндінің қабаттарына бөлінеді: фенолдың судағы және судың фенолдағы ерітінділері. *Иін ережесі* бойынша (3.10 – тарауды қара), *тепе-теңдіктегі фазалардың массалары фигуративті нүктемен бөлінген ноданың кесінділеріне кері пропорционал.* Олай болса, *n-c* және *n-e* кесінділері осы ерітінділердегі компоненттердің сандық қатынасын анықтайды:

$$m(c)/m(e) = (n\text{-}e)/(n\text{-}c),$$

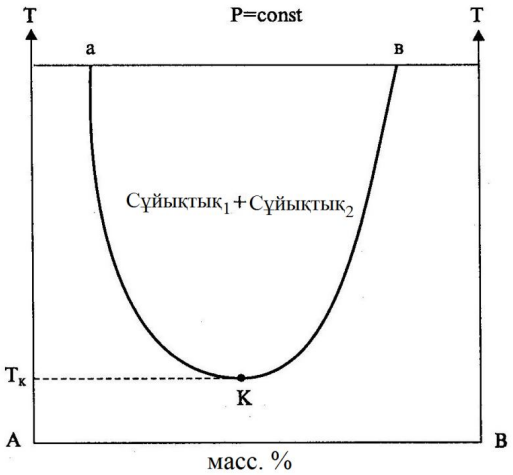
мұндағы m(c) – құрамы с нүктесіндегі сұйық фазаның (фенолдың судағы) массасы, m (*e*) – *e* нүктесіндегі сұйық фазаның (судың фенолдағы) массасы, (*n-e*) және (*n-c*) - нодадағы сәйкес кесінділердің ұзындықтары.

Кризистік К нүктесін диаграммада анықтау үшін В.Ф. Алексеев ережесі қолданылады. Бұл ережеге сәйкес, тепе-теңдіктегі сұйық фазалардың құрамдарын бейнелейтін нүктелердің арасында орналасқан нодалардың ортасы кризистік нүктеден басталатын бір түзудің бойында жатады (KN түзуі). Көпшілік системаларда KN түзуі құрам өсіне перпендикуляр болмайды.

2) Шекті араласатын сұйықтықтардың бір-бірінде ерігіштігі температура төмендегенде артады.

Сирек кездесетін жағдайларда сұйықтықтардың өзара ерігіштігі температура төмендегенде артады. Мұндай системаларға, мысалы, су-триэтиламин, су – 2,4,6 – триметилпиридин және т.б. жатады. Температура төмендегенде өзара ерігіштігі артатын екі сұйықтықтан тұратын системаны *төменгі кризистік еру температурасы бар системалар* деп атайды.

3.2-суретте төменгі кризистік еру температурасы бар шекті араласатын А және В сұйықтықтардың ерігіштігінің температураға тәуелділігі диаграммасы келтірілген. К – нүктесі төменгі кризистік нүкте; $Т_к$ – төменгі кризистік еру температурасы; аКв – қабаттану қисығы.



3.2-сурет. Төменгі кризистік температурасы бар шекті араласатын сұйықтықтардың ерігіштігінің температураға тәуелділігі

$Т_к$ температурасынан жоғары, қабаттану қисығымен шектелген аймақта тепе-теңдікте екі сұйық фаза болады; система – гетерогенді.

$Т_к$ температурасынан төменгі аймақта А және В сұйықтықтары бір-бірінде кез келген қатынаста шексіз ериді. Себебі, төменгі температураларда екі типтегі молекулалар өзара әлсіз комплексті қосылыстар түзуге қабілетті болуы мүмкін, нәтижесінде ерігіштігі артады. Температура жоғарылағанда бұл комплекстер ыдырап кетеді де, компоненттердің бір-бірінде ерігіштігі төмендейді.

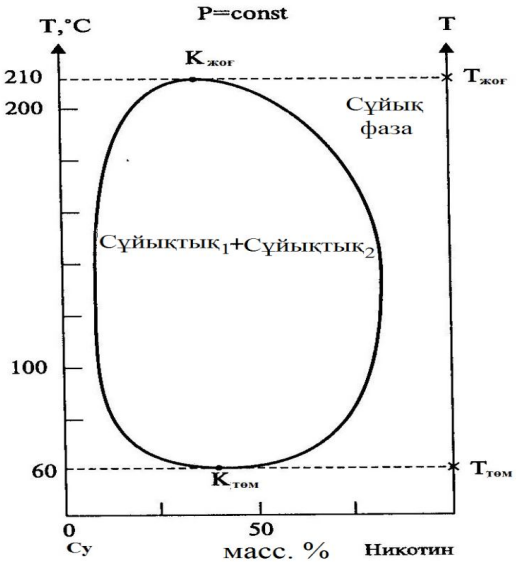
3) Жоғарғы да және төменгі де кризистік еру температуралары бар бинарлы системалар

$Т_{жоғ}$ температурадан жоғары және $Т_{төм}$ температурадан төмен температураларда А және В компоненттері бір-бірінде кез-келген қатынаста шексіз ериді. Мұндай системалар өте сирек кездеседі. Оның мысалына жақсы зерттелген *су – никотин* системасын келтіруге болады. Мұндай системаларда төмен температураларда комплекстер (ассоциаттар) түзіліп, жоғарырақ температураларда олар ыдырайды. Бірақ температура одан әрі жоғарылағанда жылулық қозғалыстың әсерінен қоспа гомогенденеді. Су – никотин қоспасында қабатқа бөліну аймағы 61 мен 210^0 С аралығында жатады (3.3-сурет).

Тұйық контур түрінде болатын қабаттану қисығының ішінде гетерогенді системаның тепе-теңдігі орын алады: $сұйық_1$ (никотиннің судағы қаныққан ерітіндісі) және $сұйық_2$ (судың никотиндегі қаныққан ерітіндісі).

Қабаттану қисығы контурының сыртында А және В компоненттері бір-бірінде толығымен еріп гомогенді ерітінді түзеді.

Қабаттану (еру) қисығында жататын нүктелер үш сұйық фазаның гетерогенді тепе-теңдігіне сәйкес келеді: *$сұйық_1$* (никотиннің судағы қаныққан ерітіндісі), *$сұйық_2$* (судың никотиндегі қаныққан ерітіндісі) және *сұйық* фаза (су мен никотиннің әр түрлі құрамдағы сұйық ерітінділері).



3.3-сурет. Су мен никотиннің өзара ерігіштігінің құрамына және температураға тәуелділігі

Жаттығулар

1. «Ерітінді», «еріген зат» және «еріткіш» түсініктерін беріңдер.
2. Ерітінді құрамын белгілеудің әдістері қандай?
3. Ерігіштік және қаныққан ерітінді дегеніміз не?
4. Генри заңын түсіндіріңдер.
5. Сольваттану және гидраттану деген не?
6. Жоғарғы және төменгі кризистік еру температуралары нені көрсетеді?
7. Құрамында 100 грамм ерітіндіге шаққанда 8 г натрий хлориді бар ерітіндінің тығыздығы 1,0541 г/ мл. Ерітіндінің концентрациясын есептеңдер:

а) мольдік, ә) молялдық.

Жауабы: а) 1.44; ә) 1.49.

3.4. Еріген заттың екі фазаның арасында таралуы. Экстракция

Екі сұйық фазадан тұратын системаға үшінші зат қосса, қосылған зат екі фазада әртүрлі тепе-теңдік концентрацияларымен таралады. Заттың екі фазадағы концентрацияларының қатынасы *таралу коэффициенті* (К) деп аталады:

$$C_1/C_2 = K \qquad (3.24)$$

(3.24) -теңдеу *Нернстің таралу заңы* деп аталады.

Нернстің таралу заңының тұжырымдамасы:

еріген заттың екі сұйық фазаның арасында тұрақты температурада таралуы (екі фазадағы концентрацияларының қатынасы) таралу константасымен К анықталады.

Еритін заттың екі сұйық фазаға қосылған мөлшері айтарлықтай көп болмаса, таралу коэффициенті концентрацияға тәуелді болмайды.

Төменде екі сұйық фазада – бромоформмен қаныққан су (H_2O) және сумен қаныққан бромоформ ($CHBr_3$) арасында бромның таралуы келтірілген:

1 л судағы бромның моль саны	0,0075	0,015	0,022	0,029	0,0366
1 л бромоформдағы бромның моль саны	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$K = \frac{C_{CHBr_3}}{C_{H_2O}}$	66,7	66,7	68,2	69,0	69,5

Бромның су мен бромоформ арасында таралу коэффициенті

$$K=C_{орг}/C_{сулы},$$

орташа алғанда К=68 болатынын көреміз, яғни тұрақты деуге болады. Мұндағы $C_{орг}$ және $C_{сулы}$- бромның сулы және органикалық (бромоформдық) фазалардағы тепе-теңдік концентрациялары.

Егер құрамында еріген иод бар суға сумен араласпайтын бромоформ қосса және жақсылап шайқап, тепе-теңдік орнағаннан кейін иодтың екі фазадағы концентрациясын анықтаса, судағыға қарағанда иодтың бромоформдағы концентрациясы шұғыл

артатынын байқауға болады. Осылайша, бромоформның көмегімен еріген иодтың айтарлықтай мөлшерін судан бөліп алуға (экстракциялауға) мүмкіндік туады. Таралу заңының негізінде еріген затты ерітіндіден бірінші ерітіндімен араласпайтын екінші ерітіндімен бөліп алу тәсілі *экстракция* деп аталады.

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 түзуімен немесе еріткіштің қасиетін өзгертуімен экстракцияланатын заттың таралуына күшті әсер етеді. Оның мысалына экстракция кезінде еріткіштен тұзбен бөліп алу («высаливание») процесін келтіруге болады. Затты судан 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. Экстракция әдісі кейбір заттарды бір-бірінен айырып алу мүмкін болмаған жағдайда жиі қолданылады.

3.5. Идеал 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 қасиеттері жағынан компоненттері бір-біріне өте жақын ерітінділерді қарастырамыз. Мысалы, оған изотоптардың немесе оптикалық изомерлердің ерітінділері жатады. Мұндай ерітінділерге, сонымен қатар, гомологтық көмірсутектердің қоспалары немесе табиғаты жағынан өте ұқсас заттардың балқымалары (Fe-Ni, FeO-MnO) жатады. Мұндай идеал ерітінділерді *жетілген ерітінділер* деп те атайды. Олардың ерекшелігі – түзілгенде жылу эффектісі болмайды және көлемі өзгермейді ($\Delta H=O$, $\Delta V=O$), себебі әртүрлі молекулалардың

арасындағы әрекеттесулері бірдей молекулалардың өзара әрекеттесу күшімен бірдей. Басқаша айтқанда, А және В компоненттері жетілген ерітінді түзетін болса, А...А, А...В, В...В молекулалық күштері өзара тең болады.

Идеал ерітіндінің түзілуі ішкі энергияның өзгеруінсіз жүреді. Сонымен идеал ерітінділердің энтальпиясы, көлемі, жылу сыйымдылығы ($g_{жалпы}$) таза компоненттердің (g^0_1, g^0_2) осындай қасиеттерінің аддитивті қосындысымен анықталады:

$$g_{жалпы} = n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0, \qquad (3.25)$$

мұндағы $g_{жалпы} – H_{жалпы}$, $C_p(_{жалпы})$, $V_{жалпы}$, $U_{жалпы}$.

$\Delta H = O$ болғандықтан $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ теңдігінен

$$\Delta G = -T\Delta S, \qquad (3.26)$$

яғни мұндай ерітіндінің түзілу тенденциясы (тұрақты температурада) тек қана энтропияның өсуімен анықталады. Бинарлы ерітіндінің энтропиясы:

$$S = \nu_1 S^0_1 + \nu_2 S^0_2 + \Delta S \qquad (3.27)$$

теңдеуімен анықталады,

мұндағы S^0_1, S^0_2 – бірінші және екінші компоненттің энтропиялары, ΔS – араласу энтропиясы.

Олай болса, ΔG әрқашан теріс мәнге ие: $\Delta G < O$, 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 қысымы таңдап алынады.

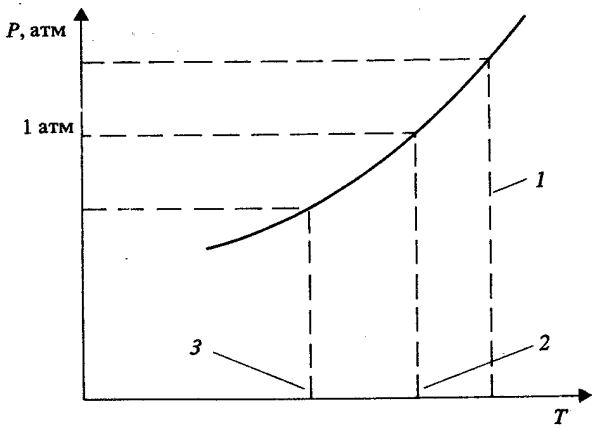
3.6. Ерітіндінің бу қысымы

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

1) булану процесі – сұйықтың еркін бетінен бу түзілуі. Булану әртүрлі температурада әр түрлі 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 буының максималь қысымы осы сұйықтың қанықкан бу қысымы (ҚБҚ) деп аталады (3.4-сурет).



3.4-сурет. Қанықкан бу қысымының температураға тәуелділігі.
1- сыртқы қысым > 101325 Па, 2- сыртқы қысым = 101325 Па
3- сыртқы қысым < 101325 Па

Температура жоғарылағанда энергиясы жоғары молекулалардың үлесі де өсетіндіктен, булану да өседі, демек қанықкан бу қысымы өседі. 3.1-суреттен көрініп тұрғандай, сыртқы қысым 101325 Па мәнінен көп болса, сұйықтың қайнау температурасы жоғарылайды, 101325 Па мәнінен аз болса, төмендейді.

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

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

3.7. Еріткіштің қаныққан бу қысымының төмендеуі. Рауль заңы.

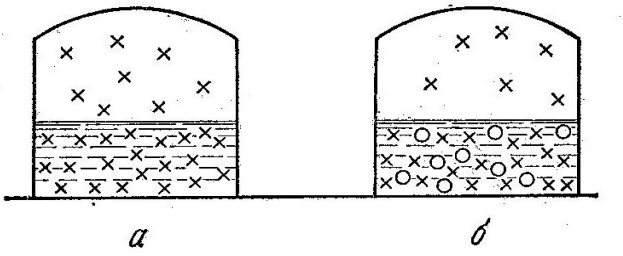
Бинарлы ерітіндінің компоненттерін 1 және 2 деп белгілесек, p_1 - ерітіндінің үстіндегі 1-компоненттің буының парциал қысымы, p_2 – екінші компоненттің буының парциал қысымы. Булану процесін қарапайым схемамен қарастырайық. Берілген заттың аз мөлшерін еріткіште еріткенде еріткіштің молекулаларының бірлік көлемдегі концентрациясы төмендейді және бірлік уақыттағы сұйық фазадан буға ұшып шығатын молекулаларының саны азаяды (3.5-сурет). Нәтижесінде сұйықтық пен будың арасындағы тепе-теңдік будың азырақ концентрациясында, яғни оның азырақ қысымында орнайды. Демек, ерітіндінің үстіндегі еріткіштің қаныққан буының қысымы таза еріткіштің үстіндегіге қарағанда азырақ болады. Ерітіндіде еріген заттың концентрациясы көбірек болған сайын еріткіштің бу қысымының төмендеуі де көбірек болады.

Екі компонент (еріткіш және еріген зат) идеал ерітінді түзетін болса, компоненттің ерітіндінің үстіндегі қаныққан буының қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесіне тура пропорционал болады. Төмендегі қатынастарға бағынатын ерітінділерді идеал деп атайды:

$$p_1 = p_1^0 X_1 \qquad (3.28)$$

$$p_2 = p_2^0 X_2 \qquad (3.29)$$

мұндағы p_1^0 және p_2^0 – ерітінді температурасында 1- және 2-компоненттердің таза күйіндегі бу қысымдары; p_1, p_2 – ерітіндінің үстіндегі қаныққан бу қысымдары.



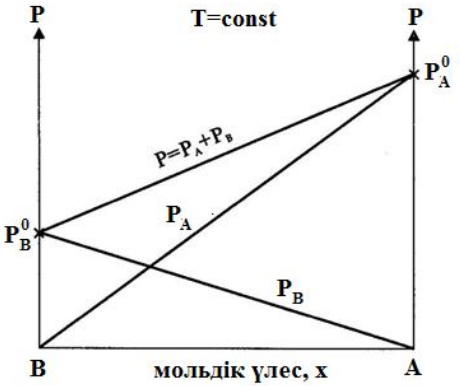
3.5-сурет. Еріткіштің булану схемасы:
а – таза еріткіштен (p_1^0); б – ерітіндіден (p_1) булануы

Осылайша, идеал ерітіндінің і-компонентінің буының парциал қысымы (P_i) оның сұйық фазадағы мольдік үлесіне (x_i) тура пропорционал, ал пропорционалдық коэффициенті (P^0_i) – таза еріткіштің бу қысымы. Бұл қатынасты 1887 жылы француз физигі Рауль эмпирикалық түрде тапқандықтан, (3.28) және (3.29)-теңдеулер *Рауль заңы* деп аталады.

Жалпы түрде Рауль заңының өрнегі:

$$P_i = P^0_i x_i \qquad (3.30)$$

Сонымен, *идеал ерітінді деп Рауль заңына бағынатын, яғни і-компоненттің барлық концентрацияларында (*$0 < x_i < 1$*) парциал қысымы сұйық фазадағы мольдік үлесіне пропорционал, ал пропорционалдық коэффициенті компоненттің таза күйіндегі қаныққан бу қысымына тең болатын ерітінділерді айтады* (3.6-сурет).



3.6-сурет. Идеал ерітіндінің парциал және жалпы қаныққан бу қысымының ерітінді құрамына тәуелділігі.

Идеал ерітінділер үшін будың жалпы қысымы компонент-тердің парциал қысымдарына қатысты аддитивті болады, яғни А және В компоненттерінен тұратын идеал ерітіндінің (3.6-сурет) жалпы қаныққан бу қысымы:

$$P = P_A + P_B \ , \qquad (3.31)$$

Бинарлы идеал ерітінді үшін: $P = P_1 + P_2$

немесе $$P= P_1^0 x_1+P_2^0 x_2 \qquad (3.32)$$

Іс жүзінде Рауль заңына бағынатын идеал ерітінділер өте сирек кездеседі. Алайда, бұдан Рауль заңының маңызы кемімейді. Реал ерітінділердің қасиеттері бұл заңнан ауытқу дәрежелеріне байланысты анықталады.

3.7.1. Идеал бинарлы ерітінділердің бу құрамы

Бу қысымдары бірдей екі сұйықтықтың идеал ерітінділерінің буының құрамы берілген температурада ерітіндінің құрамымен бірдей болады. Іс жүзінде мұндай шарттарға бағынатын сұйықтықтардың мысалына изотоптық құрамдары ғана әртүрлі, атап айтқанда $C^{12}HCl_3$ және $C^{13}HCl_3$ сияқты заттардың ерітіндісін келтіруге болады. Бірақ, көпшілік ерітінділер үшін таза компоненттерінің буының қысымы бірдей болмайды және берілген температурада бу қысымы жоғарырақ компоненттің молекулалары газ фазада көбірек мөлшерде болады.

Будағы компоненттің мольдік үлесі жалпы бу қысымына шаққандағы оның қысымының үлесіне тең. Идеал ерітінділердегі компоненттердің парциал қысымын Рауль заңының теңдеулерін қолданып оңай есептеуге болады, ал компоненттердің будағы мольдік үлесі төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$x_1(бу) = \frac{p_1}{(p_1 + p_2)} = \frac{x_1 p_1^0}{(x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0)} \qquad (3.33)$$

Мысал:

60^0 С температурада таза бензол мен толуолдың буының қысымы 385 және 139 мм.с.б. Бензол мен толуолдың будағы парциал қысымдарын, толуолдың мольдік үлесі 0,60 болатын ерітіндінің үстіндегі толуолдың будағы мольдік үлесін және ерітіндінің буының жалпы қысымын есептейік.

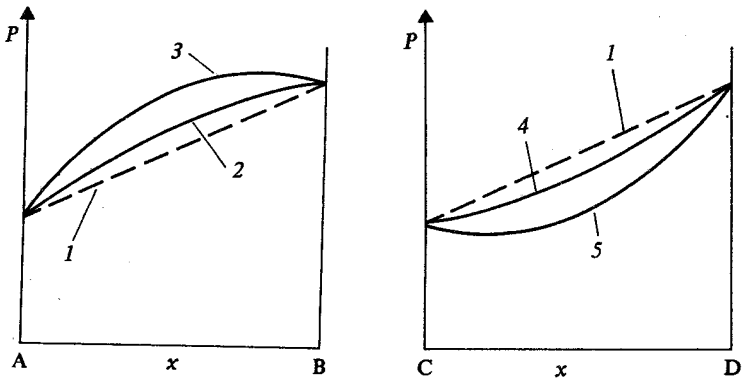
Шешуі: р (бензол) = (0,40) (385) = 154,0
р (толуол) = (0,60) (139) = 83,4
Р (жалпы) = 237,4
х (будағы толуол) = 83,4/ 237,4 = 0,351

Жауабы: 237,4 мм.сын.бағ., 0,351.

3.7.2. Реал ерітінділердің бу қысымы

Реал (идеал емес) ерітінділер идеал ерітінділердің заңдылықтарынан ауытқиды. Сондықтан, реал ерітінділерді сипаттау үшін $P_i=P^0_i x_i$ формула бойынша осы заңнан ауытқуларды анықтау қажет. Ауытқудың екі жағдайы кездеседі: *оң және теріс ауытқулар* (3.7- сурет).

Парциал қысымдардың мәні Рауль заңы бойынша есептелгеннен артық болса оң ауытқу, ал кем болса теріс ауытқу болып саналады. Егер ерітінді де біртекті молекулалардың арасындағы әрекеттесу әртекті молекулалардың арасындағы әрекеттесуге қарағанда күштірек болса, онда оң ауытқу байқалады. Оның себебі компоненттердің газ фазаға жеке ұшып шығуы оңай жүреді. Бұл жағдайда идеал ерітінді түзілуі қиындайды. Оң ауытқулар күшті болса, сұйық ерітінді қабатқа бөлінеді.



а) ә)

3.7-сурет. Рауль заңынан ауытқулар:
а) оң ауытқу; ә) теріс ауытқу; 1- идеал ерітінді, 2 және 3- аз және көп оң ауытқулар; 4 және 5- аз және көп теріс ауытқулар

Ерітінді молекулаларының арасында әрекеттесулер болатынын ескерсек, идеал ерітінділерді сипаттау үшін А және В молекулаларының арасындағы әрекеттесулерді (А – В) екі А молекуласының (А – А) немесе екі В молекуласының (В - В) арасындағы әрекеттесулермен бірдей деп қарастыруға болады.

Идеал емес ерітінділерде А және В молекулаларының арасындағы тартылыс энергиялары А-А немесе В–В арасындағы тартылыс энергияларынан өзгеше. Егер А–В әрекеттесу энергиясы А – А және В–В әрекеттесу энергияларынан көбірек болса, онда ерітінді компоненттерінің газ фазаға көшуі қиындайды да, Рауль заңынан теріс ауытқу байқалады. Мысалы, Рауль заңынан теріс ауытқуға әкелетін хлороформ мен ацетон арасындағы әрекеттесулер ацетонның оттек атомы мен хлороформның сутек атомының арасында әлсіз сутектік байланыс түзілуінің нәтижесінде орын алады:

$$Cl_3 - C - H \ldots O = C(CH_3)_2$$

хлороформ ацетон

3.7.3. Идеал ерітінділердің химиялық потенциалы

Берілген температура мен қысымда і – компоненттің ерітінді мен будың арасында тепе-тең таралу шарты болып осы компоненттің екі фазадағы химиялық потенциалының теңдігі саналады:

$$\mu_{i,\ \text{ерітінді}} = \mu_{i,\ \text{бу}} \qquad (3.34)$$

Идеал газдың қоспасы үшін і-компоненттің газ фазадағы химиялық потенциалы мына теңдеумен бейнеленеді:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \qquad (3.35)$$

мұндағы P_i – і компонентінің газ қоспасындағы парциал қысымы, μ_i^0 – температураға ғана тәуелді константа, ол p_i =1 атм тең болғанда і-компоненттің химиялық потенциалы,

$$\mu_i^0 = \mu_i.$$

Егер ерітінді идеал болса Рауль заңына бағынады және будағы і - компонентінің химиялық потенциалын оның ерітіндідегі мольдік үлесі X_i арқылы Рауль заңы мен (3.35) – теңдеуді қолданып бейнелеуге болады:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln X_i p_i^0 = \mu_i + \mathrm{RT} \ln \mathrm{X_i} \ , \qquad (3.36)$$

мұндағы X_i – і компоненттің мольдік үлесі, $\mu = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0$ тұрақты температурада тұрақты шама.

(3.36) – теңдеу идеал сұйық ерітіндідегі і – компоненттің химиялық потенциалын бейнелейді. $X_i = 1$ болғанда $\mu_i^0 = \mu_i$, сондықтан μ^0 – стандартты температура мен жалпы қысымда сұйық күйдегі таза і – компоненттің химиялық потенциалы.

Активтілік коэффициенті

Ерітіндідегі еріген заттың эффективті (тиімді) концентрациясы оның бір литр ерітіндідегі моль санына тең абсолюттік концентрациясынан өзгеше болады. Ол өзгешелік еріген заттың активтілігі арқылы анықталады. Активтілік концентрациямен активтілік коэффициенті (γ) деп аталатын пропорционалдық коэффициент арқылы байланысады. Басқаша айтқанда, активтілік концентрация мен активтілік коэффициентінің көбейтіндісіне тең. Осыған сәйкес теңдеу электролит еместер үшін мынадай түрде болады:

$$a = \gamma C , \qquad (3.37)$$

мұндағы *a* – активтілік, γ – активтілік коэффициенті, С – заттың концентрациясы.

Идеал *ерітінділерде a*=С моль/л. Осыдан активтілікті «эффективті концентрация» деп қарастыруға болады.

«Идеал ерітінді» – идеал емес ерітінділерді қарастырғанда салыстыру үшін негізгі түсінік болып табылады. Идеал емес ерітінділер үшін «активтілік» (*a*) және «активтілік коэффициенті» (γ) деген түсініктерді кіргізу арқылы олардың идеалдықтан қанша есе ауытқуларын анықтайды және оларға идеал ерітінділердің теңдеулерін қолдануға мүмкіндік береді:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i C_i, \qquad (3.38)$$

мұндағы μ_i – компоненттің ерітіндідегі химиялық потенциалы.

Электролиттер ерітінділері үшін бұл қатынас күрделірек болады, оны келесі тараудан көреміз.

(3.37) – теңдеу мына түрде жазылған Рауль заңына:

$$p_i = (p_i^0 X_i) \gamma_i \qquad (3.39)$$

немесе Генри заңына:

$$p_i = (k_i X_i)\ \gamma_i \qquad (3.40)$$

эквивалентті.

(3.39)- *теңдеуден шығатын қорытынды: Рауль заңынан оң ауытқу байқалатын ерітінділер үшін* $\gamma_i > 1$, ал *теріс ауытқу байқалатын ерітінділер үшін* $\gamma_i < 1$.

Стандартты a=1 жағдайда химиялық потенциал температура мен қысымның функциясы болады, ал γ_i – температура мен қысымның және концентрацияның функциясы.

Егер ерітінді сұйық компоненттерден тұратын болса, онда әр компоненттің мольдік үлесі 1-ге жақындаған сайын оның активтілік коэффициенті (γ) 1-ге жақындайды деп есептеуге болады.

3.8. Сұйытылған ерітінділердің заңдары

Практикада және ерітінділердің жалпы теориясында зор маңызы бар, идеал ерітінділерге жататын ерітінділердің тағы бір типін қарастырайық.

Еріткішті 1 индексімен, еріген затты *i* индексімен (*i*=2, 3, 4) белгілесек, *сұйытылған ерітінді деп еріткіштің мольдік үлесі бірге ұмтылатын* $x_1 \to 1$, *ал еріген заттың мольдік үлесі нөлге ұмтылатын* $x_2 \to 0$ *ерітінділерді айтамыз.* Термодинамика заңдарынан ерітінділердің қандай жағдайда идеал бола алатынын анықтау өте қиын. Сұйытылған ерітінділердің ($x_1 \to 0$) бәрі идеал ерітінділер сияқты болатыны тәжірибе жүзінде дәлелденген.

Берілген ерітіндінің идеалдықтан ауытқуы байқалатын концентрациясы осы ерітіндіні түзуші компоненттердің табиғатына тәуелді. Мысалы, электролит емес заттардың ерітінділері үшін идеалдық сипат еріген заттың мольдік үлесі шамамен 10^{-3} шектеріне тең болғанда орындалатын болса, электролит ерітінділері үшін мольдік үлестің 10^{-6} шамасында орындалады.

Сұйытылған ерітіндінің ерекшелігі – еріген зат молекулаларының еріткіштің өте көп молекулалары әсерінен бір-бірінен ажырап кетуінде. Сондықтан, еріген заттың молекулалары өзара

әрекеттесе алмайды, еріткіш пен еріген заттың молекулаларының арасында ғана әрекеттесу бола алады. Соның салдарынан, егер сұйытылған ерітіндіге тұрақты температурада еріткіш қосатын болсақ, онда ерітінді көлемінің ұлғаюы ерітіндінің ішкі энергиясын да, энтальпиясын да өзгертпейді:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{3.41}$$

яғни мұндай ерітіндінің сұйылту жылулығы нөлге тең:

$$\frac{dH}{dx_i} = 0 \tag{3.42}$$

Сұйытылған ерітінділердің жетілген ерітінділерден айырмашылығы олардың түзілу жылулығы нөлге тең емес.

Сұйытылған ерітінділерде еріген заттың буының парциал қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесіне пропорционал:

$$P_2 = kx_2 \tag{3.43}$$

Бұл (3.43) – теңдеу Генри заңының өрнегі.

Сұйытылған ерітіндінің еріткіші үшін, жетілген ерітіндідегі сияқты, Рауль заңы орындалады:

$$P_1 = P^0_1 x_1 \tag{3.44}$$

Сөйтіп, шексіз сұйытылған ерітінділерде еріген зат үшін Генри заңы, еріткіш үшін Рауль заңы орындалады.

3.8.1. Ұшқыш емес заттардың ерітіндісінің бу қысымының төмендеуі. Ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы. Эбулиоскопия.

Тәжірибелік зерттеу нәтижесінде сұйықтықта ұшпайтын қатты затты еріткенде сұйықтықтың қаныққан бу қысымы төмендейтіні байқалған. Мысалы, 20^0C температурада суда қантты ерітсе, судың қаныққан буының қысымы 2333,13 Па төмендейді. Бұл құбылыс ерітінді түзілгенде еріткіш концентрациясының төмендеуімен түсіндіріледі.

Таза еріткішке қарағанда, ерітінді де еріткіштің 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. Ерітіндідегі еріткіш буының қысымы мен еріген зат концентрациясының арасында байланыс бар екенін тауып, Рауль мынадай заң тұжырымдады:

– *ерітіндідегі еріткіштің қаныққан бу қысымының салыстырмалы төмендеуі ерітіндідегі еріген заттың мольдік үлесіне тең.*

Бұл заң (3.28)-теңдеуге эквивалентті, Раульдің бірінші заңы деп аталады және оның математикалық өрнегі:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = x_2 , \qquad (3.45)$$

мұндағы P_0 – таза еріткіштің қаныққан бу қысымы; P_1 – ерітіндідегі еріткіш буының қысымы; x_2 – еріген заттың мольдік үлесі.

Рауль заңына сәйкес, еріген зат еріткіштің бу қысымын кемітетіндіктен, еріткіштің қайнау температурасы артады (таза еріткішпен салыстырғанда).

3.8-суретте еріткіштің бу қысымының төмендеуі мен қайнау температурасының жоғарылауы арасындағы қатынас көрсетілген. Р-Т диаграммасының көмегімен ұшқыш еріткіштегі ұшпайтын заттың сұйытылған ерітіндісін сипаттайық.

Кез келген сұйықтық (таза сұйықтық немесе сұйық ерітінді) оның қаныққан бу қысымы сыртқы қысымға теңескенде қайнайды. Сондықтан қалыпты қысымда қайнау температурасын табу үшін диаграммада ордината осінен изобара жүргіземіз (пунктир сызық 1).

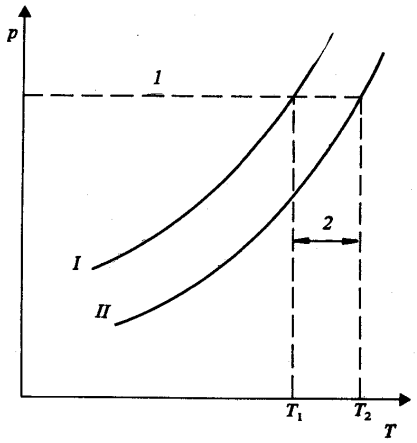
Қайнау температурасын Р-Т тәуелділік қисығын изобара қиып өткен нүктеден абсцисса өсіне перпендикуляр түсіру арқылы табамыз. Таза зат (еріткіш) үшін қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі I - қисықпен сипатталады. Демек, T_1 нүктесінде таза еріткіш қайнайды. Енді еріген заттың

концентрациясы *в* болатын сұйытылған ерітіндіні алайық. Оның қанықкан бу қысымының температураға тәуелділік қисығы Рауль заңына сәйкес I-қисықтан төмен жатады (II-қисық). Ерітіндінің қанықкан бу қысымы сыртқы қысымға тең болғанда қайнайды Оның қайнау температурасы T_2 жоғары болатындығы диаграммадан айқын көрінеді. Еріген заттың концентрациясы көбейген сайын қайнау температурасы да арта береді; егер концентрациясы $в_2$ ерітінді $(в_2>в_1)$ алсақ, Р-Т 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 $(\Delta T_{қайн})$ еріген заттың концентрациясына пропорционал болады:

$$\Delta T_{қайн} = E\, в, \qquad (3.46)$$

мұндағы $\Delta T_{қайн}=T_2-T_1$, Е-пропорционалдық коэффициент; *в*-молялдық концентрация, моль/кг.



3.8-сурет. Таза еріткіштің (I) және осы еріткіштегі еріген ұшпайтын заттың (II) қанықкан бу қысымының қисықтары: *1 – сыртқы қысым; 2–қайнау температурасының артуы; T_1 және T_2 еріткіш және ерітіндінің қайнау температуралары*

Пропорционалдық коэффициенттің (Е) физикалық мәнін түсіну үшін молялдық концентрация бірге тең деп алайық: *в* =1 моль/кг, сонда

$$\Delta T_{қайн} = E;$$

Ендеше *Е* дегеніміз еріген заттың концентрациясы *в*=1 моль/кг болғандағы ерітіндінің қайнау температурасының өсуі. Сондықтан оны берілген еріткіштің қайнау температурасының мольдік артуы немесе *эбулиоскопиялық тұрақтысы* (лат. ebulliге-қайнау) деп атайды.

Мысалы, 1 моль затты 1кг суда еріткенде судың қайнау температурасы 0,52 К-ге артады, демек судың эбулиоскопиялық константасы 0,52. Басқа да еріткіштер үшін эбулиоскопиялық константа белгілі бір шамаларға тең.

(3.46) – формула бойынша тәжірибе жүзінде еріген заттың молекулалық массасын анықтауға болады. Бұл анықтауды *эбуллиоскопиялық әдіс* деп атайды.

1-мысал:

1г динитробензолды 50,0 г бензолға қосқанда бензолдың қайнау температурасы $0{,}30^0$ -қа өседі. Динитробензолдың молекулалық массасын анықтау керек.

Шешуі: (242)-теңдеуді қолданып, молялдық концентрацияның (в-моль/кг болғандықтан, еріген заттың моль саны = g/M және оның еріткіштің массасына m қатынасы) мәнін қойғанда, аламыз:

$\Delta T_{\text{кайнау}} = E\dfrac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$, мұндағы Е – бензолдың эбулиоскопиялық константасы=$2{,}53^0$, g мен m – еріген зат (динитробензол) пен еріткіштің (бензол) массалары. М – динитробензолдың молекулалық массасы.

ΔТ=0,30: Жоғарыдағы теңдеуден белгісіз молекулалық массаны (М) есептейміз:

М=(Е·g ·1000) / ΔТ· m= (2,53 ·1·1000) / 0,30·50 = 169

Жауабы: М= 169 г / моль.

2-мысал:

75 г суда 5 г мочевина ерітілген. Мочевинаның молекулалық массасы 60,06.

Ерітіндінің қайнау температурасын анықтайық.

Шешуі:

$\Delta T_{кайнау} = E\frac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$, мұндағы Е – судың эбулиоскопиялық константасы= 0,52

$\Delta T = (0{,}52 \cdot 5 \cdot 1000) / 60{,}06 \cdot 75 = 0{,}58$

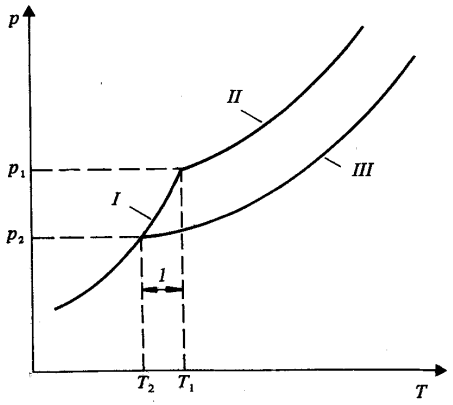
$\Delta T = 0{,}58^0$; 1атм қысымда ерітіндінің қайнау температурасы $100{,}00+0{,}57=100{,}57^0$ С.

Жауабы: $100{,}57^0$ С.

3.8.2. Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қату температурасының төмендеуі. Криоскопия.

Ерітіндінің қату температурасы таза еріткішке қарағанда төменірек болады. Таза еріткішке еритін зат қосқанда еріткіштің қату температурасының төмендеуі оның бу қысымының төмендеуімен қандай байланыста екені 3.9-суреттен анық көрінеді.

T_1 – еріткіштің қату температурасы, яғни қатты және сұйық күйдегі таза еріткіштің бу қысымы қисықтарының қиылысу нүктесі; T_2 – ерітіндінің қату температурасы. Ерітіндінің бу қысымы таза еріткіштің бу қысымынан азырақ болатындықтан ерітінді төменірек температурада қатады.



3.9-сурет. Қатты (I) және сұйық (II) күйдегі таза еріткіштің және ерітіндінің (III) бу қысымдарының қисықтары:
1– қату температурасының төмендеуі.

Ерітіндінің төменірек температурада қатуы – коллигативтік қасиет, яғни температураның төмендеуі еріген заттың табиғатына тәуелді емес, ерітіндідегі бөлшектердің концентрациясына тәуелді:

$$\Delta T_{қату} = K\, в \qquad (3.47)$$

мұндағы *в* – молялдық концентрация, моль/кг; К – пропорционалдық коэффициент; в=1 моль/кг десек,

$$\Delta T_{қату} = K.$$

Сондықтан пропорционалдық коэффициентін (К) еріткіштің қату температурасының мольдік төмендеуі немесе *криоскопиялық тұрақтысы* (грек. kryos-суық, аяз, мұз) деп атайды. Ол әр еріткіш үшін белгілі бір тұрақты шамаға тең. (3.47) - формула бойынша тәжірибе жүзінде еріген заттың молекулалық массасын $\Delta T_{қату}$ *арқылы* анықтауды *криоскопиялық әдіс деп атайды.*

Мысал:

100 грамм суда ерітілген 5,12 г **X** затының молекулалық массасын табу керек, егер ерітінді – $0{,}280^0$ С температурада қатса; судың *криоскопиялық тұрақтысы* К =1,86 К· кг· моль$^{-1}$.

Шешуі: $\Delta T = K \dfrac{g \cdot 1000}{M \cdot m}$ теңдеуіне берілген мәліметтерді қойып, белгісіз молекулалық массаны табамыз. Мұндағы $\Delta T = 0^0 - (-0{,}280) = 0{,}280$, g және m – еріген зат пен еріткіштің массалары.

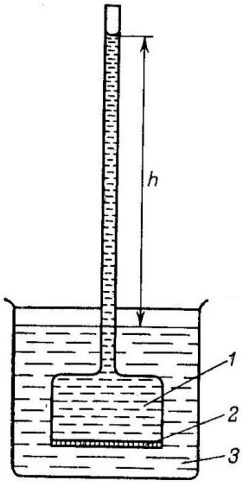
$M=(K \cdot g \cdot 1000) / \Delta T \cdot m = (1{,}86 \cdot 5{,}12 \cdot 1000) / 0{,}280 \cdot 100 = 340$

Жауабы: М= 340 г / моль.

3.8.3. 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 құбылыс *осмос* деп аталады. Еріткіштің мембрана арқылы ерітіндіге көшуін тоқтату үшін ерітіндіге артық қысым жасау керек.

Осмос құбылысын түсіну үшін 3.10-суретте көрсетілген құралғыда қандай процесс жүретінін қарастырайық. Бірінің ішінде бірі орналасқан екі ыдыс бар дейік.



3.10-сурет. Осмос қысымын анықтайтын қарапайым құралғы

Ішкі ыдыстың түбі (2) еріткіш өтетін, бірақ еріген зат өте алмайтын материалдан (мембрана) жасалған болсын. Сыртқы ыдысты (3) сумен толтырайық, ал ішкі ыдысқа (1) 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 биіктігі 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 ерітіндіге берілетін қысым.*

Осмос қысымы еріген зат пен еріткіштің табиғатына тәуелді емес, ерітіндінің концентрациясы мен температураға тәуелді болатыны анықталды. Вант–Гофф тапқан эмпирикалық теңдеуге сәйкес:

$$\pi V = nRT,$$

немесе

$$\pi = cRT \qquad (3.48)$$

мұндағы V – ерітіндінің көлемі, n – ерітіндідегі еріген заттың моль саны, c – концентрация (n/ V) моль/м^3.

Вант−Гофф теңдеуі (3.48-теңдеу) идеал ерітінділерге қолданылады, яғни осмос қысымының ерітіндінің концентрациясына және температураға сызықтық тәуелділігі тек қана идеал ерітінділер үшін сақталады. Өсімдік клеткаларының плазмалық мембранасы – жартылай өткізгіш мембрана. Клетканың ішіндегі сұйықтық осмос қысымын тудырады. Сол себепті өсімдік тамыры су алатындықтан, өсімдік өміріне осмостың маңызы өте зор.

Адам организміндегі қызыл қан түйіршіктерінің рөлі де осыған ұқсас. Қанға құйылатын кез келген ерітіндінің қанмен изотондық болуы, яғни дәл сондай осмос қысымына ие болуы шарт.

Еріген заттың аз мөлшері де қысым тудыратындықтан, осмос қысымы ерітіндідегі еріген заттың молекулалық массасын анықтау үшін өте маңызды. Бұл әдіс *осометрия* деп аталады.

Вант-Гофф теңдеуіне сәйкес (3.48):

$$\pi = n_2RT/V, \quad \text{еріген заттың моль саны } n_2 = g/M_2;$$

мұндағы g – еріген заттың массасы, M_2 – еріген заттың молекулалық (мольдік) массасы.

Демек, $\pi = gRT/M_2V$, $\quad M_2 = gRT/\pi V$

1-мысал:

1 дм^3 суда 60 г **X** заты ерітілген. Осы ерітінді 25 ^{0}C температурада $4{,}31\cdot10^5$ Па осмос қысымын көрсетеді. Еріген **X** затының молекулалық массасын анықтайық.

Шешуі: $M_2 = gRT/\pi V$

$\pi = 4{,}31\cdot10^5$ Па; $V = 1{,}00\cdot10^{-3}$м^3; T=298 К; R=8,314 Дж/К·моль; g=60 г

$M_2 = 60\cdot 8{,}314 \cdot 298/4{,}31\cdot10^5 \cdot 1{,}00\cdot10^{-3}$ М= 345 г/моль

Жауабы: 345 г/моль.

2-мысал:

30^0 температурада қанттың судағы 1 моль/л ерітіндісінің осмос қысымын есептейік.

Шешуі: $\pi V = nRT$ теңдеуінен:

$\pi = nRT/V = (8{,}314\cdot 303)/10^{-3} = 2519140$ Па $= 24{,}86$ атм.

Жауабы: 24,86 атм.

3.8.4. Ерітінділердің коллигативтік қасиеттері

Еріген заттың табиғатына тәуелді емес, тек қана оның концентрациясына тәуелді болатын сұйытылған ерітінділердің қасиеттерін *коллигативтік қасиет* деп атайды. Коллигативтік қасиеттерге жататындар:

1) таза еріткіштің үстіндегі қаныққан бу қысымымен салыстырғанда ерітіндінің үстіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымының төмендеуі;

2) таза еріткіштің қайнау температурасымен салыстырғанда ұшпайтын зат ерітілген ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы;

3) таза еріткіштің қату температурасымен салыстырғанда ұшпайтын зат ерітілген ерітіндінің қату температурасының төмендеуі;

4) осмос қысымы.

Ерітінділердің коллигативтік қасиеттерін ұшатын еріткіштерде еріген ұшпайтын заттың молекулалық массасын анықтау үшін пайдаланады (жоғарыда келтірілген 3.8.1-3.8.3 параграфтар).

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. Молялдық концентрацияның молярлық концентрациядан қандай өзгешелігі, артықшылығы бар?

4. Парциал мольдік шама деген не және ол қандай қасиет (интенсивті, экстенсивті)? Парциал мольдік Гиббс энергиясын еріткіш үшін және еріген зат үшін өрнектеңдер.

5. Қаныққан бу қысымы (ҚБҚ) қандай факторларға тәуелді? Сұйық және қатты заттың (мысалы, су үшін) ҚБҚ-ң температураға тәуелділік диаграммасын салыңдар.

6. Идеал (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?

12. 250 $см^3$ суда 3,47 г **X** заты ерітілген. Осы ерітінді 20 ^{0}C температурада $2{,}06 \cdot 10^3$ Па осмос қысымын көрсетеді. Еріген **X** затының молекулалық массасын есептеңдер.

3.9. Гетерогенді фазалық тепе-теңдік. Гиббстің фазалар ережесі

Гетерогенді системаларда, бір жағынан, заттардың бір фазадан екіншісіне көшуі (агрегаттық өзгерістер, қатты заттардың еруі, т.б.) мүмкін болса, екінші жағынан, химиялық реакциялар жүруі мүмкін.

Гетерогенді системалардың тепе-теңдігінде барлық фазалардағы әрбір компоненттің химиялық потенциалдарының тең болуы шарт. Гетерогенді тепе-теңдік жағдайларын сан жағынан Клапейрон-Клаузиус теңдеуі сипаттаса, сапалық жағынан Гиббстің фазалар ережесі сипаттайды.

Фазалар ережесінде қолданылатын негізгі түсініктерді қарастырайық. Олар: фаза, компонент саны, системаның еркіндік дәреже саны.

Фаза. Системаның химиялық және физикалық қасиеттері бірдей гомогенді бөліктерінің жиынтығын фаза (Ф) деп атайды. Әртүрлі фазалар бір-бірінен физикалық бөліну беттері арқылы ажыратылады және ол беттерде қасиеттерінің шұғыл өзгерісі орын алады.

Гиббс фазалар ережесінің қорытындысы әр фазаға

$$dG = - SdT + VdP + \Sigma \mu_i dn_i \qquad (3.49)$$

сияқты өзінің фундаменталдық теңдеуі сәйкес келеді деген болжамға негізделген. Гиббс идеясына негізделген қазіргі

көзқарастар бойынша, фаза дегеніміз – *термодинамикалық қасиеттері күй параметрлеріне бірдей тәуелділік көрсететін, басқаша айтқанда, бірдей фундаменталды фаза теңдеуімен сипатталатын системаның біртекті бөліктерінің жиынтығы*.

Екі немесе бірнеше фазалардан құралатын системаны *гетерогенді* деп атайды. Егер система қатты немесе сұйық заттардан тұрса, оны *конденсирленген система* деп атайды.

Кез келген системада тек қана бір газды фаза бола алады, ал системада қатты және сұйық фазалардың саны 1-ден көп болуы мүмкін. Системадан бөліп алуға болатын және системадан бөлек күйде тұра алатын системадағы жеке заттарды *құраушылар* деп атайды. Мысалы, натрий хлоридінің сулы ерітіндісінде құраушылар – NaCl және H_2O, ал Na^+ және Cl^- иондары құраушылар бола алмайды.

Берілген системада тепе-теңдікте болатын барлық мүмкін фазаларды түзуге жеткілікті жеке заттардың ең аз саны *компоненттер* деп аталады. Демек, компоненттер – системаның тәуелсіз құраушылары.

Егер системаны құраушылардың арасында химиялық әрекеттесу болмаса, онда компоненттер саны құраушылардың санына тең.

Системада химиялық әрекеттесу орын алса, онда компоненттер саны (К) системадағы жеке заттар санынан осы заттарды байланыстыратын тәуелсіз химиялық теңдеулер санын алып тастағандағы қалған санға тең.

Компоненттер санына байланысты системаны біркомпонентті, екікомпонентті, үшкомпонентті және көпкомпонентті деп бөледі. Компонент саны К системада процестің жүруіне тәуелді. Сондықтан, жеке (индивидуалдық) заттардың саны өзгермегенмен, *К* әртүрлі болуы мүмкін. Мысалы азот N_2, оттек O_2 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 жеке заттар санына тең, яғни К = 3.

2) Температура жоғары болғанда

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}$$

реакциясы жүреді. Тепе-теңдік күй орнағанда үш газдың концентрацияларының арасында бір теңдеумен өрнектелетін байланыс орнайды:

$$K_P = \frac{P^2{}_{NO}}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}},$$

мұндағы K_P – парциал қысымдар арқылы бейнеленген тепе-теңдік константасы. Бұл жағдайда К = 3 – 1 = 2.

Егер NO бастапқы зат болса, онда

$2NO = O_2 + N_2$, тепе-теңдік орнағанда:

$$K_P = \frac{P_{O_2} \cdot P_{N_2}}{P^2_{NO}}$$

Соңғы теңдеумен қоса, басқа үш газдың сан мөлшерінің арасында қосымша байланыс (теңдеу) пайда болады. Оның мәнісі – NO газынан түзілетін O_2 мен N_2 газдарының концентрациялары кез келген жағдайда өзара тең болады:

$[O_2] = [N_2]$ немесе $P_{O_2} = P_{N_2}$, демек, К = 3 – 2 = 1.

Бұл жағдайда үш жеке заттан тұратын система бір компонентті системаның қасиетін көрсететіні байқалады.

Еркіндік дәреже саны. *Системадағы тепе-теңдіктегі фазалардың санын өзгертпей отырып белгілі бір аралықта өзгертуге болатын тәуелсіз параметрлердің (қысым, температура, концентрация) санын – еркіндік дәреже саны (С) деп атайды. Еркіндік дәреже саны бойынша системаларды нонвариантты (С=0), моновариантты (С=1), бивариантты (С=2) деп жіктейді.*

Гиббстің фазалар ережесі. Термодинамиканың екінші заңының негізінде, Гиббс фаза (Ф), компонент (К) және еркіндік дәреже саны (С) арасындағы байланысты анықтайтын әйгілі теңдеуін қорытындылады.

Әр фазада К компонент бар, Ф фазадан тұратын тепе-теңдіктегі термодинамикалық системаны қарастырайық. Системаның

күйін анықтайтын параметрлер ретінде температура, қысым және компоненттердің концентрациясын белгілейік. Содан кейін, осы параметрлердің саны мен параметрлерді байланыстыратын теңдеулердің жалпы санын анықтайық.

Тепе-теңдік шарты бойынша системаның барлық фазаларында *екі параметрдің* (Т және Р) мәндері бірдей болады. Егер компоненттердің концентрациялары массалық немесе молярлық үлеспен немесе процентпен белгіленсе, онда бір фазаның құрамын сипаттау үшін (К-1) концентрация жеткілікті. Қалған басқа компоненттердің концентрациялары белгілі болса, берілген фаза компоненттерінің біреуінің концентрациясы оңай анықталады, себебі массалық немесе мольдік үлестердің қосындысы 1-ге тең. Тепе-теңдіктегі системаның барлық фазаларының құрамын сипаттау үшін Ф(К-1) концентрацияларды білу қажет. Сондықтан, тепе-теңдіктегі системаның күйін анықтайтын параметрлердің жалпы саны Ф(К-1) +2 тең болады.

Берілген әр компоненттің химиялық потенциалдарының барлық фазалардағы тепе-теңдігінен компоненттердің концентрацияларын байланыстыратын теңдеулер санын анықтауға болады:

$$\begin{gathered}\mu^{I}_{1} = \mu^{II}_{1} = \mu^{III}_{1} = \ldots = \mu^{\Phi}_{1} \\ \mu^{I}_{2} = \mu^{II}_{2} = \mu^{III}_{2} = \ldots = \mu^{\Phi}_{2} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \underline{\mu^{I}_{к} = \mu^{II}_{к} = \mu^{III}_{к} = \ldots = \mu^{\Phi}_{к}} \\ \text{Ф-1}\end{gathered} \qquad (3.50)$$

Т=const және Р=const жағдайдағы тепе-теңдік системада компоненттердің химиялық потенциалдары олардың концентрацияларының функциялары болатындықтан, (мысалы, идеал ерітінді де $\mu_i = \mu^0_i + RT\ln c_i$), (3.50)-теңдеулер химиялық потенциалдарды ғана емес, сонымен қатар компоненттердің концентрацияларын да байланыстырады. Бір компоненттің концентрациясын байланыстыратын теңдеулер саны Ф–1 болса, барлық К компоненттер үшін – К(Ф-1).

Системаның тәуелсіз параметрлерінің саны, яғни термодинамикалық еркіндік дәрежесі саны системаның тепе-теңдік күйін анықтайтын параметрлерінің жалпы санымен осы параметрлерді байланыстыратын теңдеулер санының айырымына тең:

$$С = Ф(К-1) +2 - К(Ф-1)$$

$$С = К – Ф + 2 \qquad (3.51)$$

(3.51) – теңдеу Гиббстің фазалар ережесі немесе фазалар тепе-теңдігінің заңы деп аталады: *сыртқы факторлардан тек қана температура мен қысым әсер ететін тепе-теңдіктегі термодинамикалық системада термодинамикалық еркіндік дәреже саны компонеттердің санынан фазалардың санын алып тастап, екіні қосқанға тең.*

Еркіндік дәреже саны компоненттер саны өскенде артады, фазалар саны артқанда кемиді.

Еркіндік дәреже саны теріс болмайтындықтан, тепе-теңдіктегі фазалардың саны

$$Ф \leq К+2$$

болатыны анық, яғни тепе-теңдіктегі фазалардың саны К+2 мәнінен артық бола алмайды. Басқаша айтқанда, системадағы фазалардың максималь саны С=0 жағдайында анықталады.

Мысал:

Су және хлорлы натрийден тұратын системадағы тепе-теңдік күйде бола алатын фазалардың ең көп (максималь) саны қанша болатынын табайық.

Шешуі: Бұл системадағы компоненттердің саны 2, демек С=4-Ф.

Тепе-теңдік күйде бола алатын фазалардың максималь санына, жоғарыда айтылғандай, еркіндік дәрежесінің ең аз (минималь) саны сәйкес келеді.

Еркіндік дәрежесінің саны теріс болмайтындықтан, оның ең аз мәні С=0. Олай болса, фазалардың максималь саны Ф=4. Бұл жағдайға хлорлы натрийдің судағы ерітіндісі мұзбен, қатты тұзбен және су буымен бір мезгілде тепе-теңдікте бола алатын күйі сәйкес келеді. Мұндай күйде система нонвариантты, яғни дәл анықталған температура мен қысымда және ерітіндінің белгілі концентрациясында ғана 4 фаза тепе-теңдікте болады.

Фазалар ережесін қорытындылағанда, (3.51)-теңдеудегі 2 саны системадағы тепе-теңдік күйіне сыртқы факторлардан тек екі фактор – температура және қысым әсер етеді деген жорамалдан туындады. Алайда, тепе-теңдік күйіне бұлардан басқа да сыртқы факторлар (электрлік және магниттік өрістер, т.б.) әсер ететін системалар болуы мүмкін. Мұндай жағдайларда (3.51)-теңдеудегі 2 санының орнына сыртқы факторлардың басқа саны көрсетіледі.

Берілген системадағы тепе-теңдікке әсер ететін сыртқы факторлардың санын *n* деп белгілесек, фазалар ережесін жалпы түрде төмендегіше тұжырымдауға болады:

$$С = К – Ф + n ,$$

– тепе-теңдіктегі термодинамикалық системада еркіндік дәреже саны компоненттердің санынан фазалардың санын алып тастап, тепе-теңдікке әсер ететін сыртқы факторлардың санын қосқанға тең.

Фазалар ережесін қорытындылаған американдық физик Дж. Гиббс (1876 ж.). Кейінірек, фазалар туралы ғылым Я. Вант - Гофф, Н. С. Курнаков, Б. Розебом және т.б. ғалымдардың еңбектерінде қолданылып, гетерогенді системалардағы тепе-теңдікті зерттеудің негізі болып қалыптасты.

Практикалық маңызы көп жағдайлар үшін қысым тұрақты ұсталады, яғни зерттеулер p=const жағдайда жүргізіледі. Бұл әсіресе металлургиялық процестерде жиі кездеседі. Сыртқы факторлардың саны 1-ге тең болса, (мысалы, температура) Гиббстің фазалар ережесі мына түрде жазылады:

$$С = К – Ф + 1. \qquad (3.52)$$

Ал температура да, қысым да тұрақты ұсталса, онда

$$С= К-Ф \qquad (3.53)$$

Химиялық құрамдары бірдей бірнеше кристалдық фазалар түзе алатын таза заттың қатты күйінің, бірақ физикалық қасиеттері әртүрлі ерекшелігіне көңіл аударған абзал. Мысалы, темірдің үш түрлі фазасы – α, γ, δ – темірдің кристалдық тор құрылысының әртүрлілігімен ерекшеленеді.

Полиморфизм деп аталатын бұл құбылысты қарастырғанда фазалар ережесін қолдану ыңғайлы. Бір полиморфты фазаның екіншісіне айналуы (p=const болғанда) дәл анықталған тұрақты температурада іске асады. Сонда

$$К = 1,\ Ф = 2 \text{ болса},\quad С = 1 – 2 + 1 = 0.$$

Химиялық тепе-теңдік орнаған системаларды қарастыруда да фазалар ережесі қолданылады. Мысалы, ізбес тасты өртегенде жүретін реакция:

$$CaCO_{3(к)} = CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$$

мұндағы фазалар саны Ф = 3, компоненттердің саны К = 2, ал еркіндік дәреже саны

$$С = 2 – 3 + 2 = 1.$$

Демек, температура белгілі болса, CO_2 газының осы температурадағы қысымы тепе-теңдік жағдайында дәл анықталған мәнге ие болады. Сонымен, фазалар ережесі – көп компонентті және көп фазалы күрделі системалардағы тепе-теңдік жағдайларын анықтайтын ең маңызды принцип болып табылады.

Фазалық айналулар. Фазалық айналулар (фазалық өзгерістер**)** деп балқу, булану, кристалдану, заттың бір кристалдық модификациясынан екіншісіне айналуы т.с.с. процестерді айтады.

Фазалық айналуларды бірінші және екінші текті деп жіктейді.

Бірінші текті фазалық айналу – бір фазаның екіншісіне қайтымды айналу процесі. Мұндай айналулар жылулық және көлем өзгерістерімен қосыла жүреді. Бірінші текті фазалық айналуға заттың қатты, сұйық және газ фазаларының арасындағы өзара айналулар жатады, олар: балқу-кристалдану, қайнау-конденсациялану, возгонка-сублимация, қатты фазалардағы аллотропиялық өзгерістер (бір қатты фазаның екіншісіне айналуы).

Екінші текті фазалық айналулар жылу эффектісінің және көлемнің өзгерістері болмайтын фазалық өзгерістер, оларда зат бір фазадан екіншісіне тепе-теңдік жағдайда өтеді. Мұндай айналуда жылусыйымдылық C_p шұғыл өзгереді. Екінші текті фазалық өзгерістің мысалына темірдің ферромагниттік күйден парамагниттік күйге көшуі, металдың қалыпты күйінің аса өткізгіш күйге айналуы жатады.

3.9.1. Бір компонентті системалар. Судың күй диаграммасы

Сыртқы факторлардан тек температура мен қысым әсер ететін бір компонентті системаның тепе-теңдігі үшін Гиббстің фазалар ережесі мына формула түрінде бейнеленеді:

$$С = 3 – Ф \qquad (3.54)$$

Бұл (3.54) – теңдеу бойынша, бір компонентті системада тепе-теңдікте болатын фазалардың (максималь) саны үшке тең, яғни бір мезгілде тепе-теңдікте үш фазадан артық фазалар болмайды.

Белгілі бір 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, системаның күйі *нүктемен* анықталады.

Егер екі фаза тепе-теңдікте тұрса, (мысалы, қатты-сұйық) Р және Т параметрлерінің арасындағы байланыс бойынша екеуінің біреуі ғана тәуелсіз параметр: тепе-теңдік қысымы тепе-теңдік температурасының функциясы болады және тепе-теңдік күйінің әртүрлі жағдайларын көрсететін нүктелер Р=f(Т) қисығының бойында жатады (3.11- және 3.12-суреттер).

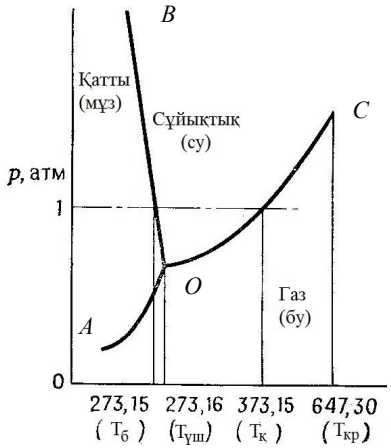
Бұл қисықтың (ОВ- қисығы) бір жағында система қатты күйінде болса, екінші жағында система сұйық күйде болады. Екінші Р = f(Т) қисығы (ОС–қисығы) **сұйық–газ**, үшіншісі – **қатты–газ** (ОА–қисығы) күйлерінің тепе-теңдік жағдайларын береді.

Үш тепе-теңдік қисықтарының қиылысу нүктесі *үштік нүкте* деп аталады. Бұл нүктеде Р мен Т алдын ала берілген тұрақты мәнге тең, яғни тәуелсіз параметр жоқ және бұл нүкте мына тепе-теңдікке сәйкес келеді:

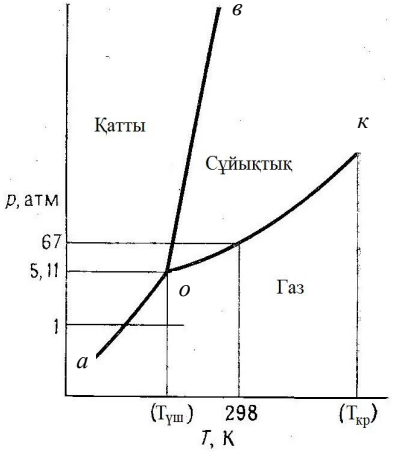
$$\text{Қатты} \leftrightarrow \text{сұйық} \leftrightarrow \text{газ}$$

Осы қисықтардың жиынтығы заттың *күй диаграммасын* түзеді: бұл қисықтар жазықтықты (диаграмманы) таза заттың үш күйіне сәйкес үш аймаққа бөледі. Күй диаграммасында бір фаза

жазықтықпен, екі фазаның тепе-теңдік жағдайлары – сызықпен, үш фазаның тепе-теңдік жағдайы нүктемен белгіленеді.



3.11-сурет. Судың күй диаграммасы (балқу процесі көлем кішіреюімен жүреді): *$T_б$ –мұздың балқу температурасы, $T_{үш}$- үштік нүкте температурасы, $T_к$-судың қайнау температурасы, $T_{кр}$-кризистік температура*



3.12-сурет. Көміртек диоксидінің фазалық диаграммасы (балқу процесі көлем ұлғаюымен жүреді): *$T_{үш}$- үштік нүкте температурасы, $T_{кр}$-кризистік температура*

Күй диаграммасындағы P=f(T) тәуелділік қисықтарын сан жағынан Клаузиус-Клапейрон теңдеуі сипаттайды (2.7 тарауды қара):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (3.55)$$

мұндағы ΔH – фазалық өзгеріс жылулығы, $\Delta V = (V_2 - V_1)$; V_2, V_1 – фазалардың мольдік көлемдері.

(3.11) және (3.12)-суреттерде балқу қисығының әртүрлі қисаюына назар аударыңыз. Балқу жылуы әрқашан оң $\Delta H>0$, себебі бұл процесс іске асу үшін системаға энергия беріледі. Ендеше $\frac{dP}{dT}$ туындысының таңбасы ΔV-ның таңбасына тәуелді.

Егер балқу процесі көлем ұлғаюымен жүрсе (3.12-сурет) (көпшілік таза заттар үшін солай), бұл жағдайда

$$\frac{dP}{dT} > 0 \ .$$

Егер балқу көлем кішіреюімен жүрсе (3.11-сурет), мысалы, су үшін (мұздың балқуы), яғни қатты зат-сұйықтық тепе-теңдік сызығы кері жаққа қарай қисайған, яғни қысым артқанда қату нүктесі төмендейді. Оның термодинамикалық себебі, балқығанда мұз қысылады, ΔV таңбасы теріс, сондықтан $\frac{dP}{dT} < 0$. Молекулалық тұрғыдан, балқу процесінде көлемнің кішіреюі мұз кристалдарының өте босаң структурасымен байланысты қарастырылады, себебі су молекулалары сутектік байланыс түзетіндіктен бір-бірінен қашық орналасады, ал балқығанда бұл структура бұзылады.

3.11-суретте OA, OC – қисықтарының төменгі жағы будың, OC, OB – қисықтарының арасы сұйықтың, OA, OB – қисықтарының арасы қатты фазаның аймақтары. Бұл үш аймақта белгілі бір шектікте (аймақтың шегінен шықпай) бір мезгілде T мен P-ның мәнін қалағанымызша өзгертуге болады.

Диаграммада бір фазалық аймақ жазықтықпен берілген. Фазалар ережесіне сәйкес, бұл аймақтардағы бір фазалық системаның екі еркіндік дәрежесі болады:

(К=1, Ф=1), С=3-Ф=2 , система бивариантты.

Сызықтардың үстінде жатқан кез келген нүкте екі фазаның тепе-теңдік жағдайына сәйкес келеді (мысалы, OC-сызығының нүктелері сұйық-газ тепе-теңдігін береді). Бұл жағдайда бір параметрді қалағанымызша өзгертсек, екіншісі соған сәйкес белгілі мән алады. Берілген температурада бу қысымының тек бір ғана мәні бола алады, яғни система моновариантты:

$$Ф = 2 , \quad С = 3-Ф = 1.$$

Егер температураны еркін өзгертсек, онда бу қысымы, OB қисығына сәйкес екі фазаның тепе-теңдігін сақтап, температураға тәуелді өзгереді.

Үш қисықтың қиылысу нүктесінде (судың үштік нүктесі) үш фаза тепе-теңдікте болады. Мұнда температура да, қысым да дәл анықталған ($t = 0{,}0076^0$C, P =613,28 Па), температура мен қысымның басқа ешқандай мәнінде үш фаза бола алмайды; система нонвариантты, тәуелсіз өзгеретін параметр жоқ:

$$Ф=3,\quad C=3-Ф=0$$

Бұл нүктеде, температура мен қысымның біреуінің мәні өзгерсе, тепе-теңдіктегі фазалар саны өзгеріп кетеді. Мысалы, тұрақты қысымда температураны өсірсек, немесе тұрақты температурада қысымды кемітсек, екі конденсирленген фаза буға айналады да, тек бір ғана фаза (бу) қалады.

Сонымен кез келген бір компонентті системаларда, жоғарыда айтылғандай, саны үштен артық фаза тепе-теңдікте бола алмайды.

Сұйық-бу тепе-теңдігінің ОС қисығында көңіл аударатын бір нүкте бейнеленген. Бұл ОС қисығы бітетін *С нүктесі*: одан жоғары температура мен қысымдарда бұл сызық жоқ дегенді білдіреді. Оның себебі, температура артқанда сұйықтың тығыздығы азаяды (жылулық ұлғаю), ал қаныққан будың тығыздығы, қысым шұғыл артатындықтан, өседі. Осылайша, екі фазаның қасиеттері жақындасады және екі фазаның айырмашылығы жоғалатын температура (екі фаза да аморфтық, тығыздықтары бірдей және бөліну беті жоқ) *кризистік нүкте* деп аталады.

Д. И. Менделеев осы құбылысты ең алғаш болжап, кризистік нүктені *абсолюттік қайнау температурасы* деп атады.

3.12-суретте көміртек диоксидінің фазалық диаграммасы бейнеленген. Бұл күй диаграммасының ерекшелігі – *қатты-сұйық* тепе-теңдігі қисығының қисаю сипаты қысым артқанда қату нүктесінің артуын көрсетеді: $dP/dT>0$.

Диаграммада 1 атм қысымда *сұйық–газ* тепе-теңдігі болмайтыны көрсетілген және ол температураға байланысты емес. Оның себебі - ашық ауада қатты көміртек диоксиді возгонкаға ұшырай бастайды, яғни ол балқымай тұрып қатты күйден буға айналады. Сұйық күйге айналдыру үшін ең кемінде

5,11 атм. қысым қажет. Баллонда сақтайтын көміртек диоксиді, әдетте, сұйықтық; бөлме температурасында бұл сұйықтықтың буының қысымы, суретте көрсетілгендей, 67 атм.

3.12-суретте *а*О- қисығы (возгонка қисығы) – *бу-қатты* CO_2 тепе-теңдігі;

*в*О – қисығы (балқу қисығы) – *сұйық - қатты* CO_2 тепе-теңдігі;

*к*О – (булану қисығы) – *сұйық* CO_2*- бу* тепе-теңдігі.

О – нүктесі (Т= 216,55К, Р =$5{,}18 \cdot 10^5$ Па= 5,11 атм.) – үштік нүкте: *сұйық–қатты–газ* тепе-теңдігіне сәйкес келеді.

к – нүктесі (Т=304 К, Р=$73{,}97 \cdot 10^5$ Па=73,0 атм.) – кризистік нүкте. Бұл нүкте сұйық және газ көміртек диоксидінің термодинамикалық қасиеттері бірдей болатын екіфазалық системаның тепе-теңдігіне сәйкес келеді.

Жаттығулар

1. Фаза, компонент, еркіндік дәреже саны деген түсініктерге анықтама беріңдер.

2. Гиббстің фазалар ережесі және оны бір компонентті системаларға қолдану.

3. Судың күй диаграммасы, үштік нүкте. 3.11- суреттегі күй диаграммасының жазықтықтарындағы, сызықтарындағы және үштік нүктесіндегі фазаларды атап, әр жағдай үшін еркіндік дәреже санын есептеңдер.

3.9.2. Физика-химиялық анализ (ФХА)

Химиялық тепе-теңдік ілімінің негізінде күрделі системаларды зерттеудің жаңа әдісі – физика-химиялық анализ әдісі дамыды. Физика-химиялық анализдің зерттеу әдісіне айналуы Н. С. Курнаковтың есімімен байланысты. Бұл әдіс – күрделі системалардағы түрлі параметрлер арасындағы аналитикалық тәуелділіктерді дәл анықтау қиын болатын жағдайда қолданылатын зерттеу әдісі.

Физика-химиялық анализ тепе-теңдіктегі система қасиеттерінің системаның құрамына және сыртқы жағдайларға (Т,Р) тәуелділіктерін тәжірибе жүзінде зерттеп, алынған тәуелділіктерді графиктік түрде бейнелеуге негізделген.

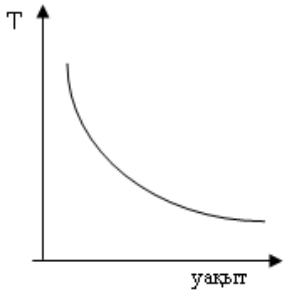
Сыртқы жағдайлардың үздіксіз өзгерісі система қасиеттерінің үздіксіз өзгеруін тудырады. Системада фазалар саны өзгерсе ғана кейбір қасиеттері секірмелі өзгереді. Бұл өзгерістер күй диаграммасында максимум, минимум, иілу, сыну, т.б. нүктелермен сипатталады. Ерітінді немесе балқыма компоненттерінің арасындағы әрекеттесулер немесе әрекеттеспеулер «құрам-қасиет» диаграммасынан айқын көрінеді. Сөйтіп, физика-химиялық анализдің негізгі мақсаты «құрам-қасиет» диаграммасының геометриялық пішіні, фазалардың саны мен химиялық табиғаты және фазалардың өмір сүру шекарасы, т.б. параметрлері арасындағы байланысты анықтау болып табылады.

Күй диаграммасын алуға қолданылатын әдістерге: ерігіштік әдісі, термиялық анализ, микроструктураны анықтау т.б. әдістер жатады.

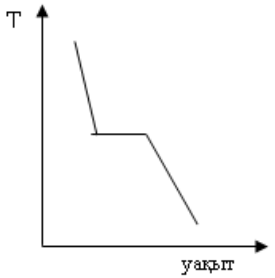
Термиялық анализ – сұйық және қатты денелер арасындағы тепе-теңдік температурасын анықтауға негізделген. Негізгі әдістері: 1) визуалдық әдісте мөлдір ерітінді де кристалдардың пайда болу (немесе жойылу) температурасы анықталады. 2) суыту немесе қыздыру қисықтарын тұрғызу. 2-әдісте термометр немесе термопараның көмегімен аз уақыт аралығында үздіксіз суытып (қыздырып) отырған системаның (мысалы, мыс кесегі) температурасын өлшеп отырады. Алынған мәліметтерді *температура–уақыт* диаграммасына салу арқылы суыту қисығы алынады. Суытқанда фазалық өзгеріс болмаған жағдайда үздіксіз біркелкі қисық (3.13-сурет) алынады.

Егер суыту кезінде фазалық өзгерістер болса, қисықтың түрі мүлдем басқаша, қисық бойында сыну (иілу) нүктелері пайда болады (3.14-сурет). Мысалы, суды суытқанда температураның біркелкі төмендеуі 0^0C дейін ғана болады (P=1атм). Бұл температурада су мұзға айналады.

Су қатқанда бөлінетін жылу суыту кезіндегі жылу жоғалтуды теңестіреді (компенсирлейді) де, су мұзға толық айналғанша температура тұрақты (3.14-суреттегі горизонталь сызық) болып қалады. Содан кейін ары қарай суыту температураны төмендетеді.



3.13-сурет. Фазалық өзгеріссіз суыту қисығы



3.14-сурет. Фазалық өзгерісі бар суыту қисығы

Фазалар ережесі бойынша, екі фазалық тепе-теңдікте (қатты және сұйық) таза зат үшін тұрақты қысымда еркіндік дәреже саны нөлге тең, сондықтан кристалдану процесі тұрақты температурада өтеді.

Температураның уақыт өтуімен өзгеруін *суыту қисықтары* деп атайды. Керісінше, (системаны қыздырғанда) – *қыздыру қисықтары* деп аталады. Суыту немесе қыздыру қисықтарын алу кезінде сыртқы қысым тұрақты сақталады. Сөйтіп, термиялық анализ (суыту немесе қыздыру қисықтарын алу) - физика-химиялық анализ әлістерінің бірі болып саналады.

3.9.3. Екі компонентті системаның күй диаграммалары

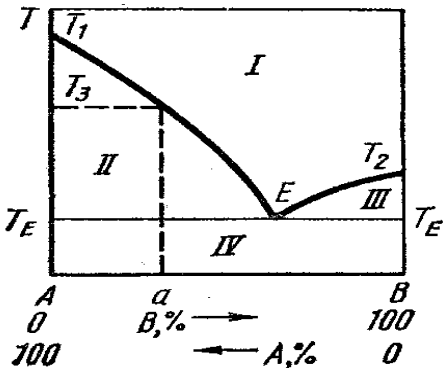
Екі компонентті системалар үш тәуелсіз парметрлермен – температура, қысым және компоненттің біреуінің концентрация-сымен сипатталады. Металлургия және металтануда негізгі қасиеті ретінде балқу температураларын немесе сұйық және қатты фаза арасындағы тепе-теңдік температураларын таңдап алу ерекше маңызды.

Екі компонентті сұйықтан қатты фаза бөлінетін жағдайларды қарастырайық. Қысым тұрақты болғандықтан фазалар ережесін С=К-Ф+1 түрінде пайдаланамыз. Егер система бір ғана сұйық фазадан тұратын болса, онда С= 2-1 +1 = 2. Демек, белгілі шекке дейін температураны да, балқыманың құрамын да қалағанымызша өзгерте аламыз.

Күй диаграммасында бір фазалық екі компонентті системаға жазықтық (аймақ I, 3.15-сурет) сәйкес келеді. Егер сұйықтан қатты фаза бөлінсе, онда Ф=2, С=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, С=0. Кез келген параметрдің (температура немесе құрам) өзгеруі фазалардың біреуінің жойылуына әкеледі.

Екі компонентті системаның күй диаграммаларының негізгі типтерін (түрлерін) қарастырайық. Ордината өсінде балқу температуралары, абсцисса да – системаның құрамы (мол.%) белгіленеді.

1-типі. *А және В компоненттері сұйық күйлерінде бір-бірінде шексіз ериді, ал қатты күйінде мүлдем ерімейді және химиялық қосылыс түзбейді.* Сұйық ерітінділерін суытқанда жеке фаза түрінде таза компоненттер бөлінеді. Бұл Pb-Ag, Cd-Bi, Au-Ti, KCI-LiCI, CaO-MgO сияқты системалар үшін байқалады. Мұндай системалардың тепе-теңдік диаграммасы 3.15-суретте көрсетілген.



3.15-сурет. Күй диаграммасының бірінші типі

Ордината өсінде балқу температуралары, абсциссада – құрамы көрсетілген. T_ET_E – көлденең сызығы (3.15-сурет) *солидус сызығы (lam.solidus-қатты)* деп аталады, себебі одан төмен

температураларда сұйық толық жойылады да, тек қатты фазалар қалады. T_1E және T_2E қисықтары *ликвидус* (лат. Liqvidus-сұйықтық) деп аталады, себебі бұл сызықтан жоғары температураларда тек сұйық фаза болады.

I-аймақта сұйық ерітіндінің (балқыманың температурасын да, құрамын да) белгілі шекке дейін кез келген мәнге өзгертуге болады, яғни системаның еркіндік дәрежесі С=2., II және III – аймақтар моновариантты (С=1), демек екі фазалық тепе-теңдікке (сұйық балқыма-қатты фаза) сәйкес келеді.

II- аймақтағы екі фаза: әртүрлі құрамдағы балқыма және қатты компонент А.

III–аймақта – қатты компонент В және құрамы айнымалы балқыма. Бұл аймақтарда берілген температураға А немесе В компоненттерінің кристалдарымен тепе-теңдікте болатын сұйық балқыманың белгілі құрамдары сәйкес келеді, және керісінше, сұйықтың белгілі құрамына өзінің балқу температурасы сәйкес келеді. Мысалы, T_3 температурасында қатты А компонентімен тепе-теңдіктегі сұйықтың құрамы абсцисса осіндегі *а* нүктесіне сәйкес келеді.

IV – аймақта қатты А және В компоненттері кристалдарының механикалық қоспасы, яғни екі қатты фаза.

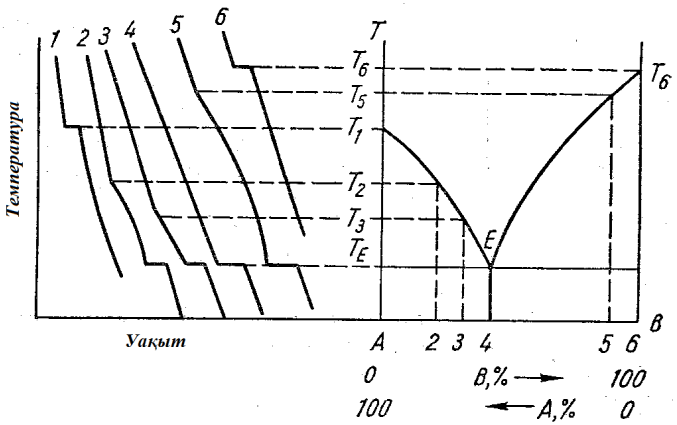
Суыту қисықтары бойынша күй диаграммасын тұрғызу

Күй диаграммалары, көбінесе, құрамы әртүрлі балқымаларды суыту кезіндегі температураны өлшеу негізінде тұрғызылады. Бұл өлшеулер температура–уақыт координатасында график түрінде бейнеленеді (3.16-сурет, *суыту қисықтары)*.

Құрам 1 – таза А компоненті. Балқыманы суытқанда температура бірқалыпты T_1-ге дейін төмендейді. T_1 температура біраз уақыт бойы тұрақты болып қалады және ол А компонентінің балқу температурасына сәйкес келеді. Температураның тұрақтылығы кристалдану кезінде балқу жылуының бөлінуі әсерімен түсіндіріледі.

Суыту қисығында температураның тұрақтылығы (кідірісі) кристалдану толық аяқталғанша сақталады. Содан кейін қатты А компонентінің суытылуы бірқалыпты жүреді. Табылған T_1 температураны ордината өсінің 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 балқу жылуының бөлінуі әсерінен біраз баяулайды (қисықта майысу пайда болады). T_2 температурасын диаграммада белгілейді, оған сәйкес система құрамы абсцисса өсіндегі 2–нүктемен анықталады. Бірақ, мұндай кристалдану кезінде температура тұрақтылығы болмайды, себебі А компоненті бөлініп жатқанда балқыманың құрамы өзгеріп, В компонентімен баийды, сондықтан оның қату температурасы төмендейді (криоскопия тақырыбын қара). Суыту T_E температурасына жеткенде В компонентінің концентрациясы көбейіп, балқыма осы компонентпен де қаныққандықтан оның кристалдары бөліне бастайды, сөйтіп балқыма А және В компоненттерінің кристалдарымен тепе-теңдікте болады. *Эвтектикалық* деп аталатын мұндай балқыма құрамы өзгермей таза зат тәрізді тұрақты температурада кристалданады, бұл кезде суыту қисығында температура тұрақты болады.



3.16-сурет. Суыту қисықтары бойынша күй диаграммасын тұрғызу

Қатты $A_к$ және қатты $B_к$ жеке фазалар болғандықтан, фазалар ережесі бойынша $C = 2+1-3=0$ (үшінші фаза – сұйық балқыма), яғни T_E температурасында тепе-теңдік нонвариантты (суыту қисығындағы горизонталь сызық).

T_E температурасынан төмен сұйық балқыма толығымен жойылады, А және В компоненттерінің қатты фазаларының механикалық қоспасы қалады. Мұндай қоспа *эвтектика* деп аталады. Эвтектика жеке фаза емес, екі қатты фазаның механикалық қоспасы.

Құрам 3 – суыту қисығы 2-балқыманың суыту қисығына ұқсас, айырмашылығы – А компонентінің кристалдарының бөлінуі төменірек температурада басталады, себебі В компонентінің концентрациясы 2-ге қарағанда 3-балқымада көбірек болатындықтан кристалдану температурасы T_2 – ден T_3 –ке дейін төмендейді.

Құрам 4 – 4-балқыманың құрамы эвтектикалық қоспаның құрамына тең болатындықтан, ол тұрақты T_E температурада кристалданады. Эвтектикалық Е нүктесі үш фазаның– бір сұйық, екі қатты фазаның тепе- теңдігіне сәйкес келеді (Ф=3). Оны мына теңдеумен бейнелеуге болады:

$$\text{Балқыма (құрам 4)} \leftrightarrow A_к + B_к$$

Эвтектикалық балқыманың суыту қисығы таза заттың суыту қисығындай болады. Системаның барлық құрамдағы балқымаларының ішінде эвтектикалық құрам (қоспа) ең төмен температурада балқиды.

Құрам 5 – T_5 температураға дейін суытқанда таза В компонентінің кристалдары бөлінеді. Бөліну кезінде балқыма температурасы баяу төмендейді, қалған сұйық балқыма А компонентімен баийды. 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 құрамы Е нүктесіне сәйкес келеді де, эвтектиканың кристалдануы басталып, температура эвтектика кристалданып біткенше тұрақты болады; содан соң қатты эвтектика суынады.

4-6 – құрамдар аралығындағы барлық балқымалардың суыту қисығы 5-құрамдағы балқыманың суыту қисығына ұқсас болады.

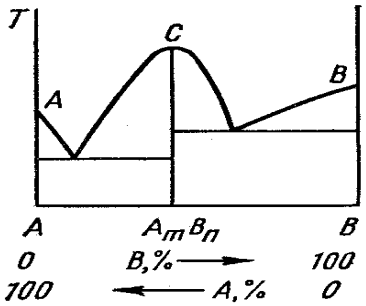
Құрам 6 – таза В компоненті, оның суыту қисығы 1-құрамға (таза А затына) ұқсас. Кристалдануы тұрақты T_6 температурада жүреді.

3.16-суреттен көрініп тұрғандай, А-В системасында барлық балқымалардың кристалдануы T_E температурасында аяқталады.

Кез келген құрамдағы балқыманы осы температураға дейін суытқанда тепе-теңдіктегі сұйық фазаның құрамы звтектиканың құрамына тең болады (Е нүктесі).

2-типі. *Сұйық күйінде бір-бірінде шексіз еритін А және В компоненттері қатты күйде балқу температураларына дейін тұрақты болатын берік химиялық қосылыс түзеді.* Балқу температурасында тұрақты болатын мұндай қосылыстарды *конгруэнтті балқитын қосылыстар* деп атайды. Қатты фаза балқығанда түзілетін сұйық фазаның құрамы қатты фазаның құрамымен бірдей болатын балқу процесін конгруэнтті (латын сөзі *congruentis-совпадающий, бірдей*) балқу деп атайды.

Конгруэнтті балқитын бір ғана химиялық қосылыс (A_mB_n) түзетін системаның күй диаграммасы 3.17-суретте көрсетілген. Егер диаграмманы С - A_mB_n сызығымен екіге бөлсек, оны I-типті екі диаграммадан, яғни А-A_mB_n және A_mB_n–В диаграммаларынан құралған диаграмма деп қарастыруға болады. Демек С - A_mB_n сызығының екі жағында 1-типті екі система орналасқан және олардың бір-біріне өтуі максимум (С нүктесі) арқылы жүреді.



3.17- сурет. Тұрақты химиялық қосылыс түзетін системаның күй диаграммасы

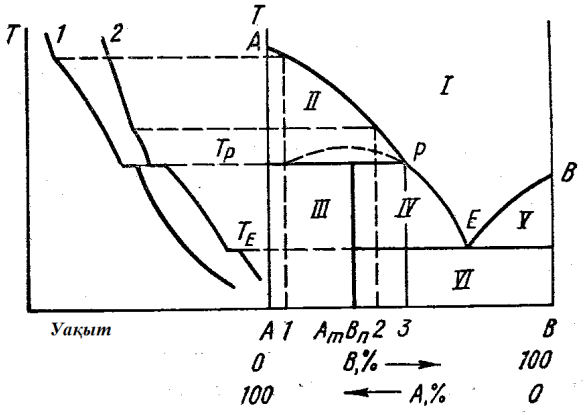
Құрам-қасиет, берілген жағдайда *құрам-балқу* температурасы тәуелділігіндегі химиялық қосылыс түзілуін көрсететін мұндай экстремум нүктелері *сингулярлық* деп аталады. Мұндай

системаларға мысал ретінде $MgZn_2$ тұрақты химиялық қосылысын түзетін магний-цинк системасы жатады.

Егер А және В компоненттері конгруэнтті балқитын бірнеше химиялық қосылыс түзетін болса, онда диаграммада әр химиялық қосылысқа өзінің максимумы сәйкес келеді. Бірнеше химиялық қосылыс түзетін системалардың мысалына Ag-Ca, Ce-Sn, Cu-Mg, Al_2O_3-CaO, Ag_2S-Sb_2S_3 т.б. системаларды келтіруге болады.

3-типі. *А және В компоненттері балқу температурасына жетпей, одан төмен температурада ыдырап кететін тұрақсыз химиялық қосылыс түзеді.* Балқу температурасында ыдырап кететін мұндай қосылыстарды *инконгруэнтті балқитын қосылыстар* деп атайды. Қатты фаза балқығанда түзілетін сұйық фазаның құрамы қатты фазаның құрамымен бірдей болмайтын балқу процесін инконгруэнтті (латын сөзі *incongruentis-несовпадающий, бірдей болмайтын*) балқу деп атайды.

А және В компоненттері инконгруэнтті балқитын химиялық қосылыс түзетін болса, мұндай химиялық қосылыстың балқу температурасына сәйкес келетін максимум іс жүзінде болмайды. Бұл жағдайдағы күй диаграммасын *жасырын максимумды диаграмма* деп атайды (3.18-сурет).



3.18-сурет. Тұрақсыз химиялық қосылыс түзетін системаның күй диаграммасы

Жоғары температурада тұрақсыз (ыдырайтын) болатындықтан химиялық қосылыс таза А компонентінен 3-құрамға дейінгі балқымаларды салқындатқанда бөлініп шыға алмайды. Сондықтан бұл аймақтағы температуралар мен құрамдарда тек таза А компоненті кристалданады (II-аймақ, А+балқыма).

Жоғары температурада тұрақсыз (ыдырайтын) болатындықтан химиялық қосылыс таза А компонентінен 3-құрамға дейінгі балқымаларды салқындатқанда бөлініп шыға алмайды. Сондықтан бұл аймақтағы температуралар мен құрамдарда тек таза А компоненті кристалданады (II-аймақ, А+балқыма).

Ал химиялық қосылыс температураны T_P-ға дейін төмендеткенде ғана тұрақталады. Бұл кезде *перитектикалық реакция* жүреді:

$$A_к + \text{құрамы 3 балқыма} \leftrightarrow A_mB_{n(к)}$$

T_P-ға дейін кристалданған А компоненті химиялық қосылыстың құрамына кіреді.

Кристалдану кезінде үш фаза болатындықтан, мұндай тепе-теңдік нонвариантты. Химиялық қосылыс түзілгенде жылу бөлінетіндіктен температура тұрақты болып қалады (суыту қисықтарындағы горизонталь бөліктер).

Құрамы 1 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 жойылады да, T_p-дан төменірек температурада III-аймақта А және A_mB_n екі қатты фазаның қоспасы болады. Суыту қисығындағы майысқан бөлік А компонентінің кристалдануын, ал горизонталь сызық, яғни температураның тұрақтануы, химиялық қосылыс түзілгенде жылу бөлінетінін көрсетеді.

Құрамы 2 балқымада химиялық қосылысқа қарағанда А компоненті азырақ. Мұнда да алғашында А кристалдары бөлінеді. Температура T_p -ға жеткенде химиялық қосылыстың кристалдары бөлінеді. А затының кристалдары түгел химиялық қосылыс түзілуге жұмсалғаннан кейін система екі фазалық болады: балқыма және A_mB_n кристалдары (IV-аймақ).

РЕ ликвидус сызығы бойымен бойынша құрамы өзгеретін қалған сұйық балқыманың температурасын төмендеткенде A_mB_n кристалдары бөлінеді. T_E температурасында A_mB_n және В бір уақытта кристалданады, яғни эвтектикалық кристалдану жүреді.

Сонымен, 3.18-суретте I-аймақта сұйық балқыма, II-аймақта А кристалдары мен сұйық балқыманың екіфазалық тепе-теңдігі, IV–A_mB_n кристалдарымен сұйық балқыманың екіфазалық тепе-теңдігі, V–В заты кристалдары мен сұйық балқыманың екіфазалық тепе-теңдігі, VI–A_mB_n мен В заты кристалдарының механикалық қоспасы болады.

4-типі. *А және В компоненттері сұйық күйінде де, қатты күйінде де бір-бірінде шексіз ериді және өзара химиялық қосылыс түзбейді.*

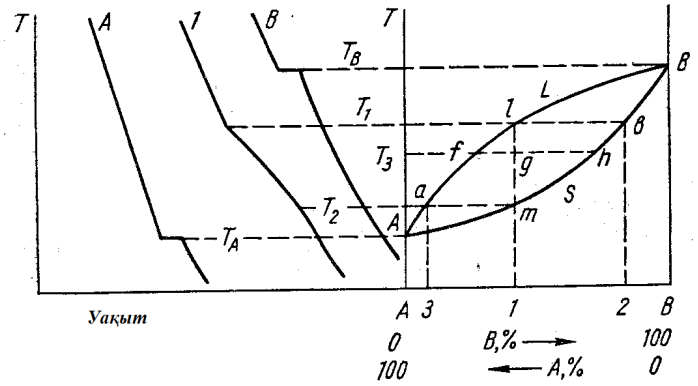
Мұндай системаларда компоненттердің кристалдануы кезінде орын басу және металл-еріткіштің кристалдарына еніп кету арқылы қатты ерітінділер түзіледі. Ену қатты ерітінділерін атомдарының диаметрі кіші элементтер (сутек, бериллий, бор, көміртек, азот) түзеді; олар түйін аралықтарына орналасып, металл-еріткіштің кристалдарына енуі арқылы қатты ерітінді түзеді.

Ену нәтижесінде кристалдар деформацияға ұшырайды да, олардың физика- механикалық қасиеттері өзгереді. Мысалы, сутектің, бериллийдің, бордың, көміртектің немесе азоттың, темірдің кристалдарына енуі оның қаттылығын шұғыл арттырады. Бұл қасиет машина жасауда кең қолданылады.

Орын басу арқылы түзілген қатты ерітінділерде бір заттың атомдары, молекулалары және иондары екінші заттың кристалдық торының түйіндеріндегі сәйкес атомдардың, молекулалардың және иондардың орнын басады.

Қатты ерітінділер кристалдарының табиғаты жағынан ұқсас компоненттерден түзіледі. Оған мысал Cu-Ni, Fe-Ni, Bi-Sb, Ag-Au, FeO-MnO.

3.19-суретте осындай системаның күй диаграммасы көрсетілген.



3.19-сурет. Сұйық және қатты күйлерінде өзара шексіз еритін екі компонентті системаның күй диаграммасы

Аралас кристалдар балқығанда, сұйық фазаға ең алдымен балқу температурасы төменірек компоненттер көшеді. Белгілі құрамдағы қатты ерітінді басқа құрамдағы тез балқитын компонентпен байыған сұйық ерітіндімен тепе-теңдікте болады.

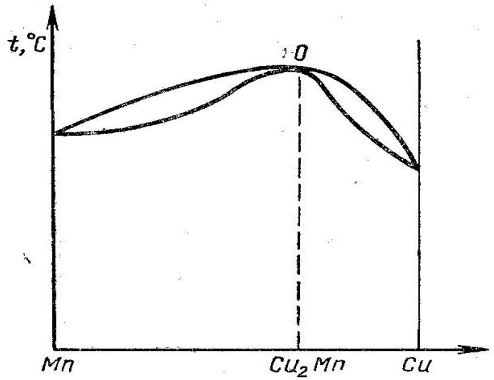
Мұнда ALB қисығы – ликвидус, ASB- солидус қисықтары, яғни тепе-теңдіктегі қатты және сұйық ерітінділердің құрамдары бірдей емес екенін көруге болады. Ликвидус қисығынан жоғары және солидус қисығынан төмен аймақтарда система бірфазалы, демек екі еркіндік дәрежесі болады: C= 2–1+1=2.

ALB және ASB қисықтарының арасындағы аймақ екі фазаның тепе-теңдігіне сәйкес келеді. А және В суыту қисықтары таза компоненттерге, ал 1– суыту қисығы 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 болатындықтан кристалдану кезіндегі тепе-теңдік моновариантты (C= 2–2+1=1), яғни балқу температурасы құрамға тәуелді. Қатты және сұйық фазалардың құрамы әртүрлі болғандықтан кристалдану кезінде екі фазадағы компоненттердің концентрациясы өзгеріп отырады. Сондықтан суыту қисықтарында температураның кідірісі жоқ. Кристалдану аяқталғаннан кейін (қатты фазаның құрамы сұйықтың бастапқы

құрамына тең болғанда) суыту жылдамдығы қайтадан өседі және қисықта екінші майысу пайда болады.

3.20-суретте диаграмманың күрделірек типі бейнеленген. Марганец пен мыс сұйық күйлерінде де, қатты күйлерінде де бір-бірінде шексіз ериді. *О* нүктесінде ликвидус пен солидус қисықтары беттеседі. Mn-Cu типті системалардың болуы молекулалар арасында дипольдік әрекеттесулермен, қосылыс түзілуімен, компоненттердің ассоциациялануымен және т.б. байланысты.



3.20-сурет. Марганец-мыс екі компонентті системаның күй диаграммасы

5-типі. *А және В компоненттері қатты күйлерінде бір-бірінде шекті ериді.*

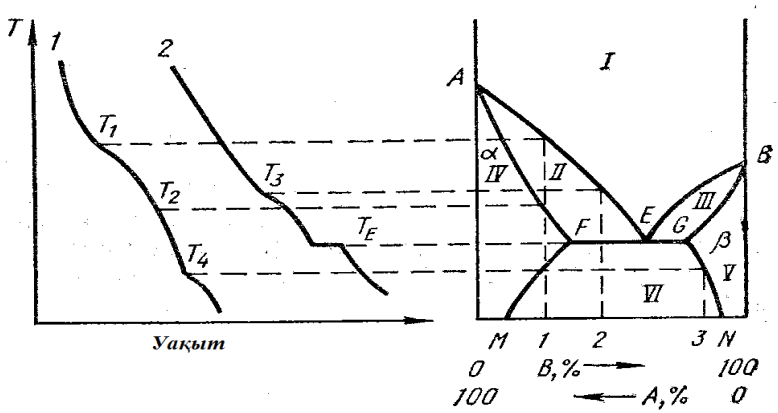
Біз жоғарыда қатты күйлерінде мүлдем ерімейтін және толық еритін системалардың екі шекті жағдайын қарастырдық. Бірақ көптеген системалар осы екі типті диаграммалардың арасында жатады. Мұнда А компонентіндегі В-ның біртекті қатты ерітінділері (α-ерітінді) В-ның белгілі бір концентрациясына дейін ғана түзілетін болса, А-ның В компонентіндегі қатты ерітінділері де (β-ерітінді) А-ның белгілі бір концентрациясына дейін ғана түзіле алады. Мұндай системалар үшін екі жағдай болуы мүмкін:

а) қатты ерітінділер эвтектика түзеді, яғни нонвариантты Е нүктесі таза компоненттердің балқу температурасынан төмен жатады.

ә) Перитектикасы бар қатты ерітінділердің нонвариантты Р нүктесі (перитектикалық нүкте) таза компоненттердің балқу температураларының аралығында жатады.

Бірінші ***а*** жағдайды қарастырайық. Бұл жағдай Cu-Ag, Pb-Sn системалары үшін (3.20-сурет) байқалады; 3.20-суреттегі диаграмманы 3.15 пен 3.19-диаграммалардың бірігуі деп қарауға болады. АЕ, ЕВ – ликвидус сызықтар, FG- солидус сызығы.

I – аймақта – бір сұйық фаза; II – аймақ – қатты фаза α + сұйық балқыма; III — қатты фаза β + сұйық балқыма; IV – біртекті қатты ерітінді α; V – біртекті қатты ерітінді β; VI - α және β қатты фазалардың механикалық қоспасы.



3.20-сурет. Екі қатты ерітіндінің эвтектикасы бар күй диаграммасы

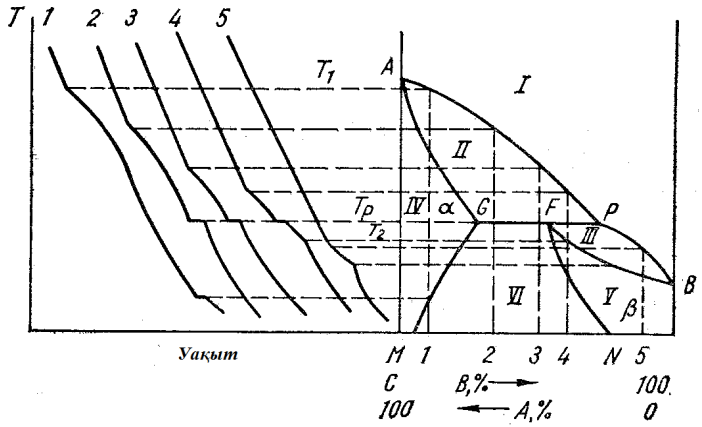
Эвтектикалық нүктеде үш фазаның (α, β, балқыма) тепе-теңдігі (нонвариантты): құрамы 1 құйма T_1-T_2 аралығында суытқанда балқымадан α қатты ерітінді бөлінеді. Суыту қисығындағы екі майысу- кристалданудың басталуы мен аяқталуына сәйкес келеді. T_4 – температурада α қаныққан ерітінді және құрамы 3 нүктесімен берілген β – қатты ерітіндінің аздаған мөлшері бөлінеді, ол кезде аздаған жылу эффектісі байқалады.

Құрамы 2 құйманың температурасын төмендеткенде α-фазасының кристалдануы T_3 температурада басталады да, T_E температурада аяқталады. Осы температурада бір мезгілде екі қатты ерітінді $\alpha_к$, $\beta_к$(F, G құрамына сәйкес) қатар кристалданады.

Эвтектикалық құрамдағы балқыма концентрациясын өзгертпей қатады 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.

Екінші *ə* жағдай 3.21-суретте келтірілген. Мұнда да балқымадан екі қатты ерітінді кристалданады.

I – аймақта сұйық фаза; II- де сұйық фаза мен α қатты ерітіндісі; III - де сұйық фаза мен β қатты ерітіндісі; IV- де біртекті α ерітіндісі; V- де біртекті β ерітіндісі; VI- да α және β қатты ерітінділердің механикалық қоспасы.



3.21-сурет. Екі қатты ерітіндінің перитектикасы бар күй диаграммасы

Суыту қисықтарынан көретініміз – құрамы 1 құйма алдыңғы диаграммадағы (3.20-сурет) 1-құйма сияқты қатады.

5–құйманың суыту қисығы төртінші типті диаграммадағы суыту қисықтарына өте ұқсас, яғни β қатты ерітіндісі температуралардың белгілі интервалында кристалданады. 2, 3, 4 құймаларды суытқанда ең алдымен α қатты ерітіндісі кристалданады.

Температураны T_P - ға дейін төмендеткенде бұл ерітінді өзгеріске ұшырайды. Бұл өзгерісті *перитектикалық өзгеріс* деп атайды:

$$\alpha + \text{балқыма} \leftrightarrow \beta$$

Мұндай перитектикалық реакция тұрақты температурада жүреді және оның мәнісі мынада: бұрынырақ бөлініп шыққан α – ерітіндісі P құрамына сәйкес сұйық балқымамен әрекеттесіп, құрамы F нүктесіне сәйкес жаңа β қатты ерітіндісін түзеді.

Мұнда фазалар саны Ф=3 және К=2 болғандықтан, тепе-теңдік нонвариантты, демек T_P = 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) ерітінді тұрақсызданып, ыдыраған кезде α құрамды ерітіндінің GM сызығы бойынша аздаған мөлшері бөлінеді (Q нүктесі).

2 және 3 құймаларда перитектикалық реакция аяқталғаннан кейін сұйық фаза толығымен жоғалады және T_P температурасынан 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 системасы жатады.

6-типі. *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-Cu_2O), металл мен сульфидтен (Cu-Cu_2S) тұратын және т.б. системалар (3.3.3- тарауды қара, 3.1-сурет).

3.10. Үш компонентті системалар

Сыртқы факторлардан тек температура, қысым және компоненттердің концентрациясы әсер ететін үшкомпонентті системаның тепе-теңдігі үшін Гиббстің фазалар ережесі мына формула түрінде бейнеленеді:

$$С = 5 – Ф \quad (3.56)$$

(3.56) – теңдеу бойынша үш компонентті системада тепе-теңдікте болатын фазалардың саны бестен артық болмайды, яғни бір мезгілде тепе-теңдікте бес фазадан артық бола алмайды (Ф=5, С=0); максималь вариантты төртке тең (Ф=1, С=4).

Т= const немесе Р=const жағдайда

$$С= 4 - Ф \quad (3.57)$$

Т= const және Р=const болса

$$С=3 - Ф \quad (3.58)$$

Үшкомпонентті системаның күй параметрлеріне температура, қысым және екі компоненттің концентрациялары жатады. Сондықтан, системаны толық геометриялық тұрғыдан сипаттау үшін төртөлшемді кеңістікті пайдалану қажеттігі туындар еді. Осыған байланысты, үшкомпонентті системаны Р=const жағдайда қарастырып, үшөлшемді кеңістік диаграммасын үш қырлы призма түрінде тұрғызады, оның табаны құрамның теңбүйірлі үшбұрышы, ал биіктігі бойынша температура белгіленеді. Егер температура мен қысым тұрақты болса, үш компонентті системаның тепе-теңдігін зерттеу одан сайын жеңілдейді; бұл кезде призманың табанына параллель қимасы түріндегі жазық күй диаграммасын пайдалануға болады.

Фазаның саны бірге тең болса мұндай система бивариантты, екі фазалы система моновариантты, ал үш фазаның тепе-теңдігінде система- нонвариантты.

3.10.1. Үш компонентті системаның құрамын графиктік бейнелеу

Үш компонентті системаның құрамын бейнелеу үшін үшбұрышты диаграммалар қолданылады. Үшбұрышты диаграммалар Гиббс немесе Розебум әдістері (3.22 *а, ә*-сурет) бойынша тұрғызылады. Бұл әдістерде тең қабырғалы үшбұрыштар қолданылады. Үшбұрыштың үш төбесі таза А, В, С компоненттеріне сәйкес келсе, әр қабырғасы төбелерінде көрсетілген компоненттерге сәйкес екі компоненттік системаға,

ал үшбұрыштың ішіндегі фигуративтік нүкте үш компонентті системаның құрамына сәйкес келеді.

Үшбұрышты диаграммалар тұрғызғанда тең қабырғалы үшбұрыштың қасиеттері пайдаланылады: 1) тең қабырғалы үшбұрыштың ішіндегі кез келген нүктеден қабырғаларына түсірілген перпендикулярлардың ұзындықтарының қосындысы тұрақты шама, ол осы үшбұрыштың биіктігіне тең (3.22 *а*-сурет, KD+KF+KE=BH);

2) тең қабырғалы үшбұрыштың ішіндегі кез келген нүкте арқылы үшбұрыштың қабырғаларына параллель түсірілген түзулердің қосындысы тұрақты шама, ол осы үшбұрыштың қабырғасына тең (3.22 *а*-сурет, MN+MO+MP=AB=BC=AC);

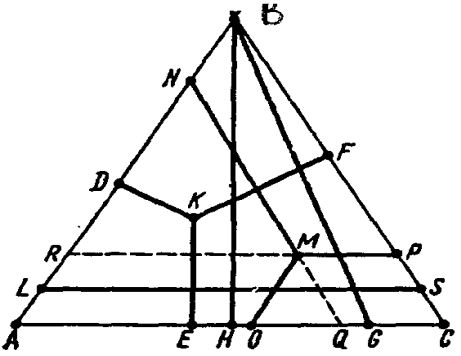
Бұл қасиеттерден туындайтын қорытынды: а) берілген төбеге (мысалы, В) қарсы жатқан тең қабырғалы үшбұрыштың қабырғасына параллель түзуде (LS) жатқан нүктелер В төбесіне сәйкес компоненттің тұрақты мөлшерін көрсететін системаның құрамын бейнелейді;

б) үшбұрыштың В төбесі арқылы өтетін (BG) түзуінде жататын нүктелер басқа екі компоненттің (А және С) тұрақты қатынастарындағы системаның құрамын бейнелейді.

Гиббс әдісі тең қабырғалы үшбұрыштың бірінші қасиетін пайдалануға негізделген. Үш компонентті системаның құрамын Гиббс әдісі бойынша бейнелеу ыңғайлы болу үшін 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.

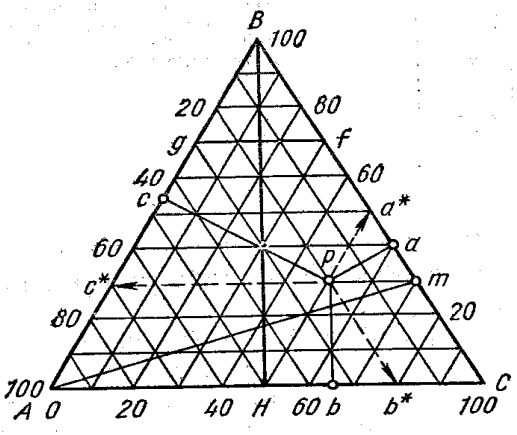
Ол үшін үшбұрыштың үш төбесі таза А, В, С компоненттеріне сәйкес келсе, әр қабырғасы төбелерінде көрсетілген компоненттерге сәйкес екі компоненттік системаға сәйкес келеді. Әр қабырғадан қарсы төбеге жақындағанда сәйкес компоненттің мөлшері пропорционалдық түрде артады. Сондықтан берілген қабырғаға параллель жүргізілген түзулер бір түзуден екіншісіне өткенде үшінші компоненттің 10%-ке өскенін көрсетеді. Үшбұрыштың ішінде жатқан әр нүкте үш компонентті системаның белгілі бір құрамын береді және,

керісінше, әр құрам белгілі бір нүктемен анықталады. Құрам мольдік, массалық немесе көлемдік үлеспен бейнеленуі мүмкін



а)

3.22-сурет. Үшкомпонентті системадағы концентрацияларды бейнелеу: а) Розебум үшбұрышы



ә) Гиббс үшбұрышы

Розебум әдісі тең қабырғалы үшбұрыштың екінші қасиетінің қолданылуына негізделген. Бұл әдіс бойынша теңқабырғалы үшбұрыштың әр қабырғасын тең 100 (немесе 10) бөлікке бөледі де, бөлу нүктелері арқылы үшбұрыш қабырғаларына параллель

түзулер жүргізеді. Әрбір бөліктің ұзындығы 1%-ке (немесе 10%-ке) сәйкес келеді. Диаграммада *M* фигуративті нүктесімен көрсетілген үш компонентті системаның құрамын Розебум әдісі бойынша көрсету үшін *M* нүктесінен үшбұрыш қабырғаларына параллель түзулер жүргізіледі. Онда А компонентінің проценттік мөлшері *MP* кесіндісімен, В компонентінікі – *MO* кесіндісімен және С компонентінікі – *MN* кесіндісімен анықталады. Розебум әдісі кең қолданысқа ие, себебі ол үшбұрыштың бір қабырғасына түсірілген бөліктер бойынша системадағы барлық үш компоненттің мөлшерін білуге болады. Сөйтіп, *AC* қабырғасын 100% ретінде қабылдап және *MP=QC, MO=OQ* және *MN=AO* екендігін ескеріп, *M* нүктесімен көрсетілген системаның құрамын аламыз: А компонентінің проценттік мөлшері QC кесіндісімен, В компонентінікі – OQ кесіндісімен, С компонентінікі – AO кесіндісімен анықталады.

3.10.2 Иін ережесі

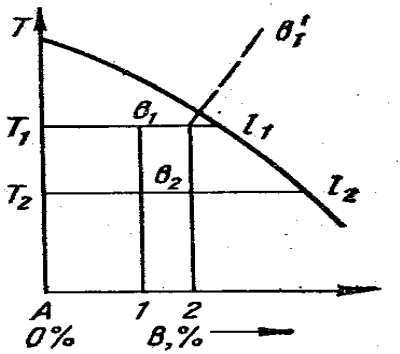
Күй диаграммасының көмегімен тепе-теңдікте тұрған фазалардың массалық мөлшерлерінің арасындағы қатынасты анықтауға болады. Фазалардың мөлшерін анықтау үшін иін ережесін қолданады. Мысалы, А және В компоненттерінен тұратын бинарлы системаның диаграммасынан (1-типті диаграмма, 3.23-сурет)) T_1 температурада, 1-құрам үшін екі фаза болатынын көруге болады: А және В компоненттерінен тұратын сұйық балқыма және қатты фаза -А компонентінің кристалдары. T_1 нүктесі арқылы T_1l_1 изотермасын жүргізіп, құйманың 1-құрамынан T_1l_1 түзуіне перпендикуляр тұрғызса, онда балқыма массасының (m_c) кристалданған қатты фаза (А) массасына ($m_к$) қатынасы $T_1в_1$ кесіндісінің $в_1l_1$ кесіндісіне қатынасындай болады (*иін ережесі*):

$$\frac{m_c}{m_к} = \frac{T_1 b_1`}{b_1 L_1} \qquad (3.59)$$

T_2-температурасында сол 1-құрамды құйма үшін:

$$\frac{m_c}{m_k} = \frac{T_2 b_2}{T_2 L_2} \tag{3.60}$$

Егер системаның құрамы мольдік үлеспен берілсе (х%), иін ережесінің өрнегіндегі массалардың орнына моль сандары қойылады.



3.23-сурет. Иін ережесін фазалық диаграммаға қолдану

Балқыманың құрамы эвтектикалыққа жақындаған сайын, берілген температурада сұйық фазаның үлесі ұлғая береді. Мысалы, T_1 -де құрамы 2 құйма үшін

$$\frac{m_c}{m_к} = \frac{T_1 в'_1}{в'_1 L_1}$$

қатынасы 1-құйманың $T_1в_1 /в_1l_1$ қатынасынан үлкен.

Балқыманың құрамы эвтектикалыққа жақындаған сұйық фазаның мөлшері көбірек болатындығымен байланысты суыту қисықтарындағы T_E температурада горизонталь сызықтар шамасы да үлкенірек болады.

Жаттығулар

1. Физика-химиялық анализ. Термиялық анализ. Таза зат пен екі компонентті системаның суыту қисықтарының

арасындағы айырмашылық қандай? Суыту қисықтарында горизонталь сызықтар не себептен пайда болады?

2. Бір эвтектикалы екі компонентті системаның күй диаграммасын суыту қисықтары бойынша тұрғызып, талдаңдар.

3. Тұрақты бір химиялық қосылыс түзетін екі компонентті системаның күй диаграммасын талдаңдар.

4. Перитектикалық реакция және перитектикалық нүкте деген не?

5. Сұйық және қатты күйлерінде бір-бірінде шексіз еритін екі компонентті системаның күй диаграммасының ерекшеліктері қандай?

6. Иін ережесі және оның қолданылу маңызы қандай?

4-ТАРАУ

Электрхимия

Электрхимия – энергияның электрлік және химиялық түрлерінің өзара бір-біріне айналуын және иондық системалардың физика-химиялық қасиеттерін зерттейтін физикалық химияның бөлімі.

Электрхимияда электролиттер теориясы, электролиттер арқылы электр тогының өтуі, электродтық реакциялардың кинетикалық заңдылықтары және фазалардың бөліну шекарасында тепе-теңдік орнау шарттары зерттеледі.

Энергияның электрлік және химиялық түрлерінің бір-біріне айналу бағыты бойынша электрхимиялық системалар екі түрге бөлінеді. *Электролиз* процесінде сыртқы электр энергиясының әсерінен химиялық реакциялар жүруі іске асады. Химиялық реакция энергиясының электр энергиясына айналуы электр тогын алудың химиялық көздерінде - *гальваникалық элементтер* мен аккумуляторларда іске асады.

Электрхимияның ғылым ретінде пайда болуы XVIII және XIX ғасырларда Л. Гальвани, А. Вольта, Г. Дэви еңбектерімен байланысты. 1883 ж. М. Фарадей электрхимияның негізгі заңы – электролиз заңдарын ашты. 1887 ж. С Аррениус ашқан электролиттік диссоциация теориясы электрхимия ғылымының дамуына зор үлес қосты. 1890 ж. Нернст ең алғаш электродтық потенциал пайда болуының теориясын ұсынды. XX ғасырда электролит ерітінділері теориясының дамуы табысты болды (П. Дебай, Э. Хюккель, Л. Онзагер еңбектері).

Электрхимиялық процестердің практикалық маңызы өте зор. Электролиз жеңіл және түсті металлургияда, химия өндірісінде, техникада кеңінен қолданылады.

Электрхимияның ең маңызды мәселелерінің бірі - металдардың коррозиясын зерттеу және металдарды коррозиядан қорғаудың эффективті әдістерін табу.

4.1. Электролит ерітінділері

Практикада Рауль заңына бағынбайтын ерітінділер көбірек кездеседі. Идеалдықтан ауытқу физикалық және химиялық себептермен болуы мүмкін, (дипольдік өзара әрекеттесу,

полярлану, сутектік байланыс түзілу, сольваттану т.б.) әсіресе, электролиттердің ерітінділері идеалдықтан ең көп ауытқиды. Ең алғаш электролит 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* деп атайды.

Иондарға ыдырау заттың электр тогының әсеріне ұшыраған немесе ұшырамағанына байланысты емес. Электролиттер ионға ыдырауы үшін олардың еріткіштерде еруі (немесе балқуы) ғана шарт.

2) *Диссоциацияға электролит молекуласының белгілі бір бөлігі ғана ұшырайды. Заттың диссоциацияланбаған молекулалары мен иондарының арасында динамикалық тепе-теңдік орнайды.*

Электролиттерді, әдетте, күшті және әлсіз деп бөледі. Ерігенде толығымен иондарға ыдырап кететін электролит күшті электролит болып саналады. Күшті электролиттерге кристалдық торлары иондардан тұратын мысалы, NaCI, $CaBr_2$ т.б. сулы ерітінділері, сонымен қатар, күшті минералдық қышқылдардың (HCI, $HClO_4$ т.б.) ерітінділері жатады.

Әлсіз электролиттер иондарға толығымен ыдырамайды. Оларға аммиактың судағы ерітіндісі, органикалық қышқылдар жатады. Әлсіз электролиттің ерітіндідегі күйін сипаттау үшін *диссоциациялану дәрежесі* (α) түсінігін қолданады. Электролиттің диссоциациялану дәрежесі (ЭДД) деп иондарға ыдыраған молекулалар санының (n) ерітіндідегі жалпы молекулалар санына (N) қатынасын айтады:

$$\alpha = \frac{n}{N} \qquad (4.1)$$

Белгілі құбылыстар тобын зерттеу ЭДД-ні анықтауға мүмкіндік береді. Бұл топқа осмос қысымын зерттеу, еріткіштің қайнау температурасының жоғарылауы және қату температурасының төмендеуі сияқты құбылыстарды анықтау жатады.

3-тарауда қарастырғанымыздай, сұйытылған ерітінділер үшін бұл қасиеттер концентрацияға, яғни еріген заттың бөлшектерінің санына тәуелді. Электролит ерітіндісінде диссоциациялануның нәтижесінде бөлшектердің саны көбейіп, бұл қасиеттердің шамалары өседі.

Электролит емес заттар мына теңдіктерге бағынса:

$\Delta T_{қайн.} = Eв$, $\Delta T_{қат} = Kв$. (Рауль заңының салдарын қара),

электролиттер үшін бұл теңдеулерге *і* коэффициенті енгізіледі:

$$\Delta T_{қайн.} = iEв, \quad \Delta T_{қату} = iKв \quad \text{немесе} \quad \Delta T_{тәж.} = i\Delta T_{теор.} \qquad (4.2)$$

і – Вант-Гофф коэффициенті немесе *изотондық коэффициент* деп аталады, ол әрқашан бірден үлкен. Изотондық коэффициент еріген заттың бөлшектерінің саны диссоциация нәтижесінде неше есе өсетінін көрсетеді.

Мысалы,

$i = \Delta T_{қату(тәж.)} / \Delta T_{қату(теор.)}$=Іс жүзіндегі бөлшектердің жалпы саны/ диссоциация жоқ кездегі бөлшектердің жалпы саны.

Бұл коэффициент электролиттің диссоциациялану дәрежесімен қарапайым қатынаспен байланысады:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \qquad (4.3)$$

Бұл (4.3)-теңдеу бойынша диссоциациялану дәрежесі анықталады:

$$\alpha = (i - 1) / (\nu - 1), \qquad (4.4)$$

мұндағы ν – диссоциациялану нәтижесінде түзілетін иондар саны.

Мысал:

Концентрациясы 0,08 моль/л хлорсірке қышқылының $ClCH_2COOH$ қату температурасының төмендеуі $\Delta T_{қату(тәж.)} = -0{,}168^0C$. Электролиттік диссоциациялану дәрежесін (α) анықтаңдар.

Шешуі: алдымен і -дің мәнін табамыз:

$i = \Delta T_{қату(тәж.)} / \Delta T_{қату(теор.)} = -0{,}168 / 0{,}08(-1{,}86) = 1{,}13$

Енді (4.4) - теңдеу бойынша α мәнін есептейміз:

$\alpha = (i - 1) / (\nu - 1) = 1{,}13 - 1 / 2 - 1 = 0{,}13$ (диссоциациялану -13 %).

Бұл мысалда ν=2, себебі хлорсірке қышқылы диссоциаяланғанда екі ион түзіледі.

Жауабы: 0,13 немесе 13 %.

Диссоциация константасы

Аррениустың электролиттік диссоциация теориясында электролиттік диссоциация константасы маңызды сипаттама болып есептелінеді.

Әлсіз электролиттің (A_2B) диссоциациясын жалпы түрде жазатын болсақ:

$$A_2B \leftrightarrow 2A^+ + B^{2-}$$

Кез келген қайтымды процестегідей, мұнда да тепе-теңдік орнайды. Оны сан жағынан тепе-теңдік константасымен сипаттайды ($К_Д$). Массалар әрекеттесу заңы бойынша:

$$K_Д = \frac{[A^+]^2[B^{2-}]}{[A_2B]} \qquad (4.5)$$

Әлсіз электролит - сірке қышқылының диссоциациялану дәрежесін (4.1)-теңдеу бойынша бейнелесек:

$$\alpha_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-]}{C^0_{CH_3COOH}} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-]+[CH_3COOH]} \qquad (4.6)$$

мұндағы $C^0_{CH3COOH}$ – сірке қышқылының аналитикалық (жалпы) концентрациясы, моль/л; $[CH_3COO^-]$ және $[CH_3COOH]$ – ацетат-ион мен сірке қышқылының диссоциация нәтижесіндегі тепе-теңдік концентрациялары, моль/л;

Аррениустың электролиттік диссоциация теориясы бойынша сірке қышқылының диссоциация константасын тепе-теңдік концентрациялар арқылы (4.5)-теңдеуге сәйкес бейнелегенде, аламыз:

$$K_{CH3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (4.7)$$

(4.6)-теңдеу бойынша сірке қышқылының ыдыраған концентрациясына тең болатын ацетат-ионның тепе-теңдік концентрациясы:

$$[CH_3COO^-] = \alpha_{CH_3COOH} C^0_{CH_3COOH},$$

сонда сірке қышқылының ыдырамай қалған тепе-теңдік концентрациясы:

$$[CH_3COOH] = C^0_{CH3COOH} - \alpha C^0_{CH3COOH} = (1-\alpha)C^0_{CH3COOH}$$

Сірке қышқылының ерітіндісінде $[H^+] = [CH_3COO^-]$ болатындығын ескеріп, және соңғы алынған $[CH_3COO^-]$ мен $[CH_3COOH]$ тепе-теңдік концентрацияларын (4.7)-теңдеуге қойғанда, аламыз:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{\alpha^2_{CH_3COOH}(C^0_{CH_3COOH})^2}{C^0_{CH_3COOH}(1-\alpha_{CH_3COOH})} = \frac{\alpha^2_{CH_3COOH} C^0_{CH_3COOH}}{1-\alpha_{CH_3COOH}} \quad (4.8)$$

Әлсіз электролит үшін $\alpha \approx 0{,}05$, демек α өте аз болғанда теңдіктің бөлімінде есепке алынбайды, яғни $1-\alpha \approx 1$, сонда соңғы теңдеуден аламыз:

$$\alpha_{CH_3COOH} = \sqrt{K_{CH_3COOH} / C^0_{CH_3COOH}},$$

демек, диссоциация дәрежесі электролит ерітіндісінің квадратты түбір астындағы концентрациясына кері пропорционал түрде артады.

Олай болса, әлсіз электролиттер үшін $K_Д$ мен α арасындағы байланысты (4.8)-теңдеу бойынша жалпы түрде жазатын болсақ:

$$K_Д = \frac{\alpha^2 \cdot C^0}{1-\alpha} \quad (4.9)$$

(4.9)-теңдеуді *Оствальдтың сұйылту заңы* деп атайды. Бұл теңдеуден, жоғарыда айтылғандай, әртүрлі концентрациядағы бинарлы әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесін α есептеуге мүмкіндік беретін өрнек алынады:

$$\alpha = \sqrt{K_Д / C^0}$$

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 активтілік коэффициентімен (γ) есепке алынады. Сондықтан әлсіз электролит - сірке қышқылы үшін $К_Д$ –ні бейнелейтін өрнекті активтілік арқылы жазылған термодинамикалық нағыз $К_{Д(a)}$ - мен алмастырамыз:

$$K_{Д(a)} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{[H^+]\gamma_{H^+} \cdot [CH_3COO^-]\gamma_{CH_3COO^-}}{[CH_3COOH]\gamma_{CH_3COOH}} =$$

$$= \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}}$$

Термодинамикалық нағыз $К_{Д(a)}$ электролиттің барлық концентрацияларында (T=const) тұрақты болады. Бұл шама электролиттің берілген бір еріткіштегі тұрақты сипаттамасы. Ал диссоциациялану дәрежесі электролиттің ерітіндідегі берілген бір концентрациясын ғана сипаттайды, яғни концентрация өзгергенде α өзгеріп отырады. Концентрацияның азаюы диссоциациялану дәрежесін өсіреді (1-ге жақындатады), ал концентрацияның өсуі α шамасын кемітеді, себебі ерітіндідегі иондардың кездесуі және олардың қайтадан молекулаға бірігуі артады.

4.2. Иондардың ерітіндідегі активтілігі

Активтілік пен активтілік коэффициентін әрбір жеке ион үшін анықтау мүмкін емес, сол себепті активтілікті ерітіндідегі барлық иондардың, яғни катиондар мен аниондардың активтіліктерінің көбейтіндісі арқылы ғана есептеуге болады.

Катион мен анионның активтілігін жеке анықтау мүмкін болмайтындықтан, орташа *иондық активтілік* ($а_{\pm}$), орташа активтілік коэффициенті ($\gamma_{\pm}$), орташа иондық концентрация (молялдық $в_{\pm}$) түсініктері енгізілген.

Берілген электролиттің ерітіндісінде катиондар саны ν_k, ал аниондар саны ν_A болса, ерітіндінің орташа иондық активтілігі:

$$\alpha_{\pm} = (a_{+}^{\nu_k} \cdot a_{-}^{\nu_a})^{\frac{1}{\nu}} \tag{4.10}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_k} \cdot \gamma_{-}^{\nu_a})^{\frac{1}{\nu}} \tag{4.11}$$

мұндағы $\nu = \nu_k + \nu_A$.

Демек, электролиттің орташа иондық активтілігі дегеніміз ерітіндідегі барлық иондардың активтіліктерінің орташа геометриялық шамасы. Орташа иондық активтілік коэффициенті де (4.11-теңдеу) осылай анықталады.

Электролит ерітіндісінің орташа иондық молялдық концентрациясы:

$$в_{\pm} = (\nu_K^{\nu_k} \cdot \nu_A^{\nu_A})^{1/\nu} \cdot в \tag{4.12}$$

мұндағы $в$ – электролит ерітіндісінің молялдық концентрациясы.

Ендеше, бинарлы электролит үшін (мысалы, 1,1- валентті электролит NaCl, KNO_3, т.б.) жоғарыдағы теңдеулер мына түрде жазылады:

$$a_{\pm} = (a_{+} \cdot a_{-})^{1/2} = \sqrt{(a_{+} \cdot a_{-})} \tag{4.13}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^{1/2} = \sqrt{(\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})} \tag{4.14}$$

$$в_{\pm} = (в_{+} \cdot в_{-})^{1/2} = \sqrt{(в_{+} \cdot в_{-})} \tag{4.15}$$

Ал, электролиттің жалпы активтілігінің теңдеуі:

$$a = a_{+}^{\nu_k} \cdot a_{-}^{\nu_a} \tag{4.16}$$

Электролит ерітіндісінің активтілігі оның орташа активтілік коэффициенті мен концентрациясының көбейтіндісі арқылы жазылатындықтан, жоғарыдағы (4.13) және (4.14) – теңдеулердің мәндерін (4.16)-теңдеуге қойғанда аламыз:

$$a = \nu_K^{\nu_k} \cdot \nu_A^{\nu_A} (в\gamma_{\pm})^{\nu} \tag{4.17}$$

(4.17)-теңдеу бойынша электролиттің жалпы активтілігін есептеуге болады. Мұндағы $в$ – электролит ерітіндісінің молялдық концентрациясы, ν_K және ν_A – катион мен анион саны;

$$\nu = \nu_k + \nu_A .$$

Бұл есептеулерді жеңілдету үшін төмендегі кестені келтірейік.

4.1-кесте

Электролит ерітіндісінің орташа иондық молялдық концентрациясын есептеу

Электролит	$(\nu_k^{\nu_k} \cdot \nu_A^{\nu_A})^{1/\nu}$	$в_{\pm}$
MA (NaCl, $CaSO_4$)	$(1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = \sqrt{1} = 1$	$в$
MA_2, M_2A ($CaCl_2$, K_2SO_4)	$(1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = \sqrt[3]{4} = 1,59$	$1,59в$
M_3A, MA_3 (Na_3PO_4 , $AlCl_3$)	$(3^3 \cdot 1^1)^{1/4} = \sqrt[4]{27} = 2,28$	$2,28в$
M_2A_3, M_3A_2 ($Fe_2(SO_4)_3$)	$(2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = \sqrt[5]{108} = 2,56$	$2,56в$

Бұл кестеден, жалпы жағдайда электролит иондарының орташа молялдық концентрациясы ($в_{\pm}$) электролиттің молялдығына ($в$) тең болмайтындығын көреміз.

Мысал:

Молялдық концентрациясы $в$= 0,1 моль/кг $BaCl_2$ ерітіндісінің активтігін және орташа молялдық иондық концентрациясын анықтау керек; иондарының орташа активтілік коэффициенті $\gamma_{\pm}$=0,5.

Шешуі: барий хлоридінің электролиттік диссоциация теңдеуін жазып, катион мен анион санын анықтаймыз: $BaCl_2 \rightarrow Ba^{+2} + 2Cl^{-1}$

$$\nu_k=1,\ \nu_A=2 \qquad \nu = \nu_k + \nu_A=3;$$

(4.12) және (4.17)-теңдеулер бойынша электролиттің орташа молялдық иондық концентрациясы мен активтігін есептейміз:

$$в_{\pm} = (\nu_K^{\nu_k} \cdot \nu_A^{\nu_A})^{1/\nu} \cdot в = (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} \cdot 0,1 = 0,159 \text{ моль/кг}$$

$$a = \nu_K^{\nu_k} \cdot \nu_A^{\nu_A} (в\gamma_{\pm})^{\nu} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot 0,1^3 \cdot 0,5^3 = 0,0005$$

Жауабы: 0,159 моль/кг; 0,0005

4.3. Электролит ерітінділерінің иондық күші

Льюис пен Рендалл (1921) электролит ерітінділерінің активтілік коэффициенттері және кейбір басқа да қасиеттері концентрацияға ғана емес, сонымен қатар иондардың зарядына тәуелді болатынын дәлелдеген. Ион заряды жоғары болған сайын, термодинамикалық эффект электролиттің азырақ концентрациясында байқалады. Электролит ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін қарастырғанда ерітіндінің иондық күші деген түсінік кең қолданылады және элекролиттің 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:

$$I = \frac{1}{2}\sum в_i z_i^2 = \frac{1}{2}(в_1 z_1^2 + в_2 z_2^2 + ...в_n z_n^2) \qquad (4.18)$$

мұндағы z_1, z_2, z_n – иондардың заряды, *в* – молялдық концентрация, n – ерітіндідегі иондардың толық (жалпы) саны.

Жеке жағдайларда, 1,1-валентті бинарлы электролиттің иондық күші концентрациясына тең (*I*=*в*); 1,2-валентті электролиттер үшін *I*=3*в;* 2,2-валентті электролит үшін – 4 *в.*

Мысалы, молялдық концентрациясы 0,01 моль/кг NaCl, Li_2SO_4 және $CuSO_4$ ерітінділерінің иондық күшін есептейік:

0,01 моль/кг NaCl	I==½(0,01·1^2 + 0,01·1^2) =0,01
0,01 моль/кг Li_2SO_4	I==½(2· 0,01·1^2 + 0,01·2^2) =0,03
0,01 моль/кг $CuSO_4$	I==½(0,01·2^2 + 0,01·2^2) =0,04

Льюис пен Рендалл *иондық күштің эмпирикалық ережесін* тұжырымдады: *иондық күштері бірдей әртүрлі электролиттердің сұйытылған ерітінділері орташа иондық активтілік коэффициенттеріне бірдей әсер етеді,* яғни иондық күші белгілі бір ерітіндіде ионға ыдырайтын заттардың активтілік коэффициенттері ол заттың табиғатына және концентрациясына тәуелді емес, тек иондарының саны мен валенттігіне тәуелді. Бұл ереже сұйытылған ерітінділер (*в*≤0,2) үшін дәл орындалады.

1-мысал:

Молярлық концентрациясы c=0,5 моль/л $LaCl_3$ ерітіндісінің иондық күшін есептеңдер.

Шешуі:

$I = ½(c_{La^{3+}} \cdot z^2_{La3+} + c_{Cl^-} \cdot z^2_{Cl-}) = ½(c_{La3+} \cdot 3^2 + c_{Cl-} \cdot 1^2) = ½(0,5 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,5 \cdot 1^2) = 3$

Жауабы: 3

2-мысал:

Құрамында 0,1 моль/ л KH_2PO_4 және 0,05 моль/л K_2HPO_4 бар ерітіндінің иондық күшін есептеңдер.

Шешуі: алдымен ерітіндідегі барлық иондардың түрін жазып аламыз:

$$K^+, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$$

Содан кейін әр ионның суммарлық концентрациясын (қосындысын) анықтаймыз:

$[K^+] = 0,1 + (2 \cdot 0,05) = 0,2$ моль/л

$[H_2PO_4^-] = 0,1$ моль/л

$[HPO_4^{2-}] = 0,05$ моль/л

Содан кейін иондық күштің өрнегіне концентрациялар мен зарядтардың мәндерін қоямыз:

$I = ½ ([K^+] \cdot 1^2 + [H_2PO_4^-] \cdot 1^2 + [HPO_4^{2-}] \cdot 2^2) = ½ (0,2 + 0,1 + 0,05 \cdot 4) = 0,25$

Жауабы: I=0,25

4.4. Иондардың электр өрісіндегі қозғалысы. Тасымалдау саны

Ерітіндіде сольваттанған иондар ретсіз қозғалыста болады. Электр өрісін бергенде иондар қарама-қарсы зарядталған электродтарға қарай реттілікпен қозғала бастайды. Бұл құбылыс *миграция* немесе *тасымалдау* деп аталады.

Иондардың і – түрі үшін электр өрісіндегі қозғалу жылдамдығы (см/с) иондық заряды мен өріс потенциалының градиентінің көбейтіндісіне тең күштің ионға әсерімен және

температураға тәуелді ортаның кедергісімен (R) және ион мен еріткіштің табиғатымен анықталады:

$$\upsilon = (ez_i / R) \cdot (\Delta U / l), \qquad (4.19)$$

мұндағы $\frac{\Delta U}{l} = \text{E}$ – электр өрісінің кернеулігі (ұзындық бірлігінде потенциалдың кемуі), *е* – элементар 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 $\frac{\Delta U}{l} = 1$ - ге тең болғанда жүргізіледі. Бұл жағдайда иондардың қозғалу жылдамдығы *абсолюттік д*еп аталады, оның өлшем бірлігі $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$:

$$U_i = \frac{eZ_i}{R} \qquad (4.20)$$

U_i – і-ионының абсолюттік қозғалғыштығы.

Иондардың әр і – түрі электр тогының белгілі мөлшерін q_i тасиды. Электр тогын тасудағы иондардың белгілі түрінің қатысу үлесін бағалау үшін иондардың тасымалдау саны деген түсінік енгізілген.

Иондардың і-түрінің тасымалдау саны деп иондардың белгілі түрінің тасыған электр мөлшерінің (q_i) ерітіндідегі иондардың барлық түрлерінің тасыған электр мөлшеріне (q) қатынасын айтады:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \qquad (4.21)$$

Олай болса, ерітіндідегі иондардың барлық түрлерінің тасымалдау сандарының қосындысы бірге тең.

Бинарлы (екі ионға ыдырайтын) $KA \rightleftarrows K^{z+} + A^{z-}$ электролиті иондарға ыдырағанда катиондар мен аниондардың тасыған электр мөлшері:

$$q_K = eZ_K C_K U_K$$
$$q_A = eZ_A C_A U_A \qquad (4.22)$$

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 (4.20- теңдеуді қара). Катиондар мен аниондардың тасыған электр мөлшерін (4.21) – теңдеуге қойғанда:

$$t_k = \frac{q_k}{q} = \frac{eZ_kC_kU_k}{eZ_kC_kU_k + eZ_AC_AU_A} \qquad (4.23)$$

Молекулалар электрнейтралдық (электрбейтарапты) болатындықтан:

$$Z_kC_k = Z_AC_A$$

Сонда (4.23) – теңдеуден аламыз:

$$t_k = \frac{U_k}{U_k + U_A} \qquad (4.24)$$

Осыған ұқсас өрнек анионның тасымалдау саны үшін де алынады:

$$t_A = \frac{U_A}{U_k + U_A} \qquad (4.25)$$

Жалпы түрде жазсақ: $$t_i = \frac{U_i}{\sum U} \qquad (4.26)$$

Жеке ионның электрөткізгіштігінің мәнін тасымалдау саны мен электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштік мәндерінен есептеуге болады (6-мысалды қара).

4.5. Электролиттердің электрөткізгіштігі

Электрөткізгіштік – сыртқы электр өрісінің әсерімен заттардың электр тогын өткізу қабілеті. Электрөткізгіштіктің төрт түрін ажыратуға болады:

1) м*еталдардың электрөткізгіштігі* электрондарының қозғалғыштығымен анықталынады;

2) *электролит ерітінділерінің электрөткізгіштігі* – иондарының қозғалғыштығымен;

3) *жартылай өткізгіштердің электрөткізгіштігі*; жартылай өткізгіштер – иондары және иондық вакансиялары (бос орындары) бар қатты заттар; иондар мен иондық вакансиялар сыртқы электр өрісінің әсерінен орындарынан қозғала бастайды;

4) *газдардың электрөткізгіштігі* олардың құрамындағы иондар мен электрондарының қозғалғыштығымен анықталынады.

4.5.1. Меншікті электрөткізгіштік

Электролит ерітінділерінде электр өрісін туғызған кезде иондардың бағытталған ағыны пайда болады, осы ағындар электрөткізгіштікті тудырады. Электролит ерітінділерінің электр өткізу қабілетін, әдетте, кедергіге (R) кері шама – электрөткізгіштікпен (L) сипаттайды:

$$L = \frac{1}{R}, \qquad \mathrm{R} = \rho \cdot \frac{\mathrm{l}}{\mathrm{S}} \tag{4.27}$$

осыдан

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}\ , \tag{4.28}$$

мұндағы ρ – меншікті кедергі, Ом·м; S – өткізгіштің көлденең қимасы, м^2; l – өткізгіштің ұзындығы, м.

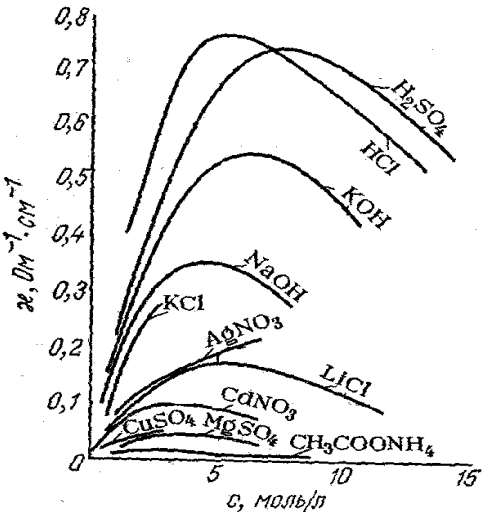
Меншікті кедергінің кері шамасын

$$1/\rho = \varkappa \quad \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1} \tag{4.29}$$

деп белгілесек, онда $\varkappa$ (каппа) – *меншікті электр өткізгіштік* деп аталады. Электролит ерітіндісінің меншікті электрөткізгіштігі электр таситын иондардың санымен және олардың миграциясымен (қозғалысымен) анықталады.

Меншікті электрөткізгіштік деп арақашықтығы 1 м электродтардың арасында орналасқан көлемі 1 м^3 ерітіндінің электрөткізгіштігін айтады.

$\varkappa$ - C (С – концентрация) тәуелділігі кейбір электролиттер үшін 4.1-суретте көрсетілген.



4.1-сурет. Кейбір электролиттердің меншікті электрөткізгіштігінің концентрацияға тәуелділігі

Күшті және әлсіз электролиттердің сұйытылған ерітінділерінде концентрация өскен сайын $\varkappa$ мәнінің артуы электр таситын иондардың саны көбеюімен байланысты және ол максималь мәніне жетеді. Одан әрі қарай электролиттің концентрациясы артқанда меншікті электрөткізгіштік кеми бастайды. Мұндай тәуелділік әлсіз электролиттермен салыстырғанда күшті электролиттер үшін өте айқын көрінеді. Күшті электролиттердің ерітінділерінде белгілі концентрацияға жеткен кезде иондық атмосфера түзілетіндіктен (4.7-тарау), иондардың қозғалу жылдамдығы азаяды, нәтижесінде $\varkappa$ кемиді.

Концентрлі ерітінділерде 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 иондар санының азаюы электрөткізгіштікті кемітеді.

Электролиттің температурасы өскенде иондардың қозғалу жылдамдығы және меншікті электрөткізгіштігі артады.

Электролит ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігі иондардың жеке қасиеттеріне, атап айтқанда, қозғалу жылдамдығына және зарядына тәуелді болады. Ионның қозғалу жылдамдығы және заряды үлкен болған сайын оның уақыт бірлігінде ерітіндінің көлем бірлігінен электродқа таситын электр мөлшері де көп болады.

Электролит ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігінің температураға тәуелділігі күрделі болуы мүмкін, себебі температура мұндай системаның бірнеше параметрлеріне - диссоциация дәрежесіне, иондардың гидратациясына және олардың қозғалу жылдамдығына т.б. әсер етеді. Бірақ, жалпы жағдайда температура артқанда ерітіндінің $\varkappa$ мәні артады.

Қорытындылап айтқанда, электролит ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігі көп факторларға - ерітіндінің концентрациясына, иондардың заряды мен қозғалу жылдамдығына, температураға және сыртқы қысымға тәуелді. Сондықтан, электролит ерітінділерінің концентрациясы мен иондардың өзара әрекеттесулерінің электрөткізгіштікке жалпы әсерін анықтау үшін *эквиваленттік және молярлық электрөткізгіштік деген* түсінік енгізілген.

4.5.2. Эквиваленттік электрөткізгіштік

1 моль эквивалент (моль-экв) электролиті бар ерітіндінің электр-эткізгіштігін бейнелеу үшін *эквиваленттік электрөткізгіштік* түсінігі ыңғайлы (Э.Х. Ленц, 1877 ж.). Эквиваленттік электрөткізгіштік (λ) шамасын табу үшін, қазіргі кезде де жиі қолданылатын дәстүрлі бірлік системасында, меншікті электрөткізгіштікті $\varkappa$ 1 моль-экв электролит мөлшері еріген ерітіндінің көлеміне V(мл) көбейтеді, яғни 1000/С шамасына (С- 1 литрдегі моль-экв. саны, моль/л):

$$\lambda = V\cdot \varkappa = 1000\,\varkappa/C \qquad (4.30)$$

1000/С - өлшем бірлігі $см^3$/ г-экв, ал $\varkappa$ - $Ом^{-1}см^{-1}$ болатындықтан, эквиваленттік электрөткізгіштік $Ом^{-1}см^2$/ г-экв өлшем бірлігіне ие болады.

Эквиваленттік электрөткізгіштікті λ СИ жүйесінің өлшем бірлігінде алу үшін, меншікті электрөткізгіштікті $\varkappa$ $Ом^{-1}м^{-1}$ ($Ом^{-1}м^{-1}=См\cdot м^{-1}$;

$См=Ом^{-1}$, См-Сименс), концентрацияны С – моль/$м^3$ деп белгілесек, (4.31) -формула алынады:

$$\lambda=\varkappa\cdot V \qquad (4.31)$$

Заттың концентрациясы (С) ерітіндінің көлемімен (V) мына қатынаспен байланысатындықтан

$$V= 1/ C,$$
$$\lambda=\varkappa/C \qquad (4.32)$$

V= 1/ C шамасын с ұ й ы л т у деп атайды, өлшем бірлігі $м^3$/моль, яғни құрамында 1моль- экв. еріген заты бар ерітіндінің көлемі.

Өлшем бірлігі: $$\lambda=\frac{Ом^{-1}\cdot м^{-1}}{моль/м^3}=\frac{См\cdot м^2}{моль}; \qquad (4.33)$$

яғни, бұл жағдайда *эквиваленттік электрөткізгіштік дегеніміз құрамында 1 моль эквивалент электролиті бар V $м^3$ ерітіндінің электрөткізгіштігі.* Эквиваленттің молярлық массасы ретінде бірлік зарядты бірдей бөлшектердің молярлық массасы алынады, мысалы, H^+, Br^-, $½Ca^{2+}$, $⅓Fe^{3+}$.

Демек, меншікті электрөткізгіштік - құрамындағы электролит мөлшері әртүрлі болуы мүмкін электролит ерітіндісінің бірлік көлемінің (СИ жүйесінде-$1м^3$) электрөткізгіштігін сипаттайтын болса, эквиваленттік электрөткізгіштік - көлемі әртүрлі болуы мүмкін 1 эквивалент электролиті бар ерітіндінің электрөткізгіштігі.

Электролит ерітіндісінің м*олярлық электрөткізгіштігі* ($\lambda_м$) эквиваленттік электрөткізгіштік сияқты анықталады: еріген бір моль электролиті бар ерітіндінің электрөткізгіштігі. Ерітіндінің көлемі әртүрлі болуы мүмкін, тіпті шексіз сұйылтқандағы өте үлкен көлемге дейін. Дәстүрлі бірлік жүйесінде электролит ерітіндісінің молярлық электрөткізгіштігі мына қатынаспен сипатталады:

$$\lambda_м = 1000\,\varkappa / C, \qquad (4.34)$$

мұндағы $\varkappa$ - $Ом^{-1}см^{-1}$; ерітіндінің молярлық концентрациясы моль/л болғанда, $\lambda_м$ $Ом^{-1}см^2$/ моль өлшем бірлігіне ие болады.

1-мысал:

18^0 температурада судың меншікті кедергісі $\rho = 2 \cdot 10^6$ Ом·см болса, оның (судың) меншікті электрөткізгіштігін есептеңдер.

Шешуі: $\varkappa = 1/\rho = 1/2 \cdot 10^6 = 5 \cdot 10^{-7}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1} = 5 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$.

Жауабы: $5 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$.

2-Мысал:

Концентрлі хлорлы сутек қышқылының меншікті электрөткізгіштігі $\varkappa$=3,91 $См.м^{-1}$. Молярлық электрөткізгіштігін есептеңдер.

Шешуі: С=0.1 моль/ $дм^3$ = 100 моль/ $м^3$

$\lambda = 3,91 /100 = 3,91 \cdot 10^{-2}$ См· $м^2$/ моль немесе

$\lambda = 391$ См·$см^2$/ моль .

Жауабы: 391 См·$см^2$/ моль

Әртүрлі электролиттердің электрөткізгіштігі

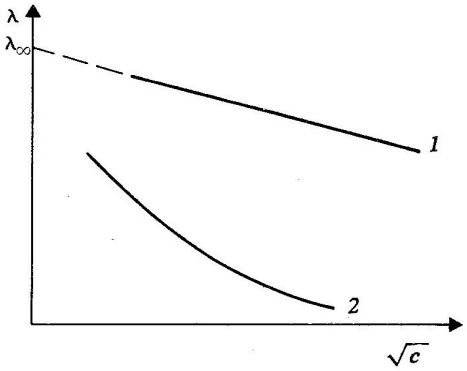
4.2-суретте күшті және әлсіз электролит ерітінділерінің эквиваленттік электр өткізгіштігінің тұрақты 25^0С температурада түбір астындағы концентрация мәндеріне ($\sqrt{C}$) тәуелділігі, ал 4.3-суретте концентрацияға тәуелділігі келтірілген.

Күшті электролиттер үшін концентрация өскен сайын ерітіндінің тұтқырлығы артады және иондар арасындағы электрстатикалық әрекеттесулер күшеюі салдарынан қозғал-ғыштықтары кемиді, демек, эквиваленттік электр өткізгіштігі де төмендейді.

Қисықтарды шексіз сұйылтуға дейін экстраполяциялау арқылы λ_∞ - эквиваленттік электрөткізгіштіктің шектік мәнін анықтайды (4.2-сурет).

Бұл шектік мәні тәжірибе жүзінде анықталмайды, себебі шексіз сұйытылған ерітіндінің шексіз үлкен көлемінің электрөткізгіштігін өлшеу мүмкін емес.

Бұл мән иондардың арақашықтығы өте үлкен жағдайға сәйкес келеді. Бұл жағдайда иондар бір- бірімен әрекеттеспейді және электродтарға қарай қозғалыстарында бір-біріне ешқандай кедергі келтірмейді.



4.2-сурет. Күшті (1- KCl) және әлсіз (2- CH_3COOH) электролит ерітінділері электрөткізгіштігінің түбір астындағы концентрацияға тәуелділігі

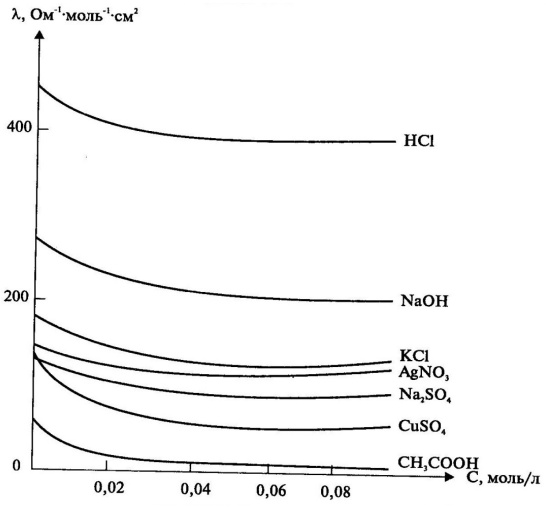
Еске сақтайтын нәрсе, λ_∞-эквиваленттік электрөткізгіштіктің шексіз сұйылтқандағы мәні десек те, ол таза еріткіштің электр өткізгіштігіне тең болмайды. Дәл өлшеулерде, әсіресе концентрацияның аз аралықтарында ерітіндінің электр өткізгіштігінен таза еріткіштің электр өткізгіштігін алып тастау қажет:

$$\varkappa = \varkappa_{\text{ерітінді}} - \varkappa_{\text{еріткіш}} \qquad (4.33)$$

Ал, λ - $\sqrt{C}$ тәуелділік (λ - C емес) графигі тұрғызылу себебін түсіну үшін, мысалы хлорлы калий ерітіндісі үшін λ - C графигін тұрғызсақ, нөлдік концентрацияға жақындаған сайын қисықтың кисаюы шұғыл артады да, бұл қисықты λ_∞ - ке дейін экстраполяциялау мүмкін болмайды (4.3-сурет).

4.2-суреттен көрініп тұрғандай, әлсіз электролиттер үшін, мысалы сірке қышқылының жағдайында эквиваленттік электр өткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі мүлдем басқаша екендігі байқалады. Сұйылту барысында сірке қышқылының диссоциация дәрежесі артады да, иондардың жалпы саны айтарлықтай көбейеді. Сондықтан, сірке қышқылы сияқты заттар жағдайында шексіз сұйылтуға экстраполяциялау мүмкін емес және толығымен диссоциацияланған заттың эквиваленттік электрөткізгіштігі бұл жолмен анықталмайды. Бірақ, сірке

қышқылының λ_∞ мәнін жанама жолмен табуға болады (4,5-мысалдарды қара). Шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электр өткізгіштігін білу арқылы сірке қышқылының диссоциация дәрежесін есептейді (4.6-параграф).



4.3-сурет. Эквиваленттік электрөткізгіштіктің концентрацияға (С, моль/л) тәуелділігі

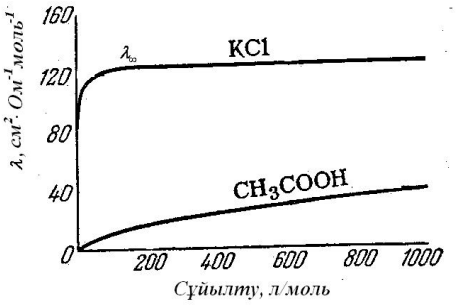
Электролиттерді екі үлкен класқа бөлуге болады: *күшті электролиттер* (калий хлориді сияқты), олар сұйылту барысында аз өзгеретін жоғары электр өткізгіштікке ие; әлсіз электролиттер (сірке қышқылы сияқты), электр өткізгіштіктері аз, бірақ сұйылтқан кезде айтарлықтай көбейеді.

Күшті электролиттерге көптеген анорганикалық қышқылдар, тұздар және сілтілік металдардың гидроксидтері жатады.

Әлсіз электролиттерге карбон қышқылдары және кейбір анорганикалық қышқылдар мен негіздер, толық диссоциацияға ұшырамайтын тұздар жатады.

Шексіз сұйытылғандағы иондардың электр өткізгіштіктерінің аддитивтілігі.

Ерітінді сұйытылған сайын λ мәні өседі және өте сұйытылған кезде тұрақты мәнге жетуге тырысады (λ_∞) (4.4-сурет).



4.4-сурет. Эквиваленттік электрөткізгіштіктің сұйылтуға (V, л/моль) тәуелділігі

Электролитті шексіз сұйылтқанда иондар бір-біріне тәуелсіз қозғалады, сондықтан электролиттің шекті эквиваленттік электрөткізгіштігі λ_∞ тәуелсіз екі қосылғыштан тұрады: сұйытылған ерітіндідегі катион мен анионның электрөткізгіштіктерінен λ_K^∞ , λ_A^∞ :

$$\lambda_\infty = \lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty \qquad (4.34)$$

Бұл (4.34) -қатынасты (1875 ж.) анықтаған Кольрауш және ол иондардың *тәуелсіз қозғалысының заңы* немесе *Кольрауш заңы* деп аталады.

Иондардың шектік қозғалғыштығы (λ_K^∞ , λ_A^∞) иондарды сипаттайтын шама, ол еріткіштің табиғатына және температураға тәуелді.

Кольрауш заңы мына мысалдармен дәлелденеді:

3-мысал:

Хлорлы сутек қышқылы мен иодты сутек қышқылының натрий және калий тұздарының λ^∞ электрөткізгіштіктерінің айырмашылығы қандай?

λ^∞_{KCl} = 149,9 См·см^2/ моль; λ^∞_{NaCl} = 126,5 См·см^2/ моль

λ^∞_{KI} =150,3 См·см^2/ моль; λ^∞_{NaI} =126,9 См·см^2/ моль

Шешуі:

$\lambda^\infty_{KCl} - \lambda^\infty_{NaCl}$ = 149,9 – 126,5=23,4 См·см^2/ моль

$\lambda^\infty_{KI} - \lambda^\infty_{NaI}$ = 150,3 – 126,9=23,4 См·см^2/ моль

Жауабы: 23,4.

Бірдей қышқылдың натрий және калий тұздарын қарастырғанда электрөткізгіштіктердің айырымының (23,4) тұрақтылығы әрқашан байқалады. Мұны түсіну үшін калий ионының электрөткізгіштігі натрий ионының электрөткізгіштігімен салыстырғанда 23,4 См·см^2/ моль мәніне артық екенін есепке алсақ болғаны, себебі анион екі жағдайда да бірдей.

4-мысал:

Төменде келтірілген заттардың 25^{0}С-да λ^∞ мәндерін (См·м^2/моль) пайдаланып, таллий хлоридінің TlCl 25^{0}С-да молярлық электр өткізгіштігінің λ^∞ мәнін есептеңдер.

TlOH	$2{,}73\cdot10^{-2}$
NaOH	$2{,}48\cdot10^{-2}$
NaCl	$1{,}26\cdot10^{-2}$

Шешуі: Кольрауш заңына сәйкес

$\lambda^\infty_{(TlOH)} = \lambda^\infty(Tl^+) + \lambda^\infty(OH^-)$;
$\lambda^\infty_{(NaOH)} = \lambda^\infty(Na^+) + \lambda^\infty(OH^-)$;
$\lambda^\infty_{(NaCl)} = \lambda^\infty(Na^+) + \lambda^\infty(Cl^-)$;
$\lambda^\infty_{(TlOH)} + \lambda^\infty_{(NaCl)} - \lambda^\infty_{(NaOH)} = \lambda^\infty(Tl^+) + \lambda^\infty(Cl^-) = \lambda^\infty_{(TlCl)}$;
$\lambda^\infty_{(TlCl)} = (2{,}73\cdot10^{-2}) + (1{,}26\cdot10^{-2}) - (2{,}48\cdot10^{-2}) =$
$= 1{,}51\cdot10^{-2}$ См·м^2/моль.

Жауабы: $1{,}51\cdot10^{-2}$

Тәжірибелік жолмен графиктен экстраполяциялау арқылы табуға болмайтын әлсіз электролиттердің шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электрөткізгіштігін Кольрауш заңының көмегімен оңай есептеп табуға болады.

5-мысал:

Сірке қышқылының шексіз сұйылтқандағы λ_∞ мәнін (4.34)-формуласы бойынша есептеңдер, t=25^0 С. Экстраполяциялау арқылы табылған мәндер:

λ_∞ (HCl) =426,1; λ_∞ (CH_3COONa) =91,0; λ_∞ (NaCl) =126,5

Шешуі: $(\lambda_{\infty H^+} + \lambda_{\infty Cl^-}) + (\lambda_{\infty CH3COO^-} + \lambda_{\infty Na^+}) - (\lambda_{\infty Na^+} + \lambda_{\infty Cl^-}) =$
$= (\lambda_{\infty H^+} + \lambda_{\infty CH3COO^-})$

λ_∞ (HCl) + λ_∞ (CH_3COONa) - λ_∞ (NaCl) = λ_∞ (CH_3COOH)
λ_∞ (CH_3COOH) = 426,1 + 91,0 - 126,5 = 390,6 $см^2$ $Ом^{-1}$ /моль-экв.

Жауабы: 390,6 $см^2$ $Ом^{-1}$ /моль-экв.

Тасымалдау саны мен иондық электрөткізгіштіктің арасындағы байланыс.

Жеке иондардың электрөткізгіштігін тасымалдау саны мен эквиваленттік электрөткізгіштік арқылы есептеп табуға болады. Тасымалдау саны *t* - белгілі ионның тасымалдайтын электр мөлшері болатындықтан, ол осы ионның иондық электрөткізгіштігінің *l* электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштігінің λ қатынасына тең болуы шарт:

$$t = l/\lambda$$

Егер λ_∞ және нөлдік концентрацияға экстраполирленген тасымалдау саны анықталған болса, онда шексіз сұйытылғандағы иондық электрөткізгіштіктің мәнін есептеуге болады. Әлсіз электролиттің, мысалы, сірке қышқылының шексіз сұйытылғандағы эквиваленттік электрөткізгіштігі осы әдіспен және 4.4-суретте көрсетілген әдіспен де анықталады.

6-мысал:

25^0 С температурада сірке қышқылының шексіз сұйытылғандағы эквиваленттік электрөткізгіштігін (λ_∞) есептеу керек. Тұз қышқылы мен натрий ацетатының шексіз сұйытылғандағы катиондарының сәйкес тасымалдау сандары 0,820 және 0,550, ал анықтама кестесінен алынған тұз қышқылы мен натрий ацетатының сәйкес эквиваленттік электрөткізгіштіктері 426,1 және 91,0 $см^2 \cdot Ом^{-1}$ /моль- экв.

Шешуі: жоғарыда келтірілген $t = l/\lambda$ формуласын қолданғанда:

$l_{\infty(H^+)} = t_{\infty(H^+)} \cdot \lambda_{\infty(HCl)} = 0{,}820 \cdot 426{,}1 = 349{,}4$
$l_{\infty(CH3COO^-)} = t_{\infty(CH3COO^-)} - \lambda_{\infty(CH3COONa)} = 0{,}450 \cdot 91{,}0 = 40{,}9$
$\lambda_{\infty(CH3COOH)} = l_{\infty(H^+)} + l_{\infty(CH3COO^-)} = 390{,}3$

Жауабы: 390,3 $см^2 \cdot Ом^{-1}$ /моль- экв.

4.6. Әлсіз электролиттердің диссоциациясы

Аррениус бойынша сірке қышқылы сияқты әлсіз электролиттердің диссоциация дәрежесін эквиваленттік электрөткізгіштігі мен шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электр өткізгіштігін білу арқылы есептеуге болады. (4.34) – теңдеуден көрініп тұрғандай, электролиттің шексіз сұйытқандағы эквиваленттік электрөткізгіштігі иондық электр-өткізгіштіктердің, яғни катион мен анион өткізгіштіктерінің (λ_K^∞ , λ_A^∞) қосындысына тең.

Егер иондық электрөткізгіштіктердің концентрацияға тәуелділігін ескермесек және әлсіз электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштігіне сұйылту оның иондарға диссоциациясының артуы нәтижесінде ғана әсерін тигізеді деп есептесек, екі ионға ыдырайтын электролит үшін былай жазуға болады:

$$\lambda = \alpha\lambda_K^\infty + \alpha\lambda_A^\infty = \alpha(\lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty) \qquad (4.35)$$

мұндағы λ – өлшенетін эквиваленттік электрөткізгіштік; α – электролиттің диссоциация дәрежесі.

Диссоциацияланбаған электролиттің заряды болмайтындықтан электр өткізгіштігі де болмайды. Егер ерітіндіде электролиттің бір эквиваленті болса, онда диссоциация нәтижесінде әрбір ионның α эквиваленті түзіледі.

(4.35) - теңдеуді (4.34)- теңдеуге бөлгенде, аламыз:

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty \qquad (4.36)$$

Бұл (4.36) – теңдеуді тек әлсіз электролиттер үшін қолдануға болады, бірақ толық диссоциацияланатын күшті электролит-терге қолданылмайды.

4.7. Күшті электролиттердің электрөткізгіштігі

Көптеген жағдайларда Аррениус теориясының қағидалары күшті электролиттерге қолданылмайды. Атап айтқанда, күшті электролиттердің диссоциациялануына массалар әрекеттесу заңын қолдануға болмайтынын тәжірибелер көрсетті және күшті электролит ерітінділері үшін Оствальдтың сұйылту заңы және

т.б. сақталмайды. Бұл мәселелерді әрі қарай зерттеулердің нәтижесінде күшті электролиттердің теориясы туындады. Көптеген тәжірибе мәліметтері күшті электролиттердің қатты күйде де молекулалардан емес, кристалдық торларының иондарынан тұратынын көрсетті. Осының негізінде күшті электролиттер үшін екі қағида тұжырымдалады:

1) *диссоциациялану дәрежесі кез келген концентрациялы ерітіндісінде 1-ге тең;*

2) *идеал ерітінді заңдылықтарынан ауытқуы иондардың арасындағы әрекеттесулерге байланысты.*

Әрбір ион қарсы иондармен тартылыс күші арқылы қоршалып, *иондық атмосфера* түзеді. Иондық атмосфера түзіп тұрған иондардың әрқайсысы басқа иондық атмосфераның орталығы (центрі) болады. Нәтижесінде ерітіндінің барлық көлемінде иондардың біркелкі заңдылықпен орналасу тенденциясы байқалады.

Ерітіндіге электр өрісін қосқанда иондық атмосфера орталық ионның қозғалысын тежейтін екі эффектіні туғызады. Электродқа қарай қозғалғанда орталық ион өзінің иондық атмосферасынан шығуға тырысады; орталықтан шығып кетіп жаңа иондық атмосфера түзу барысында бұрынғы иондық атмосферасы сейіле бастайды. Бірақ, жаңа иондық атмосфера түзіп және бұрынғысы сейілуі үшін белгілі бір уақыт қажет болады, сондықтан бұрынғы атмосферасы деформацияланып, симметриялық түрінен айырыла бастайды. Деформацияланған атмосфера орталық ионды электрстатикалық тартылу күші арқылы ұстап, қозғалысын тежейді. Мұндай тежелуді *релаксация*лық *эффект* деп атайды.

Екіншісі – *электрофоретикалық эффект, ол* иондық атмосфера орталық ионның қозғалыс бағытына қарама-қарсы бағытта қозғалуы нәтижесінде туындайды. Еріткіштің сольваттанған молекулаларын өзімен бірге әкеле жатқан иондық атмосфера ионға қарсы қозғалады. Сөйтіп орталық ионның қозғалысына қосымша тежеу жасалынады. Екі эффектіге Онзагер толық түсінік берді және күшті электролиттердің сұйылтылған ерітіндідегі эквиваленттік электрөткізгіштігінің концентрацияға тәуелділік теңдеуін (4.37) теория жүзінде дәлелдеді:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C} \tag{4.37}$$

мұндағы a – эмпирикалық константа; ол судың диэлектрлік тұрақтысын, абсолюттік температураны, судың тұтқырлығын және иондардың зарядын есепке алады.

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 молялдық концентрация, орташа иондық активтілік коэффициенттері және электролиттің активтілігін есептеу.
5. Тасымалдау саны деген не?
6. 0,1 моль/кг KCI, $ZnCI_2$ және $AI_2(SO_4)_3$ ерітінділерінің иондық күшін есептеңдер.

4.8. Электролиттік диссоциация тұрғысынан қышқылдардың, негіздердің және тұздардың қасиеттері

Сулы ерітінділері электролиттердің қасиетін көрсететін заттардың қасиеттерін электролиттік диссоциация тұрғысынан қарастырайық.

Қышқылдар. Кез келген қышқылдың диссоциациясында сутек ионы түзіледі. Қышқылдардың жалпы қасиеттері (физикалық және химиялық) гидратталған сутек ионының қатысқандығымен түсіндіріледі. Сондықтан, электролиттік диссоциация теориясы тұрғысынан *қышқылдар – ерітіндіде сутек ионын түзіп диссоциацияланатын электролиттер.*

Көпнегіздік қышқылдар сатылап диссоциацияланады. Мысалы, фосфор қышқылының диссоциациясы үш саты бойынша жүреді:

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$$

Әр саты өзінің диссоциация константасымен сипатталады. Қышқылдың суммарлық немесе жалпы диссоциация константасы $H_3PO_4 = 3H+ + PO_4^{3-}$ процесі үшін

$$K_{Д(а)} = \frac{a_{H^+}^3 \cdot a_{PO_4^{3-}}}{a_{H_3PO_4}} = \frac{[H^+]^3 \gamma_{H^+} \cdot [PO_4^{3-}] \gamma_{PO_4^{3-}}}{[H_3PO_4] \gamma_{H_3PO_4}}$$

Қышқыл көбірек диссоциацияланған сайын оның диссоциациялану константасы да көбірек және қышқылдық қасиеті де күштірек болады.

Негіздер. Электролиттік диссоциация теориясы тұрғысынан *негіздер – ерітіндіде гидроксил ионын түзіп диссоциацияланатын электролиттер.*

Негіздердің барлық жалпы қасиеттері (физикалық және химиялық) гидроксид-ионының қатысқандығымен түсіндіріледі. Негіздердің күші, қышқылдардың күші сияқты, диссоциациялану константасының мәніне тәуелді. Негіздің диссоциациялану константасы жоғары болған сайын негіздік қасиеті де күштірек болады.

Кейбір гидроксидтер қышқылдармен әрекеттесіп тұз түзуімен қатар, сілтілермен де әрекеттесіп тұз түзуге қабілетті болады. Мұндай гидроксидтерге мырыш, алюминий, хром және т.б. металдардың гидроксидтері жатады. Мысалы, алюминий гидроксиді тұз қышқылымен әрекеттесіп алюминий хлоридін түзуімен қатар, натрий гидроксидімен әрекеттесіп алюминий гидроксокомплексін түзеді:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O = Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

Қышқылдық та, негіздік те қасиет көрсететін гидроксидтерді *амфотерлік гидроксидтер* немесе *амфотерлік электролиттер* деп атайды.

Амфотерлік құбылысының себебі – мұндай электролит молекуласында металл мен оттек және оттек пен сутек байланыстарының беріктілігінің айырмашылығы өте аз болуымен түсіндіріледі. Ендеше, молекуланың диссоциациясы осы екі байланыстың орындары бойынша жүзеге асады. Егер амфотерлік электролиттің формуласын MeOH деп белгілесек, оның диссоциациясының схемалық түрі төмендегідей:

$$H^+ + MeO^- \leftrightarrow MeOH \leftrightarrow Me^+ + OH^- \qquad (4.38)$$

Осылайша, амфотерлік электролиттің ерітіндісіндегі күрделі тепе-теңдікте қышқылдық және негіздік типті диссоциация өнімдері қатар қатысады.

Амфотерлік құбылысы кейбір органикалық қосылыстарда кездеседі. Биологиялық процестерде өте маңызды рөл атқаратын белоктар - амфотерлік электролиттер.

Қорытып айтқанда, электролиттік диссоциация теориясы бойынша қышқылдардың жалпы қасиеттері олардың ерітінділерінде сутек ионының болуымен, ал негіздердің жалпы қасиеттері - гидроксил иондарының болуымен түсіндіріледі.

Алайда, қышқылдар мен негіздер қатысуымен жүретін, бірақ электролиттік диссоциация теориясына бағынбайтын реакциялар да кездеседі. Бұл жағдайда қышқыл мен негіз иондарға ыдырамай әрекеттеседі. Мысалы, сусыз хлорлы сутек сусыз негізбен оңай әрекеттеседі. Сонымен қатар, құрамында гидроксо- топтары жоқ, бірақ негіздік қасиет көрсететін заттар белгілі. Мысалы, құрамында OH- тобы жоқ аммиак қышқылдармен әрекеттесіп, тұз (аммоний тұздары) түзеді, мысалы, хлорлы сутекпен әрекеттескенде аммоний хлориді тұзын түзеді:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Осындай реакцияларды және сусыз ортада жүретін реакцияларды зерттеу нәтижелері қышқылдар мен негіздер туралы кеңірек жалпы ұғымдар тууына әкелді.

Солардың ішінде қышқылдар мен негіздер туралы қазіргі кездегі ең маңызды теориялардың бірі – 1923 жылы Бренстед пен Лоури ұсынған *протондық теория* болды. Протондық теорияға сәйкес, *қышқыл – протон доноры*, яғни сутек ионын -

протонды беретін бөлшек (молекула немесе ион), ал *негіз - протон акцепторы*, яғни протон қосып алуға қабілетті бөлшек (молекула немесе ион).

Хлорлы сутек аммиакпен әрекеттескенде HCl қышқылы протонын NH_3 негізге береді, нәтижесінде жаңа қышқыл NH_4^+ және жаңа негіз Cl^- түзіледі.

$$NH_3 + HCl = NH_4^+ + Cl^-$$

Бұл мысалда аммоний катионы міндетті түрде әлсізірек қышқыл болуы шарт (протонын беріп жіберу қабілеті әлсіз), ал хлорид анионы - әлсізірек негіз (протонды ұстап тұру қабілеті әлсіз). Тепе-теңдік әлсізірек қышқыл мен әлсізірек негіз түзілетін жаққа қарай ығысады.

Протондық теориядағы негізгі қағида: заттың қышқыл немесе негіз болуы қандай затпен реакцияға түсетініне байланысты анықталады. Мұнда заттың протонмен байланыс энергиясы маңызды фактор болып табылады.

Мысалы, $NH_3 – H_2O – HF$ қатарында бұл энергия NH_3 үшін максималь және HF үшін минималь болады.

Сондықтан *аммиак-су* қоспасында су - қышқыл, ал *фторлы сутекпен қоспасында* су –негіз рөлін атқарады:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

$$HF + H_2O = F^- + H_3O^+$$

Тұздар. *Тұздар – судағы ерітіндісінде сутек ионынан басқа оң зарядталған иондарға және гидроксил ионынан басқа теріс зарядталған иондарға диссоциацияланатын электролиттер*.

Барлық тұздарға бірдей ортақ иондары жоқ болғандықтан, олардың қасиеттері де әртүрлі.

Қышқыл тұздарды еріткенде ерітінді де металл катиондары мен қышқыл қалдығының күрделі анионы, қышқыл қалдығы ионының диссоциация өнімдері, соның ішінде H^+катионы түзіледі. Мысалы, натрий гидрокарбонатын еріткенде диссоциация төмендегідей жүреді:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$

Негіздік тұздардың диссоциациясында қышқыл анионы және металл мен гидроксотоптан тұратын күрделі катион түзіледі. Мұндай күрделі катиондар да диссоциациялануға қабілетті, сондықтан негізгі тұздың ерітіндісінде OH^- иондары болады. Мысалы, гидроксомагний хлоридін еріткенде диссоциация теңдеулері:

$$MgOHCl \rightarrow MgOH^+ + Cl^-$$

$$MgOH^+ \rightarrow Mg^{2+} + OH^-$$

4.8.1. Ион- молекулалық теңдеулер

Ион-молекулалық теңдеулер электролиттер арасында жүретін реакциялардың ерекшеліктерін түсінуге көмектеседі. Мұндай теңдеулерді дұрыс құру үшін тұздардың қайсысы суда жақсы еритінін немесе тұнбаға түсетінін білу қажет. Практикада жиі кездесетін маңызды тұздардың ерігіштігінің жалпы сипаттамасы 4.1-кестеде берілген. Күміс тұзын тұз қышқылымен немесе тұз қышқылының кез келген тұзымен араластырсақ, күміс хлоридінің үлпілдек ақ тұнбасы түзіледі:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$Ag_2SO_4 + CuCl_2 = 2AgCl\downarrow + CuSO_4$$

Бұл екі реакция бір ғана процесті беретінін ион-молекулалық теңдеулер негізінде көрсетейік. Ол үшін күшті электролиттерді иондық түрде, тұнбадағы заттарды молекулалық түрде жазамыз:

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + H^+ + NO_3$$

H^+ және NO_3^- иондары реакция барысында өзгеріске ұшырамағанын көреміз. Сондықтан, оларды қысқартып, теңдеуді қайта жазсақ, аламыз:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

4.1- кесте

Тұздардың суда ерігіштігі

Иондар	Тұздардың суда ерігіштігі
NO_3^-	Нитраттардың бәрі суда жақсы ериді
Cl^-	AgCl, CuCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 тұздарынан басқа хлоридтер жақсы ериді
SO_4^{2-}	$BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ тұздарынан басқа сульфаттар суда жақсы ериді; $CaSO_4$ нашар ериді.
CO_3^{2-}	Орта тұздарынан тек қана натрий, калий және аммоний карбонаттары ғана суда ериді.
PO_4^{3-}	Орта тұздарынан натрий, калий және аммоний фосфаттары ғана суда ериді.
Na^+, K^+, NH_4^+	Барлық тұздары жақсы ериді.

Жоғарыдағы екінші реакцияның ион- молекулалық теңдеуінен де тек AgCl түзілетін процесс жүретінін көруге болады.

Қышқылдар мен негіздер арасындағы нейтралдану (бейтараптану) реакцияларының ион- молекулалық теңдеулерін қарастырайық.

Кез келген күшті қышқылды күшті негізбен нейтралдағанда түзілетін судың әр моліне 57,6 кДж жылу бөлінеді:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad \Delta H = -57{,}6 \text{ кДж}$$

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O \qquad \Delta H = -57{,}6 \text{ кДж}$$

Себебі бұл реакциялардың иондық теңдеулері бір ғана процесті, яғни сутек пен гидроксил иондарынан су молекуласы түзілетінін көрсетеді. Оны бір реакцияның мысалында келтірейік:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Реакция барысында Na^+ және Cl^- иондары ешқандай өзгеріске ұшырамағанын көреміз. Олай болса, бұл иондарды теңдеудің екі жағынан да алып тастап, теңдеуді қайтадан жазайық:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Дәлірек айтқанда, судың иондардан түзілуі қайтымды процесс:

$$H^+ + \ OH^- \leftrightarrow H_2O$$

Бірақ, су әлсіз электролит болғандықтан тепе- теңдік су молекуласы түзілу жағына қарай күштірек ығысқан. Сондықтан, күшті қышқылдың күшті негізбен нейтралдану реакциясы аяғына дейін жүреді және мұндай реакциялардың бәрінің нәтижелері бірдей процеске – су молекуласы түзілуіне әкелетіндіктен, олардың жылу эффектілері де бірдей болатыны түсінікті.

Әлсіз қышқылдың (сірке қышқылы) ***күшті негізбен*** (натрий гидроксиді) ***нейтралдануы***:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

Күшті электролиттерді (NaOH, CH_3COONa) иондық түрде, әлсіз электролиттерді (CH_3COOH, H_2O) молекулалық түрде жазсақ:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- = CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

Реакция барысында Na^+ иондары ешқандай өзгеріске ұшырамағанын көреміз. Сондықтан ион- молекулалық теңдеуі мына түрде жазылады:

$$CH_3COOH + \ OH^- = CH_3COO^- + \ H_2O$$

Күшті қышқылдың (азот қышқылы) ***әлсіз негізбен*** (аммоний гидроксиді) ***нейтралдануы***:

$$HNO_3 + NH_4OH = NH_4NO_3 + H_2O$$

Қышқыл мен түзілген тұзды иондық, ал аммоний гидроксиді мен суды молекулалық түрде жазғанда, аламыз:

$$H^+ + NO_3^- + NH_4OH = NH_4^+ + NO_3^- + H_2O$$

Өзгеріске ұшырамаған NO_3^- иондарын қысқартып, реакция теңдеуін қайта жазамыз:

$$H^+ + NH_4OH = NH_4^+ + H_2O$$

Әлсіз қышқылдың (сірке қышқылы) ***әлсіз негізбен*** (аммоний гидроксиді) ***нейтралдануы***:

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COO\ NH_4 + H_2O$$

Бұл реакцияда түзілген тұздан басқалары - әлсіз электролиттер. Сондықтан, ион – молекулалық теңдеу мына түрде жазылады:

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O$$

Соңғы үш нейтралдану реакцияларының ион–молекулалық теңдеулерін салыстырсақ олардың әртүрлі болатындығын көреміз. Сондықтан бұл реакциялардың жылу эффектілері де әртүрлі болуы түсінікті.

4.9. 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 тұз бен және ерітіндіге көшкен иондар арасында тепе-теңдік орнайды. Мысалы, кальций сульфатының қаныққан ерітіндісінде орнайтын тепе-теңдік:

$$CaSO_4(к) \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}(ерітіндідегі\ иондар)$$

Бұл процестің тепе -теңдік константасы:

$$K = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] / [CaSO_4]$$

Бөлшектің бөліміндегі қатты тұздың концентрациясы тұрақты шама болады, оны константаға кіргізсе: $K[CaSO_4] = K'$; сонда аламыз:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]= K'$$

Электролиттің қаныққан ерітіндісінде оның иондарының концентрацияларының көбейтіндісі берілген температурада тұрақты шама. Бұл шама электролиттің еру қабілетін

көрсетеді, оны *электролиттің ерігіштік көбейтіндісі* деп атайды және ЕК әрпімен белгілейді.

К’ орнына $ЕК_{CaSO4}$ қойып, аламыз:

$$ЕК_{CaSO4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \qquad (4.39)$$

Электролиттің ерігіштік көбейтіндісінің сан мәнін оның ерігіштігін білу арқылы табады. Тұздардың ерігіштігін әртүрлі белгілеуге болады: 1 $дм^3$(л) ерітіндіде еріген зат массасымен ($кг·дм^{-3}$) немесе берілген температурада 1 $дм^3$ ерітіндіде еріген заттың моль санымен ($моль·дм^{-3}$) белгілейді.

Мысалы, кальций сульфатының 20^0 С температурадағы ерігіштігі $1,5·10^{-2}$ $моль/дм^3$. Бұл қаныққан ерітіндіде әр ионның (Ca^{2+} және SO_4^{2-}) концентрациясы $1,5·10^{-2}$ моль/ $дм^3$ болады дегенді білдіреді. Демек, бұл тұздың ерігіштік көбейтіндісі:

$$ЕК_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,5·10^{-2})^2 = 2,25·10^{-4} \text{ (моль / дм}^3)^2 = $$
$$= 2,25·10^{-4} \text{ моль}^2 \cdot \text{дм}^{-6}.$$

Электролит екі немесе бірнеше бірдей иондарға ыдырайтын болса, ерігіштік көбейтіндісін есептеген кезде ол иондар сәйкес дәрежесінде алынады. Мысалы, қорғасын гидроксиді $Pb(OH)_2$ үшін:

$$ЕК_{Pb(OH)_2} = [Pb^{2+}][OH^-]^2 \qquad (4.40)$$

Кальций фосфаты $Ca_3(PO_4)_2$ үшін:

$$ЕК_{Ca_3(PO4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 \qquad (4.41)$$

Басқа да тепе-теңдік константалары сияқты ерігіштік көбейтіндісі де температураға тәуелді.

Электролиттің ерігіштік көбейтіндісін білу химиялық реакциялар жүру кезінде тұнбалардың пайда болуымен немесе еруімен байланысты мәселелерді шешуге көмектеседі.

1-мысал:

Кальций сульфатының 25^0С температурадағы ерігіштік көбейтіндісі $2,4·10^{-5}$ $моль^2/дм^6$. Осы температурадағы ерігіштігін есептеңдер.

Шешуі: $ЕК_{CaSO4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = [Ca^{2+}]^2$;

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{EK_{CaSO_4}} = \sqrt{2.4 \cdot 10^{-5}} = 4.9 \cdot 10^{-3} моль \cdot дм^{-3}$$

Еріген бір моль $CaSO_4$ ерітіндіге бір моль Ca^{2+} ионын шығаратын болғандықтан, кальций сульфатының ерігіштігі:

$[CaSO_4] = [Ca^{2+}] = 4.9 \cdot 10^{-3}$ моль·дм$^{-3}$

Жауабы: $4.9 \cdot 10^{-3}$ моль·дм$^{-3}$

2-мысал:

Егер PbF_2 ерігіштігі 0,64 г·дм$^{-3}$ болса, ерігіштік көбейтіндісі қаншаға тең?

Шешуі: г·дм$^{-3}$ өлшем бірлігін моль·дм$^{-3}$ өлшем бірлігіне айналдырғанда:

PbF_2 ерігіштігі 0,64 г· дм$^{-3}$ = 0,64 / 254 моль· дм$^{-3}$ = $2,61 \cdot 10^{-3}$ моль· дм$^{-3}$

$ЕК_{PbF2} = q \cdot (2q)^2 = 4(2,61 \cdot 10^{-3})^3 = 7,1 \cdot 10^{-8}$ моль$^3 \cdot$ дм$^{-9}$,

мұндағы q – әр ионның концентрациясы.

Жауабы: $7,1 \cdot 10^{-8}$ моль$^3 \cdot$ дм$^{-9}$.

Осы мысалдан ерігіштік көбейтіндісінің өлшем бірлігі үш концентрацияның (Pb^{2+} және $2F^{1-}$) өлшем бірлігінің көбейтіндісінің нәтижесі екенін көруге болады.

4.10. Су молекуласының диссоциациясы. Судың иондық көбейтіндісі. Сутектік көрсеткіш

Су әлсіз электролит болғанымен, ол электролиттік диссоциацияға ұшырайды және гидроксоний ионы H_3O^+ мен гидроксил ионын OH^- түзеді:

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^- \qquad (4.42)$$

Су молекуласының электролиттік диссоциация процесін қарапайым түрде жазсақ:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

Массалар әрекеттесу заңы бойынша тепе-теңдік константасы:

$$K = \frac{a_{H+} \cdot a_{OH-}}{a_{H2O}} \qquad (4.43)$$

Тепе-теңдік константасының өрнегіндегі судың активтілігі a_{H2O} сұйытылған сулы ерітінділерде бірге тең деп қабылданған. Таза су үшін немесе сутек пен гидроксил иондарының иондық күштерінің активтілігі өте төмен болатын сулы ерітінділері үшін активтілік концентрациямен алмастырылады, сонда (4.43) формула мына түрге көшеді:

$$K_W = [H^+]\,[OH^-], \qquad (4.44)$$

мұндағы K_W – *судың иондық көбейтіндісі* деп аталады. Судың иондық көбейтіндісі тек таза су үшін ғана емес, сонымен қатар заттардың сұйытылған сулы ерітінділері үшін де тұрақты шама.

Судың иондық көбейтіндісі температураға тәуелді. Температура өскен сайын судың диссоциациясы да артады, демек K_W мәні де артады. 4.2- кестеде әртүрлі температурадағы судың иондық көбейтінділерінің мәндері келтірілген.

4.2-кесте.

Таза судың иондық көбейтіндісі

Температура, ^{0}C	0	10	25	40	50
$K_w \cdot 10^{14}$	0,113	0,292	1,008	2,917	5,474

Ерітіндідегі сутек иондарынң концентрациясын көрсету үшін 1909 ж. Серенсен *сутектік көрсеткіш* дейтін ұғым енгізді. Сутектік көрсеткіш дегеніміз сутек иондары концентрациясының (C_{H+} немесе $[H^+]$) теріс логарифмі, оны pH (potentio Hydrogenii) деп белгілейді:

$$pH = -\lg[H^+] \qquad (4.45)$$

(4.45)-формула өте сұйытылған әлсіз электролиттердің ерітінділерінде сутек ионының (дәлірек айтқанда, гидроксоний

ионының H_3O^+) активтілігі іс жүзінде концентрациясына тең жағдайда қолданылады. Сутек ионының концентрациясын ерітіндінің аналитикалық концентрациясы мен диссоциациялану дәрежесінің көбейтіндісі арқылы анықтайды. Аналитикалық концентрация бойынша анықталған pH мәндері тек өте сұйытылған ерітінділер үшін бірдей, ал ерітіндінің концентрациясы өскен сайын олардың бір-бірінен айырмашылығы арта бастайды.

Бұл жолмен анықталған сутек ионының концентрациясын өте дәл зерттеулерде қолдануға болмайды, себебі ерітіндінің термодинамикалық қасиеттері оның аналитикалық концентрация-сымен емес, ондағы иондардың активтіліктерімен анықталады. Сондықтан сутектік көрсеткіштің мәнін сутек ионының активтілігінің теріс логарифмі ретінде есептейді, демек

$$pH = -\lg a_{H^+} \qquad (4.46)$$

Таза суда $[H_3O^+] = [OH^-]$ немесе $[H^+] = [OH^-]$; 298 К температурадағы судың иондық көбейтіндісі:

$$K_W = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{дм}^{-6}, \qquad (4.47)$$

яғни нейтралдық ерітінділерде $[H^+] = 10^{-7}$ моль $\cdot$дм$^{-3}$, ал pH = 7.

Қышқыл ерітінділерде: $[H^+] > 10^{-7}$, pH<7;

Негіздік ерітінділерде: $[H^+] < 10^{-7}$, pH>7.

Сутектік көрсеткіштің орнына гидроксилдік көрсеткішті де (pOH) алуға болады. Таза суда pOH мәні де 7-ге тең. Бірақ тұрақты температурада pH + pOH = 14 болатындықтан, тұрақты ортаның қышқылдығын немесе негіздігін көрсету үшін pH мәндерін білсе жеткілікті.

Жалпы алғанда, сутектік көрсеткіш теріс санға да тең болуы мүмкін:

$[H^+] = 1$ болғанда pH = 0;

$[H^+] = 10$ болғанда pH = -1.

$[H^+] = 10$ болатын ерітінділер практикада өте сирек кездеседі.

K_W өрнегін кез келген сулы ерітінділер үшін қолданатындықтан, (4.47)-теңдеуді қолдануға ыңғайлы «р»-түрде жазайық:

$$-\lg K_W = (-\lg [H^+]) + (-\lg[OH^-])=14,$$

$$pK_W = pH+pOH =14$$

Әлсіз қышқылдар мен негіздердің диссоциациялану константаларының мәні 10^{-2}-10^{-12} аралығындағы өте аз шама болатындықтан, оларды да сутек иондарының концентрациясы сияқты «р»-түрде жазу ыңғайлы.

$-\lg[H^+]$-ты pH деп атайтыны сияқты, -lgK-ны pK деп атайды.

Диссоциациялану константасы протондар бөлінетін реакцияға қатысты болса, онда pK_a деп, ал протондар қосып алатын реакцияға қатысты болса, pK_b деп белгілейді.

1-мысал:

Сутек ионының концентрациясы $[H^+]$ =0,02 моль /л ерітіндінің pH және pOH мәндерін есептеңдер.

Шешуі:

$pH = \lg[H^+]$ болғандықтан, сутек ионының концентрациясының ондық логарифмін табамыз: pH= - lg0,02; $\lg0,02=\lg2\cdot10^{-2}$ =0,301-2 = -1,699

pH= - (-1,699)= 1,699 pOH= 14 - 1,699 = 12,30

Жауабы: 1,699; 12,30

2-мысал:

Ерітіндінің сутектік көрсеткіші pH=4,30 болса, сутек ионының концентрациясын табыңдар.

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.

Жауабы: $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3-мысал:

Таза судың меншікті электрөткізгіштігі $5{,}5\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$, шексіз сұйылтқандағы иондық электрөткізгіштіктері $\lambda^{\infty}_{н+} = 349{,}8$ және $\lambda^{\infty}_{он^-} = 198{,}0$ $см^2$ $Ом^{-1}\cdot моль$. Судың диссоциациялану дәрежесі мен иондық көбейтіндісін 25^0С температурада есептеу керек.

Шешуі: Таза судың 18 мл көлемінде 1 моль су бар. Эквиваленттік электрөткізгіштігі:

$$\lambda = \chi\cdot V = 5{,}5\cdot10^{-8}\cdot18{,}0 = 9{,}9\cdot10^{-7}\ Ом^{-1}\ см^2\ моль$$

Гипотетикалық толық диссоциацияланған судың эквиваленттік электрөткізгіштігі:

$$\lambda^{\infty} = \lambda^{\infty}_{н+} + \lambda^{\infty}_{он^-} = 349{,}8 + 198{,}0 = 547{,}8\ Ом^{-1}см^2\cdot моль$$

$$\alpha = \lambda/\lambda^{\infty} = 9{,}9\cdot10^{-7}/547{,}8 = 1{,}81\cdot10^{-9}$$

1л суда 1000/18= 55,5 моль су болатындықтан,

$[H^+] = [OH^-] = 55{,}5\ \alpha = 55{,}5\cdot1{,}81\cdot10^{-9} = 1{,}00\cdot10^{-7}$

$K_W = [H^+][OH^-] = [1{,}00\cdot10^{-7}]\ [1{,}00\cdot10^{-7}] = 1{,}0\cdot10^{-14}$

Жауабы: $1{,}81\cdot10^{-9}$; $1{,}0\cdot10^{-14}$

4.10.1. Тұз ерітінділерінің pH мәндері. Тұздардың гидролизі

Электролиттердің арасында реакция жүруінің шарты– заттың ерітіндіден тұнба немесе газ түрінде бөлінуі немесе әлсіз диссоциацияланатын электролиттің түзілуі.

Күшті қышқыл мен күшті негіздің ерітіндіде нейтралдануы нәтижесінде бір ғана әлсіз электролит – су түзіледі. Мұндағы тепе-теңдік

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$$

оңға қарай толығымен ығысқан және реакция аяғына дейін жүреді:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + HOH$$

$$K^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- = K^+ + NO_3^- + HOH$$

$$OH^- + H^+ = HOH$$

Демек, күшті қышқыл мен күшті негізден түзілген тұздың судағы ерітіндісі нейтралдық орта береді, pH = 7.

Бірақ, әлсіз негіз немесе әлсіз қышқыл ерітіндіде нейтралданғанда, ең кемінде екі әлсіз электролит – су және әлсіз қышқыл немесе әлсіз негіз түзіледі. Мысалы, сірке қышқылы күшті негізбен нейтралданғанда:

$$CH_3COOH + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Мұнда да тепе-теңдік оңға ығысқан, себебі сірке қышқылымен салыстырғанда су өте әлсіз электролит. Бірақ, реакцияның сол жағында да әлсіз электролит CH_3COOH болғандықтан, реакция аяғына дейін жүрмейді; белгілі дәрежеде кері реакция, яғни тұздың сумен әрекеттесуі жүреді. Нәтижесінде *әлсіз қышқыл мен күшті негізден түзілген тұздың судағы ерітіндісі pH>7 көрсетеді*, себебі әлсіз қышқылдың анионы A^-сумен әрекеттесіп, әлсіз қышқыл мен OH^- иондарын түзеді. Тұздың сумен әрекеттесетін мұндай типті реакцияларын *гидролиз реакциялары* деп атайды.

Мысалы,

$$A^- + H_2O = HA + OH^-$$

Гидролиз реакциясына **әлсіз қышқыл мен әлсіз негізден**, **әлсіз қышқыл мен күшті негізден немесе әлсіз негіз бен күшті қышқылдан** түзілген тұздар ұшырайды. Жоғарыда көрсетілгендей, *күшті қышқыл мен күшті негізден түзілген тұз гидролизге ұшырамайды*; бұл жағдайда нейтралдану су түзілу процесімен аяқталады.

Күшті қышқыл мен әлсіз негізден түзілген тұздың судағы ерітіндісінде pH<7, себебі әлсіз негіздің катиондары сумен әрекеттесіп, әлсіз негіз және H^+ иондарын түзеді. Мысалы, кристалдық аммоний хлориді суда мына схема бойынша диссоциацияланады:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Бұл тұздың гидролиз реакциясында NH_4^+ қышқылымен қатар екі негіз - НОН молекуласы мен Cl^- анионы қатысады; Cl^-

анионымен салыстырғанда су күштірек негіз болатындықтан NH_4^+ катионынан протонды өзіне қосып алады да, H_3O^+ және NH_3 түзеді:

$$NH_4^+ + Cl^- + HOH = NH_3 + H_3O^+ + Cl^-$$

Хлорид- анион іс жүзінде реакцияға қатыспайтындықтан, теңдеуді мына түрде жазамыз:

$$NH_4^+ + HOH \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

Нәтижесінде, бұл әлсіз қышқылдың диссоциация теңдеуі болып табылады, себебі судың молекуласына протон көшуі диссоциация кезінде орын алады:

$$K_a = ([NH_3]\,[H_3O^+] / [NH_4^+]$$

Сондықтан, NH_4Cl тұзының судағы ерітіндісінің pH мәнін де әлсіз қышқылдың pH-ы сияқты есептейді:

$$[H^+] = (K_a \cdot C_s)^{1/2}\ , \qquad (4.48)$$

мұндағы K_a – әлсіз қышқылдың тепе-теңдік константасы, C_s - тұздың концентрациясы.

Егер әлсіз катион екі-үш зарядты болса, онда гидролиз сатылап жүреді және бірінші сатысында негіздік тұз түзіледі:

$$CuCl_2 + HOH = CuOHCl + HCl$$

$$Cu^{+2} + 2Cl^- + HOH = CuOH^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$$

$$Cu^{+2} + HOH = CuOH^+ + H^+, \qquad pH<7.$$

Күшті негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген K_2CO_3 тұзының гидролизі де сатылап жүреді:

$$K_2CO_3 + HOH = KOH + KHCO_3$$

1-саты: $2K^+ + CO_3^{-2} + HOH = K^+ + OH^- + K^+ + HCO_3^-, \quad K_1 = 7.5 \cdot 10^{-7}$

2-саты: $CO_3^{-2} + HOH = OH^- + HCO_3^-, \qquad K_2 = 7.8 \cdot 10^{-11}$

1 және 2- сатылардағы тұздардың диссоциациялану константаларының K_1, K_2 мәндеріне сәйкес, гидролиз, іс жүзінде, бірінші сатымен аяқталады. Күшті сілті түзілетіндіктен, pH>7.

Күшті негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген МА тұзы ерітіндісінің pH мәнін мына формула бойынша есептеуге болады:

$$[H^+] = [(K_W \cdot K_a) / C_s]^{1/2}, \qquad (4.49)$$

мұндағы K_W – судың иондық көбейтіндісі.

Әлсіз негіз бен әлсіз қышқылдан түзілетін аммоний цианийдінің гидролизі:

$$NH_4CN + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + HCN$$

$$NH_4^+ + CN^- + HOH = NH_4OH + HCN.$$

Бұл жағдайда ортаның қышқылдық немесе сілтілік болуы гидролиз реакциясында түзілетін электролиттердің диссоциациялану константаларының K_1 және K_2 қатынасымен анықталады, бірақ тұздың бастапқы концентрациясына тәуелді емес. Егер диссоциациялану константаларының мәндері өзара жуық болса, онда ерітіндідегі OH^- және H_3O^+ иондарының концентрациялары іс жүзінде тең болады.

Егер константалардың көбейтіндісі 10^{-14} мәнінен үлкен болса, ерітінді қышқылдық, ал керісінше жағдайда - сілтілік болады:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \qquad (4.50)$$

Мысал:

25^0 С температурада 0,1 моль/л натрий ацетаты ерітіндісінің $[H^+]$ және pH мәндерін есептеңдер. Электролиттің диссоциациялану константасы $K_a = 2{,}69 \cdot 10^{-5}$.

Шешуі: CH_3COONa күшті негіз бен әлсіз қышқылдан түзілген тұз болғандықтан (4.49) -формуланы қолданамыз.

$$[H^+] = [(K_W \cdot K_a) / C_s]^{1/2} = (10^{-14} \cdot 2{,}69 \cdot 10^{-5}) / 0{,}1 = 1{,}64 \cdot 10^{-9}$$

$$pH = - \lg (1{,}64 \cdot 10^{-9}) = 8{,}78$$

Жауабы: 8,78

4.11. Электродтық процестер

Электродтық процестер тотығу-тотықсыздану реакцияларына жатады. Ол реакциялардың кәдімгі химиялық процестерден ерекшелігі – тотығу процесінің тотықсыздану процесінен кеңістіктік бөлек жүруі. Тотығу-тотықсыздану реакциясының энергиясы айналу жағдайына байланысты жылу энергиясына немесе электр энергиясына айналады.

Егер реакцияны әдеттегідей химиялық ыдыста жүргізетін болсақ, молекулалардың өзара соқтығысуы нәтижесінде электрондардың бір заттан екіншісіне көшуі орын алады және молекулалардың соқтығысуы жылу қозғалысы әсерінен болатындықтан реакцияның энергиясы жылу энергиясына (жылу эффектісіне) айналады.

Егер тотығу және тотықсыздану реакцияларын кеңістікте бөлек жүргізетін болсақ, электрондар белгілі бір бағытта ретті қозғалады. Электр тогы дегеніміз бағытты қозғалатын электрондар ағыны екені белгілі. Олай болса, бұл жағдайда тотығу-тотықсыздану реакциясының энергиясы электр энергиясына айналады.

Химиялық энергияны электрлік энергияға айналдырудың көзі болып саналатын гальваникалық элементтер 1800 жылы Вольта өзінің электрлік бағанасын ашқан кезде белгілі болды. Гальваникалық элементте химиялық реакцияның жүру барысында бір электродта электрондардың жинақталуы, ал екіншісінде электрондардың шығындалуы нәтижесінде электр тогы пайда болады. Мұндай реакциялар екі бөліктен тұрады - тотығу реакциясы (заттың тотықсызданған түрі электрондарын береді) және тотықсыздану реакциясы (заттың 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:

$$Red = Ox + e \qquad (4.51)$$

Мысалы, $\frac{1}{2} H_2 = H^+ + e$;

Екінші электродта тотықсыздану реакциясы жүреді:

$$e + Ox' = Red' \qquad (4.52)$$

мұндағы Ox' және Red' басқа заттың тотыққан және тотықсызданған түрін білдіреді,

Мысалы, $AgCl + e = Ag + Cl^-$

Екі реакцияны қосып жазсақ:

$$Red + Ox' = Red' + Ox \qquad (4.53)$$

немесе $\frac{1}{2} H_2 + AgCl = Ag + HCl$

Екі электродты, яғни катод пен анодты бір-бірімен жалғастыратын сымда (сыртқы тізбекте) тұрақты электр тогы пайда болып, электрхимиялық система гальваникалық элемент ретінде жұмыс атқарады.

Электрхимиялық системадағы тотығу-тотықсыздану реакциясы сырттан берілетін электр тогының әсерінен жүретін болса, онда электр энергиясы химиялық энергияға айналады. Мұндай процесті *электролиз* деп атайды және электрхимия-лық система электролиз жүретін электролиттік ваннаға айналады.

Электрхимиялық системалардың негізгі сипаттамасы *электрқозғаушы күші (ЭҚК) – системада қайтымды процестер жүрген кезде екі электродтың арасындағы өлшенетін потенциалдар айырымы*.

4.11.1. Металл – электролит ерітіндісі шекарасында потенциал айырымының пайда болу себебі

Кез келген металл, мысалы темір тілікшесі суға батырылды дейік. Судың күшті полярлы молекулаларының әсерінен 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 тұзының сулы ерітіндісі 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.

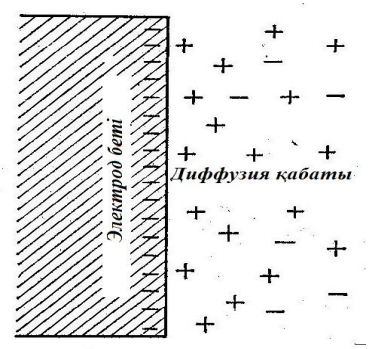
Ерігіштігі өте аз металдар оң зарядталады, себебі ерітіндідегі иондардың металл бетінде бастапқыда бөлініп шығу жылдамдығы металл иондарының ерітіндіге көшу жылдамдығынан көбірек болады. Егер металл теріс зарядталса, ерітіндідегі жақын тұрған катиондар оған тартылады, ал аниондар металл бетінен итеріледі. Нәтижесінде металға жақын тұрған ерітіндінің таңбасы металдың зарядына қарсы таңбаға ие болады. Сөйтіп қос электрлік қабат түзіледі және металл мен ерітінді арасында потенциалдар айырымы пайда болады (4.5-сурет).

Ерітінді – металл шекарасындағы потенциал секірмесі төмендегі екі процеспен байланысты: 1) металл ішіндегі металл атомдарының (M) иондар (M^{Z+}) мен электрондарға диссоциациясы; 2) металл бетіндегі металл иондарының ерітіндімен (еріткішпен) жанасқанда еріткіштің молекулаларымен (L) сольваттануы.

1) $M \leftrightarrow M^{Z+} + z\bar{e}$ (диссоциациялану)

2) $M^{Z+} + nL \leftrightarrow M^{Z+} \cdot nL$ (сольваттану)

Суммарлық түрде: $M + nL \leftrightarrow z\bar{e} + M^{z+} \cdot nL$ (4.54)



4.5-сурет. Қос электрлік қабат

Фазалардың бөліну бетінде жүретін мұндай процесті *электродтық процесс* деп атайды.

Электрод дегеніміз – ең кемінде екі фазадан тұратын электрхимиялық 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. Егер қайтымды электродтар арқылы электр тогын жібермесе оның бетінде ешқандай химиялық өзгерістер байқалмайды. Осы талаптарды қанағаттандырмайтын электродтар қайтымсыз деп аталады, яғни бұл электродтарда электр тогының бағытын өзгерткенде жүретін реакциялар қайтымды емес.

Қайтымды электродтың мысалы ретінде Cu^{2+} ионы бар ерітіндідегі мыс металын (мысалы, мыс сульфатының ерітіндісіне батырылған мыс металы $Cu \mid CuSO_4$) айтуға болады. Қарама-қарсы бағыттарда электр тогы жүргенде

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \text{ және } Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

реакциялары жүреді.

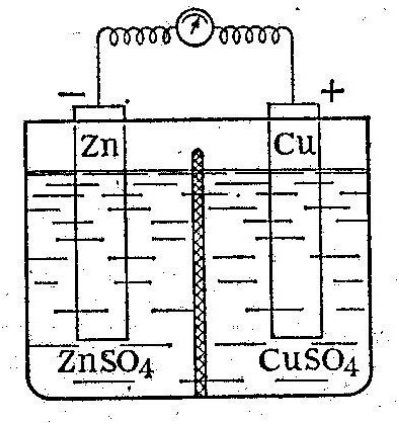
Қайтымсыз электродтардың мысалына қышқыл ерітіндісіндегі мысты келтіруге болады $Cu \mid H_2SO_4$; токтың бағыты өзгергенде мұнда жүретін реакциялар

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{және} Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Қайтымды электродтардан қайтымды электрхимиялық тізбектер (гальваникалық элементтер) құруға болады. Қайтымды тізбектің мысалына Даниэль- Якоби элементі жатады (4.6-сурет).

Гальваникалық элементтер

Диафрагмамен (кеуекті бөлгіш) бөлінген екі ерітінді алып әртүрлі екі металл түтікшесінің әрқайсысын өз иондары бар ерітіндіге батырайық. Мысалы мырыш тілікшесі мырыш сульфатына, мыс тілікшесі мыс сульфатына батырылсын (4.6 – сурет, Даниэль -Якоби гальваникалық элементі). Металдардың ион бөліп шығару қабілеттері (ерігіштігі) бірдей емес. Сонда әр металл ерітіндімен тепе-теңдігіне сәйкес келетін иондар санын ерітіндіге бөліп шығара алады.



4.6-сурет. Мырыш – мыс гальваникалық элементі

Ерітінділердің араласып кетпеуі үшін араларына қойылған кеуекті бөлгіштің, (керамикалық) кеуек тесіктері арқылы иондардың диффузиясы жүретіндіктен системада электр тогының жүруі қамтамасыз етіледі.

Қарастырылып отырған жағдайда мырыштың ерітіндіге ион бөліп шығару қабілеті мысқа қарағанда жоғарырақ болатындықтан мырыш теріс зарядталады. Егер металл тілікшелерін сыммен қосатын болсақ, электродтардағы потенциалдар айырымы және екі металл арасындағы түйіспелік (контактілік) потенциалдар айырымы электрондардың мырыштан мыс тілікшесіне көшуін туғызады, яғни электр тогы пайда болады. Бұл екі тілікшедегі қос электрлік қабаттың тепе-теңдігін бұзады және қайтадан тепе-теңдік орнау үшін мырыш иондарының ерітіндіге көшуі, ал мыс тілікшесінде мыс иондарының разрядталуы жүреді.

Даниэль-Якоби гальваникалық элементінің жұмысы мына реакцияларға негізделген:

$$Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

немесе $$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

Мырыштың тотығуы анод та, мыстың тотықсыздануы катод та жүреді:

Анод та: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}^-$ Катод та: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$

Осы тотығу-тотықсыздану реакциялары нәтижесінде алынатын токты өлшеуге және оны қажетті процестерді жүргізу үшін қолдануға болады.

Химиялық реакцияны жүргізу арқылы электр тогын алуға мүмкіндік беретін кез келген қондырғыны *гальваникалық элемент* (ГЭ) деп атайды. Жоғарыда көрсетілген гальваникалық элементті 19-ғасырдың ортасында Даниэль және Якоби ұсынған. Мұндай гальваникалық элементтердің көптеген саны белгілі.

4.11.2. Электрхимиялық системаның электрқозғаушы күші (ЭҚК). Электродтық потенциал

Электродтың электрлік сипаттамасы оның потенциалы (φ), ал электрхимиялық тізбектің толық сипаттамасы оның электрқозғаушы күші (Е) болып табылады. Электрқозғаушы күші (ЭҚК) электрондардың сыртқы тізбек бойынша қозғалу қабілетін сипаттайды. Қайтымды жағдайда ЭҚК екі электродтың потенциалдарының айырымына тең. Элементте ЭҚК солдан оңға қарай бағытталған деп келісілген:

$$E = \varphi_{\text{оң эл.}} - \varphi_{\text{сол эл.}}. \qquad (4.55)$$

(4.55)-теңдеу бойынша $E>0$, яғни электрондар сыртқы тізбекте сол электродтан оңға қозғалады. Электрод (φ) шамасын тәжірибе жолымен тікелей анықтау мүмкін емес, ал ЭҚК оңай өлшенеді. Сондықтан электродтардың электродтық потенциал-дарының шамасын арнаулы салыстырмалы электродын қолдану арқылы анықтайды. Салыстырмалы электроды ретінде сутек электроды алынады (4.7-сурет).

Сутек электроды беті платиналанған (беті өте ұсақ платина ұнтағымен жабылған) және сутек ионы бар ерітіндіге (мысалы, HCl) батырылған платина тілікшесінен тұрады. Бұл электродта сутек газы бір атм қысыммен ($P(H_2)$=1атм) ерітіндіге жіберіліп тұрады. Молекулалық сутек газы платинаның бетінде адсорбцияланып, атомдарға диссоциацияланады. Нәтижесінде сутек электродында платина металы сутек ионымен H^+, сутек атомымен H және сутек молекуласымен жанасып тұрады.

Сутек электродын, әдетте мына түрде белгілейді:

$$Pt, H_2 (P(H_2)=1атм) \mid HCl(a(H^+)=1)$$

Қайтымды жұмыс істейтін бұл электродтың бетінде жүретін жартылай реакция:

$$½\ H_2 \leftrightarrow H^+ + e^-$$

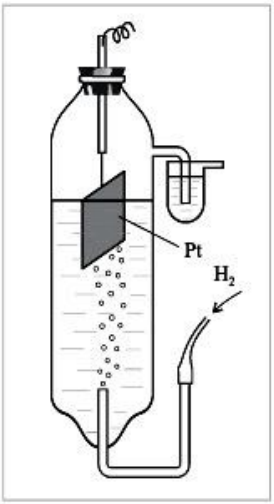
Осы электродтық реакция нәтижесінде потенциал пайда болады. Сутек электроды стандартты жағдайда алынады: сутек ионының активтігі $a_{H^+} = 1$, сутектің парциал қысымы $1{,}013 \cdot 10^5$Па және шартты түрде оның потенциалы кез-келген температурада нөлге тең деп алынады.

Электродтың потенциалы берілген электродтан (оң жақта) және сутек электродынан (сол жақта) құралатын тізбектің электр қозғаушы күшіне тең деп санайды. ЭҚК оң және сол электродтардың потенциалдарының айырымына тең:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \ ; \ \varphi_- = 0 \text{ деп}$$
$$\text{есептегендіктен } E = \varphi^0_+ .$$

Егер берілген электрод иондарының заряды z^+ ерітіндіге батырылған металдан тұратын болса, элементті мынадай түрде бейнелеуге болады:

$$Pt, H_2 \| M^{z+} \mid M$$



4.7-сурет. Сутек электроды

Төменде келтірілген ережеге сәйкес бұл элементте жүретін реакция:

$$½H_2 + M^{z+} = H^+ + M$$

Сонымен, қарастырып отырған электродтың потенциалы осы электрод пен сутек электродынан құралған гальваникалық элементтің ЭҚК-нің шамасына шартты түрде тең. Ол потенциалды осы электродтың *стандартты потенциалы* (φ^0) немесе *металдардың кернеу қатары* деп атайды (4.3-кесте).

Стандартты электродтық потенциал терминімен әдетте электролиттің активтілігі 1-ге сәйкес келетін потенциалды белгілейді.

Стандартты электродтық потенциалдың таңбасы теріс болады, егер оның мәні стандартты сутек электродының потенциалынан терісірек болса, және таңбасы оң болады, егер стандартты сутек электродының потенциалынан оңырақ (көбірек) болса; мысалы:

$$\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76B\,,\quad \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34B$$

Электрхимиялық кернеу қатарында стандартты 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.

4.3-кестеде берілген электродтық реакциялар электрондар қосып алатын реакция түрінде жазылған. Сондықтан стандартты электродтық потенциалдар стандартты тотықсыздандырғыш потенциалдар болып саналады.

Стандартты электродтық потенциалдың шамасы электродтағы реакцияның тотықсыздану бағытында жүруінің өлшемі болады. Кестеде реакция төменірек орналасқан сайын тотыққан түрінің электронды қосып алып тотықсыздануы да күштірек. Реакция жоғарырақ орналасқан сайын тотықсызданған түрінің электронды беріп тотығуға ұмтылуы да көбірек. Мысалы, активті металдар литий мен калий өте үлкен теріс стандартты электродтық потенциалдарға ие болатындықтан электрондарын оңай беріп жібереді.

4.3-кестеде келтірілген стандартты электродтық потенциалдарды гальваникалық элементтердің электрқозғаушы күшін және сәйкес химиялық реакциялардың тепе-теңдік константаларын есептеу үшін пайдалануға болады.

4.3-кесте

25^0 С температурада анықталған стандартты электродтық потенциалдар (металдардың кернеу қатары)

Электродтық процестің теңдеуі	Стандартты потенциал φ^0, В	Электродтық процестің теңдеуі	Стандартты потенциал φ^0, В
$Li^+ + e^- = Li$	-3,045	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,277
$Rb^+ + e^- = Rb$	-2,925	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$K^+ + e^- = K$	-2,925	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$Cs^+ + e^- = Cs$	-2,923	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,866	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,215
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,628	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,788
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	-0,913	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,854
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,744	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,2
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,498
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,403	$Au^+ + e^- = Au$	1,691

Гальваникалық элементте жүретін электродтық реакцияларды жазу ережесі. Гальваникалық элементтің стандартты электркқозғаушы күшін есептеп, реакцияның өздігінен жүретінін анықтау үшін, әдетте үш ережені қолданады. Элементтің стандартты электркқозғаушы күші E^0 элементтің барлық құраушы бөліктерінің активтілігі бірге тең болғандағы электркқозғаушы күші.

1) Элементтің стандартты электркқозғаушы күші оң жақтағы электродтың стандартты электродтық потенциалынан сол жақтағы электродтың стандартты электродтық потенциалын алып тастағанға тең.

Оң жақтағы электродты жазғанда, 4.3-кестеде берілген сияқты, *ион – электрод* деп, сол жақтағы электродты *электрод-ион* деп жазады. Мысалы,

$$Zn, Zn^{2+} \| Cu^{2+}, Cu$$

$$E^0 = 0{,}337 - (-0{,}763) = 1{,}100 \text{ В} \qquad T=298 \text{ К}$$

2) Сол жақтағы электродта жүретін реакцияны тотығу, оң жақтағы электродтағыны тотықсыздану процесі түрінде жазылады.

Гальваникалық элементтің реакциясы осы екі реакцияның қосындысына тең:

сол электродта $Zn = Zn^{2+} + 2e$ (тотығу)
оң электродта $Cu^{2+} + 2e = Cu$ (тотықсыздану)
суммарлық реакция $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ (қосынды)

Егер 1) - ереже бойынша есептелген элементтің стандартты электр қозғаушы күші E^0 оң сан болса, онда 2)-ереже бойынша жазылған элементтің реакциясы өздігінен жүреді.

Гальваникалық элементте жүретін процестер қайтымды, яғни тура және кері бағытта жүруі мүмкін болатындықтан, тізбектің ЭҚК-ң таңбасы туралы түсінік киргізіледі. Мысалы,

$$Cu|Cu^{2+}\| Zn^{2+}|Zn$$

элементтің электрқозғаушы күші

$$E^0 = -0{,}763 - (0{,}337) = -1{,}100 \text{ ВТ=298 К}$$

Бұл элементте жүретін суммарлық реакцияны жазатын болсақ:

$$Cu+Zn^{2+}=Zn + Cu^{2+}$$

Мұндай гальваникалық элементтің электрқозғаушы күшінің мәні теріс болуы тізбекте көрсетілген реакцияның термодинамикалық тұрғыдан өздігінен жүруі мүмкін болмайтынын көрсетеді. Тізбекте көрсетілген бағытта реакция жүруі сырттан энергия жұмсауды қажет етеді, яғни электролиз арқылы іске асады. Бұл ереже реакцияның өздігінен жүруі изобарлық потенциалдың ΔG^0кемуімен байланысты болуынан туындайды: $\Delta G^0 = -zFE^0$ (4.11.3 -тарау).

Кезкелген өздігінен жұмыс атқаратын элемент үшін Е мәні оң , ал ΔG мәні теріс болуы шарт.

Электрохимиялық системалар мен оларда жүретін реакцияларды жазғанда IUPAC (Таза және қолданбалы химия бойынша халықаралық одағы, 1953) конвенциясы ұсынған ережелерді қолданады.

Электродтар (жартылай элементтер) үшін: ерітіндегі заттар вертикаль сызықтың сол жағынан, ал басқа фазаны құрайтын заттар немесе электродтық материал оң жағынан көрсетіледі. Егер бір фазада бірнеше заттар болса, олар үтір арқылы бөлінеді. Мысалы:

$$Zn^{2+}|Zn; \qquad H^{+}\,|\,H_2,Pt$$

Электродтық реакцияның теңдеулері: теңдеудің сол жағында заттың тотыққан түрі және электрондар, ал оң жағында тотықсзданған түрі орналасады:

$$Ox + ze^{-} = Red; \quad Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$$
$$2H^{+} + 2e^{-} = H_2; \quad Co^{3+} + e^{-} = Co^{2+}$$

Электрохимиялық тізбектер үшін: потенциалы терісірек электрод сол жағынан орналасады; екі электродтың ерітінділері жанасып(контактіде) тұрса, олар вертикаль үзік(пунктир) сызықпен және екі ерітіндінің арасында тұз көпіршесі болса, екі вертикаль сызықпен бөлінеді:

$$Pt,H_2|HCl\vdots CuCl_2|Cu$$

$$Zn|Zn^{2+}\|\,Ag^{+}|Ag$$

Электрохимиялық тізбектерде еріген затының түрі немесе концентрациялары әртүрлі бірнеше электролиттер болуы мүмкін; сондай екі электролиттің жанасқан бетінде иондарының диффузиясы нәтижесінде пайда болатын потенциалдар айырымын *диффузиондық потенциал*($\varphi_Д$) деп атайды. Диффузиондық потенциалды есептеу және тәжірибеде анықтау қиындық туғызатындықтан, ЭҚК-і өлшегенде тұз көпіршесін пайдалану арқылы $\varphi_д$ мәнін алып тастайды. Тұз көпіршесі ретінде иондарының қозғалғыштығы өзара жуық болатын электролиттің концентрлі ерітіндісін (KCl, KNO_3) пайдаланады.

Мысалы, KCl тұз көпіршесін тізбектің ерітінділерінің арасына орналастырады, сол кезде системада бір сұйықтық шекараның орнына екі шекара пайда болады. Тұз көпіршесі ерітіндісіндегі иондардың концентрациясы оның байланыстырып тұрған ерітінділеріндегі иондардың концентрацияларынан жоғары болатындықтан, сұйықтық шекаралар арқылы іс жүзінде тек қана K^+ және Cl^- иондарының диффузиясы жүреді және нәтижесінде бұл шекараларда шамасы өте аз, таңбасы бойынша қарама-қарсы диффузиондық потенциалдар пайда болады. Олардың қосындысын есепке алмауға болады.

Мысал:

Төмендегі элементте жүретін реакцияны жазып, стандартты электрқозғаушы күшін есептеңдер.

$$Zn,\ Zn^{2+} \| Cd^{2+},\ Cd$$

Шешуі: оң жақта тотықсыздану $Cd^{2+} + 2e = Cd$ $\varphi^0 = -0{,}403$ В

сол жақта тотығу $Zn = Zn^{2+} + 2e$ $\varphi^0 = -0{,}763$ В

$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ $E^0 = -0{,}403 - (-0{,}763) = 0{,}360$ В

Жауабы: 0,360 В

4.11.3. Химиялық реакцияның изотерма теңдеуін гальваникалық тізбектерге қолдану

Электрхимиялық системаларға термодинамиканың заңын қолдану арқылы электродтық потенциалдар мен тізбектің ЭҚК мәндерін (Е) есептейтін теңдеулерді алуға болады.

Тұрақты қысым мен температурада процесті қайтымды жүргізгенде алынатын жұмыс максималь болатынын және системаның максималь 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 максималь пайдалы жұмыс атқарады:

$A_{пайд.} = -\Delta G$ (минус таңбасы процестің өздігінен жүретінін көрсетеді).

Элементтің бұл жағдайда атқаратын электрлік жұмысы элементтің электрқозғаушы күші мен элемент арқылы өтетін электр мөлшерінің (zF) көбейтіндісіне тең:

$$A_{пайд.} = - \Delta G = zFE , \qquad (4.56)$$

мұндағы z – ионның заряды немесе тізбек арқылы жүретін электрондардың моль саны, F – Фарадей саны 96460 Кл/моль (1 моль электронның заряды).

Химиялық реакцияның изотермасына (химиялық тепе-теңдік тарауын қара) сәйкес

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod a_i'}{\prod a_i} \qquad (4.57)$$

$\prod a_i'$ және $\prod a_i$ - өнімдердің және бастапқы реагенттердің активтіліктерінің көбейтіндісі, K_a – термодинамикалық тепе-теңдік константасы.

Электрлік жұмыс химиялық реакцияның жұмысына тең болатындықтан,

$$zFE = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod a_i'}{\prod a_i} \qquad (4.58)$$

Бұл (4.58) –теңдеуден $E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_i'}{\prod a_i}$ (4.59)

Тұрақты температурада бірінші мүше тұрақты шама, оны

$\frac{RT}{zF} \ln K_a = E^0$ деп белгілесек,

аламыз:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_i'}{\prod a_i} \qquad (4.60)$$

Реакцияға қатысушы заттардың активтіліктері бірге тең болса, $E=E^0$. Мұндай ЭҚК-ті *стандартты* (E^0) деп атайды. Стандартты жағдайда реакцияны жалпы түрде (4.61) жазатын болсақ, (4.62) –теңдеуді аламыз:

$$aA + bB = cC + dD \tag{4.61}$$

$$E = E^0 - \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 2{,}303}{z \cdot 96500} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \tag{4.62}$$

немесе

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \tag{4.63}$$

(4.60)-өрнек *Нернст теңдеуі* деп аталады.

Сонымен, гальваникалық элементте жүретін реакцияның стехиометриялық теңдеуі белгілі болса (4.61) және кестелік мәліметтерден Гиббс энергиясының өзгерісін анықтау арқылы (4.56) – теңдеу бойынша ЭҚК-ті есептеп шығаруға болады.

Иондарының активтіліктері 1-ге тең емес гальваникалық элементтер.

(4.63)-теңдеу бойынша иондарының активтіліктері 1-ге тең емес элементтердің электрқозғаушы күшін есептейді.. Жеке иондардың активтіліктерін анықтау мүмкін емес, бірақ кейбір мақсаттар үшін активтіліктерді концентрациялармен алмастыруға болады.

Электродтық потенциалдардың (стандарттық емес φ) мәнін есептеу үшін де Нернст теңдеуі қолданылады:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_i'}{\prod a_i} \tag{4.64}$$

$$Me^{Z+} + ze^- = Me \tag{4.65}$$

(4.65) – электродтық реакция үшін(4.64) – теңдеуді мына түрде жазатын болсақ:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\, d]}, \qquad (4.66)$$

онда стандартты емес күйдегі жартылай элементтің электродтық потенциалын есептейтін Нернст теңдеуін аламыз. Мұндағы [Ox], [Red] – электродтық реакциядағы тотыққан және тотықсызданған түрлерінің тепе-теңдік концентрациялары (активтіліктері).

[Ox] = [Red] болғанда $\varphi = \varphi^0$. φ^0– электрод потенциалының стандартты мәні, стандартты күйде $t=25^0C$, $P=1{,}01325 \cdot 10^5$ Па, тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтіліктері бірге тең деген сөз.

Стандартты потенциал берілген электродтық процесті сипаттайтын шама, және ол температура мен еріткіштің табиғатына тәуелді.

(4.66)–теңдеуде [Red]=[Me]=1 болғандықтан (тотықсызданған түрі) ол өрнек мына түрге келеді:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \qquad (4.67)$$

немесе

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \qquad (4.68)$$

$[M^{Z+}]$ – электрод батырылған электролит ионының активтілігі, оны активтілік арқылы $a_{M^{z+}}$ деп белгілеуге болады: $a_{M^{z+}} = в_{\pm}\gamma_{\pm}$

$в_{\pm}$, $\gamma_{\pm}$ – электролиттің иондық молялдық концентрациясы мен активтілік коэффициентінің орташа мәні.

E^0 мәнінен тепе-теңдік константасын есептеу

Элементтің реакциясы үшін стандартты изобарлық потенциал өзгерісінің $\Delta G^0 = zFE^0$ теңдеуі бойынша, ал $\Delta G^0 = -RT\ln K$ болатындықтан, осы реакцияның тепе-теңдік константасын есептеуге болады. Екі теңдеудің оң жақтарын теңестірсек,

$$zFE^0 = - RT\ln K$$

осыдан табамыз: $E^0 = (RT/ zF) \ln K,$

25^0 С температурада: $E^0 = (0,059/z) \lg K$

1-мысал:

Электрқозғаушы күштің мәні бойынша 25^0 С температурада тепе-теңдік константасын есептеңдер.

$$Sn + Pb^{2+} = Sn^{2+} + Pb$$

Шешуі: екі электродтық реакцияны жазамыз:

$Sn = Sn^{2+} + 2e$ (тотығу) және $Pb^{2+} + 2e = Pb$ (тотықсыздану)

$E^0 = \varphi^0_{(Pb^{2+}/Pb)} - \varphi^0_{(Sn^{2+}/Sn)} = - 0,126 – (- 0,140) = 0,014В$
$E^0 = (0,059/ z) \lg K_p$ теңдеуін қолданғанда: $0,014= (0,059/ 2) \lg K$
$\lg K= 0,474 , \quad K = 2,97.$

Жауабы: 2,97

2-мысал:

Төмендегі элементтің электрқозғаушы күшін есептеңдер:

$$Cd|Cd^{2+} (a=0,0053) || Ag^+ (a=0,078) |Ag$$

Гальваникалық элементте жүретін реакция теңдеулерін жазып, тұрақты қысымда және Т=298 К-де қайтымды жағдайда еркін энергияның өзгерісін анықтау керек. Күміс және кадмий электродтарының стандартты электродтық потенциалдары:

$$\varphi^0_{Cd^{2+}|Cd} = - 0,402 В, \quad \varphi^0_{Ag^+|Ag} = 0,799 В$$

Шешуі: Стандартты электродтық потенциалының мәні бойынша теріс электрод (анод) - кадмий электроды, онда тотығу процесі жүреді де, кадмий ионы ерітіндіге көшеді:

$$Cd – 2e = Cd^{2+} \qquad (4.69)$$

Күміс электродында (оң) күміс иондары тотықсызданады:

$$Ag^+ + e = Ag \qquad (4.70)$$

(4.70) – теңдеуді 2-ге көбейтіп және (4.69)-теңдеумен қосып жазсақ, аламыз:

$$Cd + 2Ag^{+} = Cd^{2+} + 2Ag$$

Электрқозғаушы күшін есептеу үшін Нернст теңдеуін қолдансақ:

$$E = (\varphi^{o}{}_{Ag+/Ag} + \frac{RT}{F} 2{,}303 \lg a_{Ag+}) -$$

$$(\varphi^{o}{}_{Cd\ 2+/Cd} + \frac{RT}{zF} 2{,}303 \lg a_{Cd\,2+}) =$$

(0,799 + 0,059 lg 0,078) – (-0,402 + 0,059/2 (lg 0,0053) =1,1992 В

Электрқозғаушы күштің оң мәні Гиббс еркін энергиясының теріс мәніне сәйкес болатынын білеміз:

$\Delta G = - zFE = - 2 \cdot 96500 \cdot 1{,}1992 = - 2{,}314 \cdot 10^{5}$ Дж/ моль.

Жауабы: 1,1992

4.11.4. Электродтардың типтері (түрлері)

Потенциал анықтағыш процеске қатысатын заттардың қасиеттері бойынша электродтар 1- және 2 – текті электродтар және тотығу-тотықсыздану электродтары болып бөлінеді.

1 – текті электродтар. Потенциал анықтағыш реакцияларда иондардың бір түрі ғана қатысады. Электрод пен ерітінді арасында катиондар алмасуы арқылы жұмыс істейтін электродтарды – *катион бойынша қайтымды электродтар*, ал аниондар алмасуы арқылы жұмыс істейтін электродтарды – *анион бойынша қайтымды электродтар деп атайды.*

Катион бойынша қайтымды электродтарға өз иондарының ерітіндісіне батырылған металл немесе газ электродтары жатады. Олардың потенциалы Нернст теңдеуі бойынша анықталады:

$$Me^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow Me$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad (4.71)$$

1-текті газ электродтардың ішінде ең маңыздысы – салыстырмалы электрод ретінде қолданылатын сутек электроды:

$$H^+ + \bar{e} \leftrightarrow 1/2H_2$$

Сутек электродының потенциалы: $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$

$\varphi^0_{H^+/1/2H_2} = 0$ болатындықтан,

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{P_{H_2}}} \qquad (4.72)$$

Сонымен қатар, 1-текті электродтарға амальгама электродтары да жатады. Олар осы металдың ионы бар ерітіндімен жанасатын металл амальгамасынан тұрады:

$$M^{Z+}/M(Hg)$$

Мысалы, электрхимиялық тізбектің ЭҚК-н өлшеу үшін қолданылатын стандартты Вестон элементінің бірі – амальгамды-кадмий электроды $Cd^{2+}/Cd(Hg)$.

2-текті электродтар

Мұндай электродтар үш фазадан тұрады. Оларға қиын еритін тұзымен беті қапталған, осы қиын еритін тұзымен ортақ анионы бар жақсы еритін басқа тұздың ерітіндісіне батырылған металл электродтары жатады:

$$A^{z-}/MA,M.$$

Реакцияның суммарлық теңдеуі бойынша, электрод анионға қайтымды:

$$MA + z\bar{e} \leftrightarrow M + A^{z-}$$

Осы соңғы теңдеу бойынша электродтық потенциал анықталады $(a_{MA} = a_M = 1)$:

$$\varphi_{A^{z-}/MA,M} = \varphi^0_{A^{z-}/MA,M} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}, \qquad (4.73)$$

мұндағы $a_{A^{z-}}$ – анионның активтілігі.

2-текті электродтарға каломель және хлоркүміс электродтары жатады. Каломель электроды каломель тұзы бар пастамен жабылған және KCI ерітіндісіне жанасып тұратын сынаптан тұрады:

$$CI^-/Hg_2CI_2, Hg$$

Тотығу-тотықсыздану электродтары

Тотығу дәрежелері әртүрлі (red және Ox) заттары бар ерітіндіге батырылған, электрон өткізгіші болып есептелетін инертті заттан (мысалы, платина) тұрады:

$$Ox, Red/Pt.$$

Потенциал анықтаушы реакция:

$$Ox + ze \leftrightarrow Red$$

Ox және Red иондардың, яғни электродтық реакцияға қатысатын иондардың зарядтары айнымалы болады.

Мысалы, Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt системасын қарастырайық. Егер платинаны Sn^{4+} және Sn^{2+} иондары бар ерітіндіге батырсақ, Sn^{4+} иондары платинадан алатын электрондармен Sn^{2+} ионға дейін тотықсызданады. Платинаның атомдары электродтық реакцияға қатыспайды, тек электрондар тасу қызметін атқарады:

$$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$$

Нәтижесінде электрод оң зарядталады да, ерітіндіден аниондарды тартады. Электродтың бетінде белгілі потенциал айырымы бар қос электрлік қабаты пайда болады. Электродтың потенциалы Sn^{4+}, Sn^{2+} иондардың концентрацияларына тәуелді.

Потенциалдың таңбасы және мәні стандартты сутек электродына қатысты анықталады:

$$Pt, H_2/2H^+// Sn^{4+}, Sn^{2+} /Pt$$

Бұл элементте жүретін реакция $H_2 + Sn^{4+} = 2H^+ + Sn^{2+}$

Элементтің ЭҚК-і оң жақтағы электродтың потенциалына тең (стандартты сутек электродының потенциалы нөлге тең болатындықтан) және мына теңдеу бойынша анықталады:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}\cdot a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}}\cdot P^{1/2}_{H_2}}.$$

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 $E^0 = \varphi^0_{Ox-\mathrm{Re}\,d}$ – Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt электродының Sn^{4+}, Sn^{2+} иондарының активтіліктері бірге тең болғандағы стандартты потенциалы.

Соңғы теңдеуді көбінесе мына түрде жазу кең қолданылады:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}}}$$

немесе жалпы түрде:

$$\varphi_{Ox/\mathrm{Re}\,d} = \varphi^0_{Ox/red} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{\mathrm{Re}\,d}}, \qquad (4.74)$$

мұндағы a_{Ox}, a_{Red} – тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтіліктері.

Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt электроды мен потенциалының мәні оңырақ электродтан электрхимиялық элемент құрсақ, оның жұмыс істеуі кезінде тотығу-тотықсыздану электродында электродқа электрон берумен тотығу процесі жүреді:

$$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2\bar{e}$$

Егер екінші электродтың потенциалы азырақ (терісірек) болса, тотығу-тотықсыздану электродында Sn^{4+} ионы электрондар қосып алып, тотықсыздану реакциясы жүреді:

$$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$$

4.11.5 Концентрациялық гальваникалық тізбектер

Тізбекті құрайтын электродтардың табиғатына байланысты гальваникалық элементтерді (тізбектерді) *химиялық* және *концентрациялық* деп жіктейді.

Химиялық гальваникалық тізбектер (элементтер) екі әртүрлі электродтардан-бірінші текті, екінші текті немесе тотығу-тотықсыздану электродтарынан құралады. Химиялық тізбектердегі электр энергиясының көзі-элементте жүретін химиялық реакциялар (4.11.1 - 4.11.3 – тараулар).

Концентрациялық гальваникалық тізбектер (элементтер) табиғаты бірдей екі электродтан құралады, бірақ реагенттердің активтіліктері (концентрациялары) әртүрлі болады. Концентрациялық тізбектерде оның әртүрлі бөліктерінің арасында концентрациялардың теңесуі нәтжесінде электр тогы алынады. Мұндай тізбектердің екі типтік түрін атауға болады: 1) табиғаты бірдей екі электрод концентрациялары әртүрлі бірдей электролитке орналастырылады; 2) табиғаты бірдей, бірақ құрамындағы активті затының концентрациялары әртүрлі екі электрод бірдей ерітіндіге батырылады (амальгамдық және газдық электродтар).

1)-типін, яғни екі бірдей электродты тұз көпіршесімен байланысқан және концентрациялары әртүрлі бірдей электролит ерітіндісіне батырғанда, потенциалдар айырымы пайда болуын қарастырайық. Оң таңбалы иондарының концентрациясы жоғарырақ ерітіндіге батырылған электрод электрондарын беруге көбірек ұмтылады және оң зарядталады, ал концентрациясы төменірек ерітіндідегі электрод электрондарды қабылдап алады және теріс зарядқа ие болады. Мұндай концентрациялық элементте суммарлық реакция нәтижесінде бір электродтағы активтілігі жоғарырақ ерітіндіден екінші электродтағы активтілігі төменірек ерітіндіге заттың тасымалдануы жүреді.

Элементті мына түрде бейнелесек $M|M^{Z+}(a_1) \| |M^{Z+}(a_2)|M$, мысалға бірінші текті екі электродтан құралатын тізбекті келтіруге болады:

$$(-)\ Ag|AgNO_3(a_1) \| AgNO_3(a_2)|Ag\ (+)\ ,$$

мұнда $a_1 < a_2$

Электродтардың материалы бірдей болғандықтан, олардың стандарттық электродтық потенциалдары өзара тең, сондықтан мұндай концентрациялық тізбектің электрқозғаушы күші Е тең:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = (RT/zF)\ln a_2/a_1$$

$a_1 < a_2$ болса, Е мәні оң, демек элемент өздігінен жұмыс атқарады.

Бұл гальваникалық элементтің жұмысының нәтижесінде күміс нитратының концентрацияларының (активтіліктерінің) теңесуі орын алады.

Мысал:

$$Cu|Cu^{2+}(a_1 = 0{,}01) \| Cu^{2+}(a_2 = 0{,}10)|Cu$$

Элементтің электрқозғаушы күшін есептеңдер.

Жоғарыда келтірілген теңдеу бойынша есептеп, алатынымыз:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = (RT/zF)\ln a_2/a_1 = (0{,}059/2)\lg 0{,}01/0{,}1 = 0{,}0296\ В.$$

Жауабы: 0,0296

Жаттығулар

1. Даниэль -Якоби гальваникалық элементі – электр тогын алу көзі.
2. Электродтық потенциал және электрқозғаушы күш. Стандартты электродтық потенциал және оны анықтау әдісі.
3. Нернст теңдеуі, қолданылуы.
4. 1–және 2–текті электродтар, олардың потенциал анықтағыш реакциялары.
5. Тотығу-тотықсыздану электродтары, электродтық потенциалдары.

4.11.6 Гальваникалық элементтердің электрқозғаушы күшін өлшеу негізінде реакцияның термодинамикалық сипаттамаларын анықтау

Қайтымды жұмыс істейтін гальваникалық элементтердің электрқозғаушы күшін (ЭҚК) өлшеу арқылы осы элементтерде жүретін реакциялар үшін термодинамикалық функциялардың өзгерістерін анықтайды.

Электрқозғаушы күш пен электродтық потенциалдардың термодинамикалық теориясының 4.56- негізгі теңдеуі бойынша:

$$\Delta G = -zFE ,$$

демек, гальваникалық элементтің ЭҚК-і (Е -шамасы) өлшенген болса, онда элементте жүретін реакцияның Гиббс энергиясының өзгерісін (ΔG) есептеуге болады.

(2.61)- теңдеуден энтропия өзгерісі: $\Delta S= -(\partial\Delta G/\partial T)_P$. Бұл теңдеуге жоғарыда келтірілген ΔG мәнін қойсақ, элементте жүретін реакцияның энтропия өзгерісін анықтайтын ЭҚК-тің температураға тәуелділік теңдеуін аламыз:

$$\Delta S=-(\partial\Delta G/\partial T)_P = zF(\partial E/\partial T)_P \qquad (4.75)$$

Гиббс-Гельмгольц (2.69)–теңдеуі бойынша элементте жүретін реакцияның энтальпия өзгерісін есептейді:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_P ,$$

$$\Delta H=\Delta G - T(\partial\Delta G/\partial T)_P = -zFE +TzF(\partial E/\partial T)_P \qquad (4.76)$$

Гальваникалық элементте реакция жүргенде жылусыйымдылықтың өзгерісін Кирхгоф теңдеуі бойынша, (4.76)- өрнекті пайдаланып есептеуге болады:

$$\Delta C_P=(\partial\Delta H/\partial T)_P = TzF(\partial^2 E/\partial T^2)_P \qquad (4.77)$$

ЭҚК-ің температураға тәуелділігі

Электрқозғаушы күш пен электродтық потенциалдардың шамалары температураға тәуелді. (4.76)-теңдеуге сәйкес,

$$zFE = -\Delta H + TzF\,(\partial E/\partial T)_P) \qquad (4.78)$$

Осыдан $$E = -\Delta H/zF + T((\partial E/\partial T)_P, \qquad (4.79)$$

мұндағы ΔН-элементте жүретін реакцияның жылу эффектісі.

Гиббс энергиясының анықтамасынан

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (4.80)$$

(4.78) және (4.80)-теңдеулерді салыстырып, аламыз:

$$\Delta S = zF(\partial E/\partial T)_P \qquad (4.81)$$

(4.78)-теңдеуден гальваникалық элементтің электрлік жұмысы (zFE) реакцияның жылу эффектісіне тең емес екенін көреміз. Егер dE/dT<0 болса, онда электрлік жұмыс химиялық реакцияның энергиясынан аз, электрхимиялық система жылуын қоршаған ортаға береді немесе жылулық изоляция жағдайында элементтің өзі қызады. dE/dT>0 жағдайында системаның электрлік жұмысы химиялық реакцияның энергиясынан көп; жетіспейтін энергияны система қоршаған ортадан сіңіреді немесе жылулық изоляция жағдайында элемент суынады.

Электрлік өлшеулерде эталон ретінде қолданылатын гальваникалық элементтер үшін dE/dT≈0 болатын электрхимиялық системалар таңдап алынады, мысалы, стандартты Вестон элементі

$$(Hg)Cd\,|\,CdSO_4\,|\,Hg\,SO_4,\ Hg.$$

4.12. Отын элементтері

Отын элементі - үздіксіз беріліп жатқан әрекеттесуші реагенттер – отын мен оттектің химиялық энергиясын электр энергиясына айналдыратын гальваникалық ұяшық. Отын элементтерінің жұмыс істеу принципі мынадай. Бір электродқа үздіксіз отын беріледі (отын ретінде әдетте сутек, CH_4 немесе т.б. заттар алынуы мүмкін); бұл электродта отынның тотығу реакциясы жүреді. Басқа электродқа үздіксіз тотықтырғыш оттек беріледі(таза күйінде немесе ауаның құрамында); бұл электродта тотықтырғыштың тотықсыздануы жүреді.

Отын-сутек, тотықтырғыш-оттек, элементтегі электролит-КОН сілті ерітіндісі болсын. Бұл жағдайда электр тогын беретін реакция- сутектің оттекпен тотығып су түзуі:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Электродта жүретін реакциялар:

Анодта: $2H_2 + 4OH^- - 4e = 4\ H_2O$

Катодта: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$

Ерітіндегі OH^- иондары катодтан анодқа қарай қозғалады, сыртқы тізбектегі электрондар оған қарама-қарсы бағытта қозғалады. Нәтижесінде отындық элементте отынның (тотықсыздандырғыштың) тотықтырғышпен тікелей әрекеттесуінсіз электр тогы алынады, яғни химиялық энергия тікелей электр энергиясына айналады. Сондықтан отын элементінің теория жүзіндегі пайдалы әсер коэффициенті(ПӘК) тең:

$$\eta = \Delta G/\Delta H,$$

мұндағы ΔG және ΔH отын элементінде жүретін электр тогын беретін суммарлық реакциясының Гиббс энергиясы мен энтальпиясының өзгерістері.

Отын элементтердің пайдалы әсер коэффициенті теориялық тұрғыдан өте жоғары; Карно жылу машинасының ПӘК шамасынан айырмашылығы- отын элементінің ПӘК шамасы бірге, яғни 100% -ке дейін жетуі мүмкін. Қазіргі кезде отын элементтеріне арналған зерттеулер олардың болашақ энергия

көзі болатынын көрсетуде. Космос кемелерінде сутек-оттек элементтерінің негізінде ұзақ уақыт жұмыс істейтін энергия қондырғыларын пайдалану іске асырылуда.

4.13. Электролиз кезіндегі химиялық процестер

Электролиз – электр тогы әсерінен химиялық реакцияның жүру процесі. Жоғарыда айтылғандай, электролит ерітінділеріндегі электр тогы дегеніміз – **иондар ағыны**, ал металдардағы электр тогы – **электрондар ағыны** болатыны белгілі.

Электр тогы металл өткізгіш арқылы ерітіндіге өткенде электрод бетімен жанасатын ерітіндідегі иондар немесе молекулалар электрондар қосып алады немесе жоғалтады. Демек, металл өткізгішінен ерітіндіге ток өтуі әрқашан электрондар қосып алу немесе жоғалту жүретін химиялық реакциялар туындатады. Катодқа электрондар сыртқы батареядан (динамомашинадан) беріледі және ерітіндіге тотықсыздану реакциясы жүруімен көшеді. Бұл электрондар электрод бетінде жүретін химиялық реакция нәтижесінде анодқа көшеді. Анодтан батареяның (динамомашинаның) көмегімен электрондардың кетуі орын алады.

Электрондардың қосылу және жоғалу процестері электролиз кезінде ғана емес, сонымен қатар көптеген химиялық реакцияларда да өте маңызды.

Электролизді қолдану металлургия және химия өнеркәсіптерінде өте маңызды. Күйдіргіш натр (NaOH), хлор, сутек газы және т.б. халық шаруашылығына қажетті реагенттер өндірістері электролизге негізделген.

Электрметаллургиялық процестерде металдарды қосылыстарынан электролиз арқылы бөліп алу, металдарды рафинирлеу (таза күйінде алу), гальванопластика (заттардың бетін металдармен қаптау) электролизді қолданудың негізгі маңызды бағыттары болып табылады.

Әдетте әр электродтың қасында әртүрлі иондар топтары орналасады; катодта олар электрон қосып алуға, ал анодта электрондарды электродқа беруге ұмтылады.

Электролиз кезіндегі химиялық процестер электролит пен еріткіштің, сол сияқты электрод материалдарына байланысты

әртүрлі болуы мүмкін. Электролиз процесінің жалпы схемасын мына түрде қорытындылауға болады.

Электролит иондары электродқа қарай қозғалып жеткенде (аниондар-анодқа, катиондар-катодқа) және электродпен әрекеттесу нәтижесінде зарядтарын азайтады. Бұл процестер – тотығу-тотықсыздану реакциялары. Анод (оң электрод) нейтралдық күйімен салыстырғанда электрондарының аз санымен ерекшеленеді. Сондықтан ол электрондарды күшті тартады, яғни анод – әрқашан тотықтырғыш. Катод (теріс электрод) өзінің нейтралдық күйімен салыстырғанда артық электрондарға ие. Сондықтан, ол, керісінше, электрондарын оңай береді, яғни катод – әрқашан тотықсыздандырғыш. Осы екі процесс – анодтық тотығу, катодтық тотықсыздандыру – электролиз процесінің негізін құрайды.

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 энергиясының әсерінен жүрсе, гальваникалық элементтің жұмысы кезінде өздігінен жүретін реакцияның энергиясы электрлік энергияға айналады.

Металдарды қосылыстарынан электролиз арқылы бөліп алу электрметаллургиялық процестердің негізін құрайды. Оңай тотықсызданатын металдар электролиз арқылы емес, арзанырақ тотықсыздандырғыштың (көмір) көмегімен бөлінеді. Қиынырақ тотықсызданатын металдар үшін көмір жарамайды, оның орнына катодтық тотықсыздану, яғни электролиз процесі қолданылады.

Катодтық тотықсызданудың 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:

$$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$$

Хлор аниондары оң электродқа қарай ығысып, оған артық электрондарын беріп, тотығады:

$$2Cl^- = 2Cl + 2e^-$$

Содан кейін хлор атомдары молекула түзеді:

$$2Cl = Cl_2$$

Электродтарда жүретін процестердің теңдеулерін қосып жазып, суммарлық теңдеу аламыз:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- = Mg + Cl_2$$

Бұл реакция өздігінен жүре алмайды; оны жүргізу үшін қажетті энергия сыртқы ток көзінен алынады.

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, гидроксил иондары да разрядтала алады.

Электролиз кезінде электродтарда қандай электрхимиялық процесс жүретіні электрхимиялық системаның электродтық потенциалдарының салыстырмалы мәндеріне тәуелді болады. Процестердің ішінде энергияны минималь жұмсайтын процесс жүруі мүмкін. Олай болса, катодта ең жоғары электродтық потенциалы бар тотыққан түрдегі электрхимиялық система тотықсызданады, ал анодта ең төмен электродтық потенциалы бар тотықсызданған түрдегі электрхимиялық система тотығады.

Сулы ерітінділердің электролизі кезіндегі *катодтық процестерді* қарастырғанда элементтердің бос күйінде бөлінуіне әкелетін маңызды катодтық тотықсызданумен шектелейік. Мұнда сутек ионының тотықсыздануының потенциалын есепке

алу маңызды. Бұл потенциал сутек ионының концентрациясына тәуелді және нейтрал ерітінділер жағдайында (pH =7) **φ = - 0,41 В**. Сондықтан, егер электролиттің катионы ретінде потенциалы – 0,41В-тен әжептәуір оңырақ металл болса, онда мұндай электролиттің нейтрал ерітіндісінен катодта металл бөлінеді. Керісінше, электролиттің катионының потенциалы - 0,41В мәнінен әжептәуір терісірек болса, металл тотықсызданбайды, оның орнына сутек бөлінеді.

Металл потенциалы – 0,41В мәніне жуық болса, металл және сутек бірге бөлінуі мүмкін.

Сутектің қышқыл ерітінділерден электрхимиялық бөлінуі сутек катионының разрядталуы нәтижесінде іске асады. Нейтрал немесе сілтілік ерітінділерде сутек судың электрхимиялық тотықсызануында бөлінеді:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

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 электрхимиялық тотығуы оттек бөлінуімен жүреді. Сілтілік ортада теңдеу мынадай түрде болады:

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

Қышқыл немесе нейтрал ортада:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Қарастырылған жағдайларда судың электрхимиялық тотығуы энергетикалық тиімдірек. Ал, оттекті аниондар тотығуға қабілетсіз немесе олардың тотығуы жоғары потенциалдарда жүруі мүмкін.

Нақты мысалдарды қарастыру барысында сулы ерітінділермен және инертті материалдан (мысалы, платина)

жасалған электродтармен шектелеміз. Сулы ерітінділердің электролизінің бірнеше типтік жағдайларын қарастырайық.

K_2SO_4 ерітіндісінің инертті анодтағы 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 калий иондары, ал анодтыққа сульфат иондары келеді. Нәтижесінде катодтық кеңістікте сілті, анодтықта қышқыл жиналады. Ерітінді барлық бөліктерде электрнейтралдық болып қалады.

Төменде калий сульфаты ерітіндісі электролизінің схемасы келтірілген:

$$2K_2SO_4$$

Катод $\leftarrow 4K^+$	$2SO_4^{2-} \rightarrow$ Анод
$4H_2O + 4e^- = 4OH^- + 4H$	$2H_2O = 4H^+ + 2O + 4e^-$
$4H = 2\,H_2$	$2O = O_2$
$4K^+ + 4OH^- = 4KOH$	$2SO_4^{2-} + 4H^+ = 2H_2SO_4$

$CuCl_2$ ерітіндісінің инертті анодтағы электролизі

Мыс металдардың кернеу қатарында сутектен кейін орналасқан: сондықтан катодта Cu^{+2} иондарының, анодта хлор иондарының разрядталуы жүреді.

Мыс (II) хлориді ерітіндісінің электролизінің схемасы төмендегідей:

$$CuCl_2$$

Катод $\leftarrow Cu^{2+}$	$2Cl^- \rightarrow$ Анод
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	$2Cl^- - 2e^- = 2Cl$

$$2Cl = Cl_2$$

Егер инертті анодтың орнына мыс электродын алып, процесс жүру жағдайын өзгертетін болсақ, онда анодтық

процесс басқа нәтиже береді. Хлор бөлінуі жүруінің орнына анодтың өзінің еруі орын алады, себебі

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

процесінің потенциалы $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$ процесінің потенциалынан төменірек. Нәтижесінде анодта электродтан мыс ерітіндіге көшеді, ал катодта, керісінше, мыс ерітіндіден бөлініп шығады. Электролиттің ерітіндідегі жалпы мөлшері өзгермейді.

$CuCl_2$ ерітіндісінің мыс анодындағы электролизі

Мыс хлориді ерітіндісінің электролизінің схемасы төмендегідей:

$$CuCl_2$$

$$\text{Катод} \leftarrow Cu^{2+} \qquad 2Cl^- \rightarrow \text{Анод}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- = CuCu = Cu^{2+} + 2e^-$$

$$2Cl^- + Cu^{2+} = CuCl_2$$

Бұл процесс мысты электрлік тазалау үшін қолданылады (электролиттік рафинирлеу).

4.13.1. Электролиз заңдары

Фарадей заңдары. Әдетте әр электродтың қасында әртүрлі иондар топтары орналасады; катодта олар электрон қосып алуға, ал анодта электрондарды электродқа беруге ұмтылады.

Фарадей тәжірибе жүзінде электролизді зерттеп, 1834 жылы электролиз заңын тұжырымдады. Бұл Фарадей заңына сәйкес 96500 К (дәлірек 96491 Кулон немесе ампер-секунд) электр тогының мөлшері 1 моль-экв затты химиялық өзгеріске ұшыратады. Электр тогының бұл мөлшері **фарадей** деп аталады және ***F*** символымен белгіленеді. Фарадей электр мөлшері электр зарядын (e=1,6021·10^{-19}К) бір мольдегі атом санына (N_A= 6,0230·10^{23}) көбейткенге тең:

$$F = N_A e$$

Электролиз процесінде жүретін электрхимиялық реакциялар Фарадейдің екі заңына бағынады.

1-заң. Электролиз кезінде химиялық өзгеріске ұшырайтын заттың массасы (m) электролизге жұмсалған электр мөлшеріне (q) тура пропорционал:

$$m = k_Э \cdot q \qquad (4.82)$$

мұндағы $k_Э$ – электрхимиялық эквивалент; электрхимиялық эквивалент деп 1 кулон электрдің әсерінен өзгеріске ұшырайтын зат массасын (г/Кл) айтады.

2-заң. Әртүрлі электролиттер ерітінділері арқылы бірдей электр мөлшері өткенде электролиттердің химиялық өзгеріске ұшырайтын массалары олардың химиялық эквиваленттеріне (Э) тура пропорционал:

$$m_1 : m_2 : m_3 \ldots = Э_1 : Э_2 : Э_3 \ldots \qquad (4.83)$$

Екінші заңнан шығатын маңызды салдар:

бір фарадей ток өткенде (96487 Кл/экв) заттың бір эквиваленті өзгеріске ұшырайды.

Фарадейдің екі заңын біріктірсе, төмендегідей теңдеу алынады:

$$m = Э\, I\, t / F \ , \qquad (4.84)$$

мұндағы m – электролиз кезінде бөлінген немесе өзгеріске ұшыраған зат массасы, г; Э – заттың эквиваленттік массасы, г /экв; t –электролиз жүру уақыты, с ; I – ток күші, А; F – 96487 Кл /моль, заттың 1 эквиваленті өзгеріске ұшырауы үшін қажет электр мөлшері.

Электролиз кезінде электрхимиялық ұяшық арқылы өткен электр мөлшерін (*q*) тәжірибе жүзінде өлшеп, реакцияға түскен заттың массасын (*m*) есептеуге болады. Тұрақты ток (i=const) жағдайда өткізген электр мөлшері *q* тең:

$$q = it \ , \qquad (4.85)$$

мұндағы t – электролиз жүрген уақыт.

Электролиз кезінде электрхимиялық процестің маңызды сипаттамасы- *ток бойынша шығым* A_i. A_i – электролиз кезінде

өзгеріске ұшырайтын i – ші заттың үлесіне тиетін электр мөлшерінің ерітінді арқылы өтетін жалпы электр мөлшеріне қатынасы:

$$A_i = q_i / q \qquad (4.86)$$

Техникалық қондырғыларда электролиз процесінде алынған өнім мөлшерінің Фарадей заңы бойынша есептелген мөлшеріне қатынасы 1-ден кіші болады, оны ток бойынша шығым деп атайды.

1-мысал:

$AgNO_3$, немесе $CusO_4$, немесе H_2SO_4 сулы ерітінділері бар электролизер арқылы бір кулон электр тогы өткенде электродтарда массасы $m_1 = 1{,}118$ мг күміс, немесе $m_2 = 0{,}3293$ мг мыс, немесе $m_3 = 0{,}010446$ мг сутек бөлінеді; бұл массалары олардың химиялық эквиваленттеріне пропорционал болатын электрхимиялық эквиваленттеріне тең. Күмістің (1), мыстың (2) және сутектің (3) эквиваленттерінің молярлық массалары:

$Э_1 = 107{,}8682$, $Э_2 = 31{,}773$ және $Э_3 = 1{,}00794$ г /моль.

(4.83)- теңдеу бойынша

$m_1 : m_2 : m_3 = 1{,}118 : 0{,}3293 : 0{,}010446 = 107{,}0266 : 31{,}524 : 1$ қатынастары

$Э_1 : Э_2 : Э_3 = 107{,}8682 : 31{,}773 : 1{,}00794 = 107{,}0266 : 31{,}524 : 1$ қатынастарына тең болуы шарт. Бұл кезде $Э_i : m_i = F$ (масса m_i граммен алынған):

$Э_1 : m_1 = 107{,}8682 : (1{,}118 \cdot 10^{-3}) = 96483$,

$Э_2 : m_2 = 31{,}773 : (0{,}3293 \cdot 10^{-3}) = 96486$

$Э_3 : m_3 = 1{,}00794 : (0{,}010446 \cdot 10^{-3}) = 96491$

Бұл мысалдан кез келген заттың 1 эквиваленті бөлініп шығуы немесе өзгеріске ұшырауы үшін электр тогының бірдей мөлшері (Фарадей саны) жұмсалатынын көреміз.

2-Мысал:

0,1000 А ток мыс сульфаты ерітіндісі арқылы 10 мин. жіберілді. Электродтар – платиналық.

а) Катодта қанша грамм мыс жиналды?

ә) 25^0 С температурада және 740 мм.сын.бағ. (немесе 98642 Па) қысымда анодта бөлінген оттектің көлемі қандай?

Шешуі: (4.84)-теңдеу $m = Э\ I\ t / F$ бойынша мыстың және оттектің массаларын анықтаймыз:

$$а)\ \frac{(10\text{мин}) \cdot (60\text{с} \cdot \text{мин}^{-1}) \cdot (0{,}1000\text{А}) \cdot 63{,}54 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль} - \text{экв}} \cdot 2 \frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{экв}}} = 0{,}1975\ \text{г мыс жиналған.}$$

$$ә)\ \frac{(10\text{мин}) \cdot (60\text{с} \cdot \text{мин}^{-1}) \cdot (0{,}1000\text{А}) \cdot 32 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{96500 \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{моль} - \text{экв}} \cdot 4 \frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{экв}}} = 4{,}98 \cdot 10^{-3}\ \text{г оттегі бөлінген.}$$

Оттектің көлемін Клапейрон-Менделеев теңдеуінен табамыз:

$$V = \frac{mRT}{PM} = \frac{(4{,}98 \cdot 10^{-3}\text{г}) \cdot \left(8{,}314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right) \cdot 298\text{К}}{\left(32 \frac{\text{г}}{\text{моль}}\right) \cdot (98642\text{Па})} =$$

$$= 0{,}000003909\text{м}^3 = 0{,}003909\text{л}$$

Жауабы: 0,1975 г , 0,003909 л.

4.14. Металдардың электрхимиялық коррозиясы

Сыртқы ортаның әсерінен металдардың өздігінен бұзылуы *коррозия* деп аталады. Коррозия металдың бүлінуіне және өндіріс қондырғыларының тез тозуына әкелетін процесс болғандықтан, экономикалық тұрғыдан үлкен шығынға ұшыратады.

Коррозияны *химиялық* және электрхимия*лық* деп бөледі. Химиялық коррозияға металдар жоғары температурада әртүрлі заттардың (сұйықтар және газдардың) әсерінен ұшырайды.

Электрхимиялық коррозия металдың немесе металдан жасалған бұйымның әртүрлі құрамдық бөліктерінің өзара электрхимиялық әрекеттесуі нәтижесінде жүреді. Бұл әрекеттесулер гальваникалық элементтердің пайда болуы және олардың жұмысында электр тогы бөлінуімен байланысты орын алады.

Коррозияның мұндай түрі металдың сумен, электролит ерітіндісімен жанасқан кезінде (сұйықтық коррозия), ылғал ауамен немесе басқа ылғал газбен жанасқанда (атмосфералық коррозия) байқалады.

Қазіргі кездегі металдардың электрхимиялық коррозия теориясына сәйкес металдардың бетінде электролит қатысқанда бір уақытта ең кемінде екі тәуелсіз қосарланған реакциялар жүруі мүмкін. Ол реакцияның біреуі анодтық, екіншісі – катодтық бағытта жүреді. Металдың коррозиясында анодтық реакция – металдың еруі:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^{-},$$

катодтық реакция – системадағы тотықтырғыштың тотықсыздануы:

$$Ox + ze^{-} \rightarrow Red$$

Таза бір металдың сумен әрекеттесуі (өте активті металдардан басқалары) олардың беттерінің шекарасында тек потенциал айырымының пайда болуына әкеледі, бірақ одан әрі процесс дамымайды, себебі түзілген потенциалдар айырымы оның дамуына тосқауыл қояды (қос электрлік қабат түзілуін қара, 4.11.1).

Екі металл бір-бірімен жанасатын жағдайда немесе олар өткізгіш арқылы қосылған болса, гальваникалық элемент түзілетіндіктен, өздігінен жүретін процесс басталып, әрі қарай дамиды. Бұл процесс электродтық потенциалы терісірек металдың еру бағытында жүреді. Мұндай процесс әртүрлі металдардың кесектері жанасқанда, мысалы, берілген бұйымның екі детальдары әртүрлі металдардан жасалған болса, орын алады. Бұл процесс құймаларда кездесетін екі металдың микроскопиялық кристалдары жанасқанда да жүреді. Соңғы жағдайда металл бетінде микроскопиялық гальваникалық элементтердің – микроэлементтердің өте көп саны туындайды және олардың жұмысының нәтижесінде құйманың бір компоненті ериді де, металдың беткі қабатының бұзылуы орын алады.

Коррозиялық гальваникалық элементтің жұмысында гальваникалық жұптың активтігі жоғары компонентінен металл

иондарының ерітіндіге көшуі және осы металл бетінің теріс зарядталуы жүреді (мысалы, Zn-Cu жұбында активті металл Zn). Металда электрондардың көбеюі, яғни металл бетінде теріс зарядтың өсуі анодтық процестің дамуын тоқтатады, егер сол уақытта оның электрондарын байланыстыратын катодтық процесс жүрмесе (мысалы, Zn-Cu жұбында мыстың бетінде). Анодтық және катодтық процестер бір мезгілде жүргенде ғана коррозия дамиды. Бұл екі процесс сәйкес электродтардың поляризуын тудырады.

Катодта электрондар тотықтырғышпен байланысатыны белгілі. Атмосферада және сулы ортада коррозия жүргенде, әсіресе қара металдардың коррозиясында (темір, болат) электрондар оттекпен байланысады (оттектік деполярлену):

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Көптеген коррозиялық катодтық процестерде сутек бөлінуі (сутектік деполярлену) орын алады:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Тотықтырғыш болуға қабілетті басқа катиондар да, мысалы Fe^{3+} иондары сутек ионы сияқты разрядталады:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Сондықтан, ерітіндіде Fe^{3+} иондарының концентрациясының артуы коррозияны жылдамдатады.

4.14.1. Металдардың пассивтілігі. Металдарды коррозиядан қорғау

Термодинамикалық тұрғыдан қоршаған ортадағы заттармен әрекеттесуге мүмкіндігі бар, бірақ коррозиялық төзімділігі жоғары күйдегі металдарды *пассивті* деп атайды. Темірдің концентрлі HNO_3 ерітіндісінде, никель мен темірдің – сілті ерітінділерінде, алюминийдің – ауада және т.б. агрессивтік орталарда төзімділігі белгілі.

Фарадей, Эванс және т.б. ғалымдардың еңбектеріне сәйкес, металдардың пассивті күйі олардың бетінде қорғаушы жұқа қабаттың (пленка) түзілуімен түсіндіріледі. Пассивті пленканың екі түрі бар: 1) қалыңдығы бірнеше молекулалық қабаттан тұратын фазалық қабат, 2) металдардың бөтен басқа бөлшектерді адсорбциялау нәтижесінде түзілетін қабықшалар; көбінесе хемосорбция (химиялық қосылыс түзілуімен жүретін адсорбция) нәтижесінде түзілетін қабықшалар.

Электрхимиялық коррозия теориясы және металдардың пассивтілігі оларды коррозиядан қорғаудың негізін қалайды. Оларға коррозиялық процестердің поляризациясын арттыру арқылы коррозия тогын төмендетуге бағытталған әдістер жатады.

Мысалы, коррозиялық ортаға арнаулы заттарды – ингибиторларды кіргізу арқылы сутектік деполярленуді арттыру–сутектік деполярлену коррозиясында металдың еруін шұғыл төмендетеді.

Агрессивті ортадан алдын ала оттекті әкету коррозиялық токты азайтуға мүмкіндік береді.

Қазіргі кезде металды коррозиядан қорғау үшін металл бетіне қорғаушы қабықша жабу кеңінен қолданыс табуда: полимерлік, металдық және металдардың қиын еритін қосылыстарынан (оксидтер, фосфаттар және т.б.) алынатын қабықшалар.

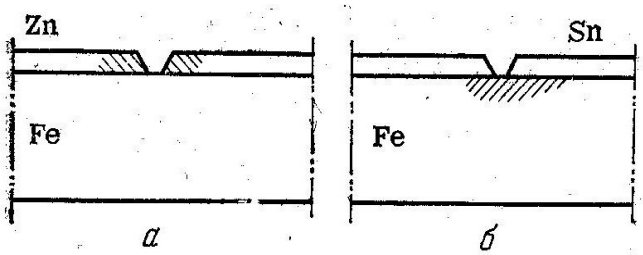
Қара металдарды (темір, болат) коррозиядан қорғау үшін олардың бетін цинкпен (цинктеу), қалайымен (қалайылау), хроммен (хромдау) және т.с.с. жабулар кеңінен қолданылады. Қорғау әсерінің сипатына байланысты *катодтық жабу* және *анодтық жабу* деп бөледі. Анодтық жабуларда жабу түрінде қолданылатын металдың берілген ортадағы электродтық потенциалы қорғалатын металмен салыстырғанда терісірек болуы шарт, яғни кернеу қатарында жоғарырақ тұрады (мысалы, цинктелген темір; 4.8- сурет).

Катодтық жабуларда металдардың қасиеттеріндегі қатынас керісінше болады (мысалы, қалайыланған темір).

Бұл жабу қабаттарының екі түрі де негізгі металды қоршаған ортаның әсерінен оқшаулау арқылы қорғайды. Бірақ, жабу қабаты бұзылатын болса, әртүрлі жағдайлар туындайды. Катодтық жабу (мысалы, темір бетінде қалайы) негізгі металды

бұл жағдайда қорғай алмайды, себебі ол негізгі металмен гальваникалық элемент құрып, коррозияны одан әрі күшейтеді. Анодтық жабу (мысалы, темір бетінде цинк) өзі бұзылуға ұшырайды, бірақ негізгі металды бұзылудан қорғайды (4.8- сурет).

Беті пассивті күйдегі металл құймалары, мысалы тотықпайтын болат, жоғары коррозиялық төзімділік көрсетеді. Ірі стационарлы құрылымдарды қорғауда электрлік әдістер қолданылады.



4.8-сурет. Металдық жабу бұзылғандағы темірдің коррозиясы:
а – цинктелген темір (анодтық жабу),
б – қалайыланған темір (катодтық жабу)

5-ТАРАУ

ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА

5.1. Гомогенді реакциялардың химиялық кинетикасы. Негізгі түсініктер

Химиялық реакцияның жылдамдығы және жылдамдыққа әсер ететін факторларды қарастыратын физикалық химияның тарауы *химиялық кинетика* деп аталады.

Химиялық кинетикада процестерді екі үлкен топқа бөледі: 1) гомогенді реакциялар; 2) гетерогенді реакциялар.

Гомогенді реакциялар бір фазада жүреді (газда немесе ерітіндіде), ал гетерогенді реакцияларда екі немесе одан көп фазалар қатысады.

Химиялық кинетикадағы негізгі түсініктердің бірі – *реакция жылдамдығы*.

Химиялық реакцияның жылдамдығы уақыт бірлігінде реакцияға түсетін заттардың концентрацияларының өзгеруімен сипатталады. Реакция жылдамдығы уақыттың функциясы болатындықтан, әдетте орташа жылдамдық және шынайы жылдамдық деген шамалар қолданылады.

Реакцияға түсетін 1 моль А заты 1 моль В затына айналатын реакцияны қарастырайық:

$$A \rightarrow B$$

Орташа жылдамдық мына теңдеумен анықталады:

$$\upsilon_{орт} = \pm\Delta C/\Delta t, \qquad (5.1)$$

мұндағы Δt – реакцияға кеткен уақыт аралығы, ΔC – реагент концентрациясының өзгерісі (5.1-сурет).

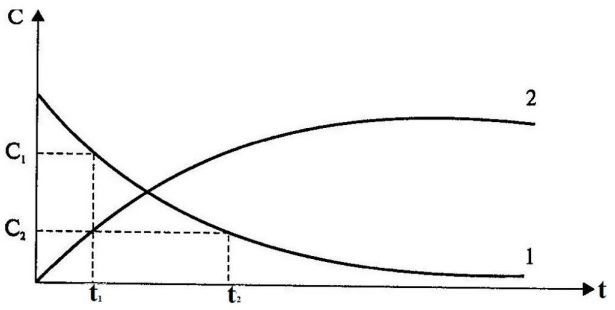
Егер концентрацияны моль/дм^3, уақытты секунд деп белгілесек, онда жылдамдықтың өлшемі **моль/дм^3 ·с** болады.

Химиялық реакцияның белгілі уақыт аралығындағы орташа жылдамдығын табу үшін реагенттің немесе өнім концентрациясының өзгерісін реакцияға кеткен уақытқа бөлу керек.

Мысалы, күрделі эфирдің гидролизінде 1 сағатта оның концентрациясы 1 моль/дм^3 шамадан 0,50 моль/дм^3 шамаға дейін азайса, осы уақыт ішіндегі реакцияның орташа жылдамдығы:

$$\upsilon_{орт} = \frac{(1-0{,}50)моль \cdot дм^{-3}}{(1{,}00 \cdot 60 \cdot 60)с};$$

немесе $\upsilon_{орт} = 1{,}39 \cdot 10^{-4}$ моль·дм$^{-3}$с$^{-1}$.



5.1-сурет. Реагенттің (1) және өнімнің (2) концентрацияларының уақытқа тәуелділігі. Реагент концентрациясының уақытқа тәуелділігі бойынша реакцияның орташа жылдамдығын анықтау

Шынайы жылдамдық, яғни уақыттың өте аз өзгерісіндегі (dt) жылдамдық концентрацияның уақыт бойынша туындысымен анықталады:

$$\upsilon = \pm\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dt}} \qquad (5.2)$$

Бұдан былай біз көбіне шынайы жылдамдықты пайдаланамыз. Реакция жылдамдығы әр уақытта оң шама, ал (5.1) және (5.2)-теңдеулердің оң жағындағы өрнектер $\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ және $\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dt}}$ реакцияға түсетін реагенттердің немесе реакция өнімдерінің концентрациясын көрсетуіне байланысты әрі теріс, әрі оң болуы мүмкін.

Бірінші жағдайда, бастапқы заттың концентрациясының уақыт бойынша өзгерісін қарастырғанда, 5.1-суретте көрсетілгендей, $C_2<C_1$ сондықтан $\frac{\Delta C}{\Delta t}<0$, сол сияқты $\frac{dC}{dt}<0$. Сол себептен жылдамдық оң шама болуы үшін (5.1) және (5.2)-теңдеулердің оң жақтары теріс таңбамен алынады.

Егер реакциядан шыққан заттардың концентрациясының өзгерісін қарастырсақ (5.2-сурет, 2- қисығы), онда ол уақытқа байланысты көбейеді, яғни $C_2>C_1$, сондықтан $\frac{\Delta C}{\Delta t}>0$ және $\frac{dC}{dt}>0$. Сол себептен (5.1) және (5.2)-теңдеулердің оң жағындағы өрнек оң таңбамен алынады.

$$A \rightarrow B$$

реакциясының жылдамдығын реакция барысында **А** затының шығындалуымен (азаюымен) немесе **В** затының көбеюімен өрнектеуге болады:

$$\upsilon = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \qquad (5.3)$$

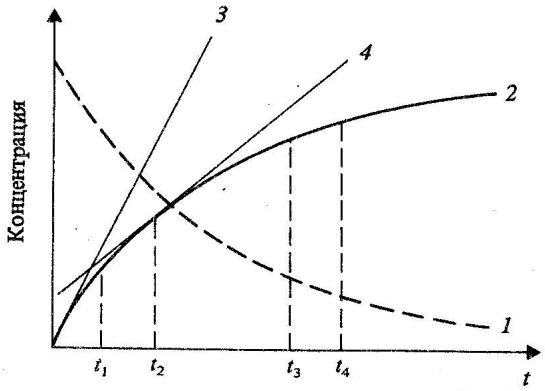
мұндағы [А] және [В] - А және В заттарының концентрациялары; химиялық заттардың символдары квадрат жақшаның ішінде өрнектелуі олардың концентрацияларының моль/л (моль/дм^3) өлшем бірлігінде берілетінін көрсетеді.

Реакцияның шынайы жылдамдығын анықтау

5.2-суретте уақытқа байланысты өнімнің концентрациясының өсуі бейнеленген.

Осыдан $t_1 - t_2$ және $t_3 - t_4$ уақыт интервалдары өзара тең болғанымен, $t_3 - t_4$ периодында өнімнің азырақ болатынын 5.2-суреттен көруге болады.

Демек, бастапқы реагенттердің концентрацияларының азаюына байланысты реакция жылдамдығы да азайып отырады. Сондықтан, шынайы жылдамдықты тек қана берілген момент үшін анықтайды. Мысалы, t_2 моментіндегі жылдамдық осы нүктедегі жанаманың көлбеу бұрышының тангенсіне тең (5.2-сурет).



5.2-сурет. Бастапқы реагенттің (1) және өнімнің (2) концентрацияларының уақытқа тәуелділігі:
3 және 4 – t=0 (бастапқы) және $t=t_2$ моменттеріндегі жанамалар

Реакцияның басталу кезінде өте аз реагент шығындалған уақыттағы жылдамдықты *реакцияның бастапқы жылдамдығы* деп атайды. 5.2-суретте *бастапқы жылдамдық* t=0 нүктеге түсірілген жанаманың көлбеулігімен анықталады. Абсцисса өсіне түсірілген жанамалардың көлбеу бұрышының тангенсі реакцияның бастапқы моменттегі шынайы жылдамдығына тең болады:

$$\upsilon = \frac{dC}{dt} = \operatorname{tg}\varphi$$

Массалар әрекеттесу заңы

Реакция жылдамдығының әрекеттесетін әр заттың концентрациясына тәуелділігін сипаттайтын теңдеу *реакцияның кинетикалық теңдеуі* деп аталады. Реакция жылдамдығы мен концентрацияның арасындағы сандық байланыс химиялық кинетиканың негізгі постулатымен анықталады: *гомогенді реакцияның жылдамдығы белгілі бір температурада реакцияға түсетін заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал.*

Бұл ережені ***массалар әрекеттесу заңы*** (**МӘЗ**) деп атайды.

Химиялық реакцияны схемалық түрде жазсақ:

$$aA + вB \rightarrow eE + dD \qquad (5.4)$$

(5.4) – теңдеуіне сәйкес, *массалар әрекеттесу заңы* бойынша реакция жылдамдығы:

$$v = kC_A^a \cdot C_B^в, \qquad (5.5)$$

мұндағы k – реакция жылдамдығының константасы; C_A, C_B - А және В заттарының концентрациялары, *а, в* – осы заттардың химиялық реакция теңдеуіндегі стехиометрлік коэффициенттері.

5.1.1. Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері. Активтену энергиясы

Химиялық реакциялардың жылдамдықтары тек концентрацияға емес, сонымен қатар температураға да тәуелді. Әдетте температура өскен сайын реакция жылдамдығы артады, бұл кезде жылдамдық константасы артады. Егер реакцияны жүргізу температурасы бөлме температурасынан өте қашық болмаса, көптеген гомогенді реакциялар үшін температураның 10° өсуі реакцияның жылдамдығын 2–4 есе арттырады. Бұл эмпирикалық ереже *Вант-Гоффтың жуықталған ережесі* деп аталады. Бұл ережеге сәйкес:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \qquad (5.6)$$

мұндағы $\gamma = (2 \div 4)$; γ – *температуралық коэффициент* деп аталады.

Жылдамдық константасының температураға тәуелділігін кең температура интервалында Аррениустің эмпирикалық теңдеуі дәлірек көрсетеді:

$$k = Ae^{-Ea/RT}, \qquad (5.7)$$

мұндағы А – экспонента алдындағы көбейткіш, E_a – активтену энергиясы (5.4-сурет), R – универсал газ тұрақтысы.

Бұл тұрақтыларды Аррениус теңдеуін логарифмдік түрге келтіру арқылы табады. Логарифмдік түрде (5.7)- теңдеу мына түрге көшеді:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (5.8)$$

(5.8)-теңдеуді температура бойынша дифференциалдағанда:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (5.9)$$

(5.7)-(5.9)-теңдеулер *Аррениус теңдеулері* деп аталады, олар реакцияның жылдамдық константасының температураға тәуелділігін бейнелейді.

(5.8) – теңдеуден активтену энергиясының шамасы көп болған сайын реакцияның жылдамдық константасы (демек реакция жылдамдығы) аз болатыны көрінеді.

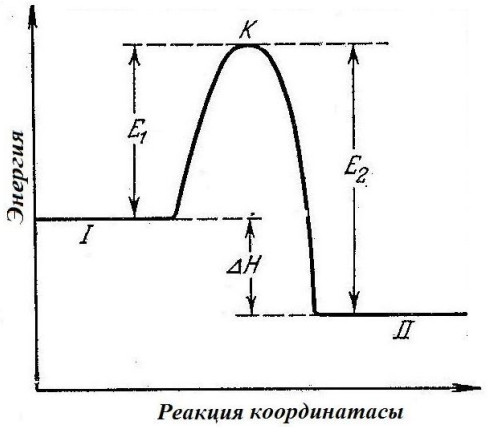
Активтену энергиясының физикалық мәні мынада. Активтену энергиясы – берілген температурада реакцияға қатысушы бөлшектердің (атомдардың, молекулалардың, иондардың) химиялық реакцияға түсуі үшін қажет олардың орташа энергиясынан да артық энергия. Әрбір реакция үшін белгілі бір активтену энергиясы (E_a), яғни реакция жүре алатындай молекулалардың энергиясының артық мөлшері болуы қажет.

Активтену энергиясының мәнін графиктік түрде түсіндіруге болады. 5.3-суретте схемалық түрде реакция жүру барысында, яғни бастапқы заттардың өнімге айналу процесінде энергияның өзгерісі көрсетілген.

Егер тура жүретін реакция (I күйден II күйге өту) экзотермиялық болса, реакция өнімдерінің жалпы энергия қоры, бастапқы реагенттермен салыстырғанда, азырақ, яғни система реакция нәтижесінде төменірек энергетикалық деңгейге көшеді. I және II деңгейлерінің энергия айырымы реакцияның жылу эффектісіне (ΔH) тең. *К* деңгейі – молекулалардың соқтығысуы кезінде химиялық әрекеттесуіне қажет минималь энергия. *К* деңгейі мен I деңгей арасындағы айырым тура реакцияның активтену энергиясын E_1, ал *К* деңгейі мен II деңгей арасындағы айырым кері реакцияның активтену энергиясын E_2 бейнелейді.

Осылайша, бастапқы күйден соңғы күйге жету жолында система белгілі энергетикалық барьерден (тосқауылдан) өтуі тиіс.

Жоғарыда келтірілген Аррениус теңдеулері тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігінің теңдеулеріне ұқсас екенін еске салайық (2.133, 2.134 – теңдеулермен салыстырыңдар).



5.3-сурет. Реакцияға түсетін системаның энергиясының өзгерісі

5.2. Реакцияның активтену энергиясын анықтау

Активтену энергиясын анықтаудың бірнеше әдістері бар. Ол үшін әртүрлі температуралардағы жылдамдық константаларын эксперименталдық мәліметтер негізінде анықтайды.

1) *Аналитикалық әдіс*

T_1 және T_2 температуралардағы жылдамдық константалары k_1 , k_2 белгілі болсын. Аррениустің дифференциалдық түрдегі (5.9) – теңдеуін қолданамыз:

$$\frac{\mathrm{dlnk}}{dT} = \frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT^2}}$$

(5.9) – теңдеуді $T_1 - T_2$ аралығында интегралдағанда аламыз:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{,}303\ \mathrm{R}} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \qquad (5.10)$$

(5.10)- теңдеуден $$E = 2{,}3 \cdot 8{,}314 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} \qquad (5.11)$$

(5.11)-теңдеу бойынша активтену энергиясын есептейді.

2) *Графиктік әдіс*

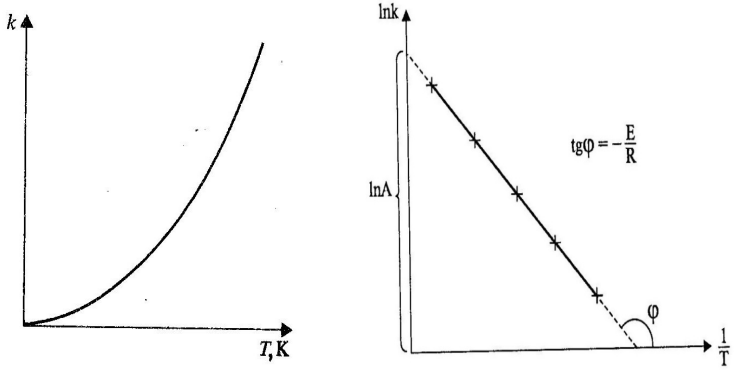
Бірнеше температуралардағы жылдамдық константалары белгілі болса, активтену энергиясын және Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткішті табуға болады. Аррениус теңдеуінің логарифмдік түрінен (5.8-формула) lnk – 1/T тәуелділігі түзу сызықты болады:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{немесе} \quad \lg k = -\frac{E_a}{2{,}303RT} + \lg A \qquad (5.12)$$

Бұл теңдеуге сәйкес, жылдамдық константасы логарифмінің (lgk) кері температураға (1/T) тәуелділігі түзу сызық береді (5.4-сурет). Түзу сызықтың көлбеу бұрышы – E_a /R, ал *y* – өсімен қиылысу нүктесі lnA мәндерін береді.

$$\text{tg}\varphi = -E/R, \quad \text{осыдан} \quad E = -\text{tg}\varphi \cdot R \qquad (5.13)$$

(5.13)-өрнек бойынша активтену энергиясының шамасын есептейді.



а) *ә*)

5.4-сурет. Реакцияның жылдамдық константасының *k* температураға T (*а*) және *lnk – 1/ T* тәуелділігі (*ә*)

5.3. Химиялық реакциялардың кинетикалық теориялары

5.3.1. Соқтығысу теориясы

Газдардың кинетикалық теориясынан газ фазада жүретін реакциялар үшін *бинарлы соқтығысу теориясы* қорытындыланады. **А** және **В** екі газ заттарының қоспасында молекулаларының арасында реакция жүру үшін олардың молекулалары бір-бірімен соқтығысуы тиіс. Соқтығысу жиілігі Z [A][B] концентрацияларының көбейтіндісіне пропорционал болатындығы анықталды. Әрбір соқтығысу химиялық реакцияға әкелетін болса, реакция жылдамдығы соқтығысу жиілігіне тең болар еді. Бұл жағдайда газ фазада жүретін бимолекулалық реакцияның жылдамдық константасы 10^{11} $дм^3$ $моль^{-1}$ $с^{-1}$болатыны есептелді. Алайда мұндай жылдамдықпен жүретін реакциялар өте сирек кездеседі. Көпшілік реакциялардың жылдамдығы жоғарыда көрсетілген жылдамдықтан төмен болуының себебі мынада: соқтығысулардың тек аз үлесі (эффективті соқтығысулар) химиялық реакция нәтижесін береді.

Аррениус теңдеуіндегі (5.7) экспонент алдындағы көбейткіш *А – соқтығысу жиілігін көрсетеді. E_a – соқтығысулары эффективті (тиімді) болуы үшін қажет молекулалардың энергиясы* (5.5-сурет).

Соқтығысулар эффективті болу үшін тек соқтығысу жиілігін есепке алу жеткіліксіз болатындығы теория тұрғысынан дәлелденді. Соқтығысулардың жеткілікті энергиясы болуымен қатар, молекулалар кеңістікте белгілі бір жағдайда орналасуы маңызды. Мысалы, төмендегі реакцияда

$$CH_3\cdot + CHCl_3 \rightarrow CH_4 + CCl_3\cdot$$

әрекеттесуші заттар өзара жақындасқанда олардың (1) - ориентациясы (2) – ге қарағанда көбірек қолайлы:

$$CH_3\cdot \rightarrow \quad \leftarrow H\text{-}C - Cl_3 \qquad (1)$$

$$CH_3\cdot \rightarrow \quad \leftarrow Cl\text{-}CHCl_2 \qquad (2)$$

Сондықтан, көбейткіш *А* – әрекеттесуге қолайлы бағытталған молекулалардың соқтығысу жиілігі.

Аррениустің *активті соқтығысу теориясы* газ фазада жүретін бинарлы реакциялар үшін қортындыланса да, оның негізгі қағидалары ерітінділерде жүретін реакциялардың кинетикасын, сонымен қатар мономолекулалы реакциялардың кинетикасын сипаттау үшін қолдануға болатындығы тәжірибеде дәлелденді.

5.3.2. Өтпелі күй теориясы

Өтпелі күй теориясынан соқтығысу кезінде қандай құбылыстар болатынын білуге болады. Бұл теория соқтығысу кезінде бөлшектердің аз ғана үлесі әрекеттесетіндігінің себептерін түсіндіреді.

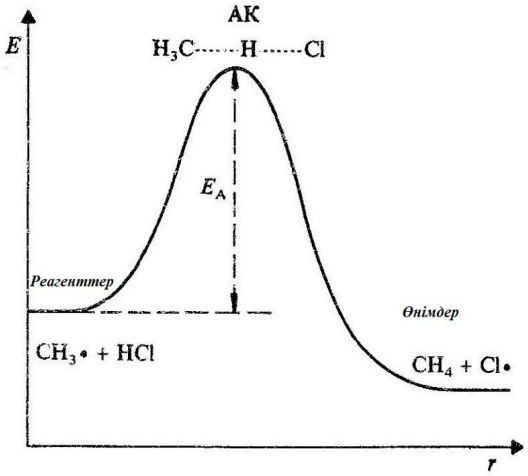
Соқтығысу моментінде екі молекуланың жақындасуы электрон бұлттарының арасында өзара тебілісу пайда болуын тудырады. Молекулалардың қозғалыс жылдамдығы ол кезде азаяды және бөлшектердің кинетикалық энергиясы потенциалдық энергияға айналады. Жылдам қозғалатын екі молекула жақындасқанда электрон бұлттарының тебісулерін жеңіп, өзара жақындаса алады және олардың электрон бұлттары бүркеседі. Нәтижесінде ескі байланыстарды үзетін және жаңа байланыстарды түзетін электрондардың қайтадан таралуы үшін, яғни химиялық реакция үшін жағдай туады.

Мысалы, метил радикалымен хлорлы сутек соқтығысқанда өзара әрекеттесуі мүмкін:

$$CH_3\cdot + HCl \rightarrow CH_4 + Cl\cdot$$

Эффективті соқтығысу кезіндегі потенциалдық энергияның өзгерісі 5.5-суретте көрсетілген.

Диаграммадағы горизонталь осі (*r*) *реакция координатасы* деп аталады. Реакция координатасындағы жағдай бастапқы реагенттердің әрекеттесуінен бастап реакция өнімдері түзілгенше процестің дамуын көрсетеді. $CH_3\cdot$ және HCl жақындасқанда олардың потенциалдық энергиялары максимумға дейін өседі. Максималь потенциалдық энергияға ие қосылысты *активті комплекс* (АК) деп атайды. Оны мына түрде көрсетуге болады: H_3 C----H----Cl.



5.5-сурет. Реагенттердің соқтығысуы кезіндегі потенциалдық энергияның диаграммасы: *АК – активтелген комплекс*

Жаңа H_3C – H байланыстың түзілуі ескі H-Cl байланыстың үзілуіне мүмкіндік туғызады. Пайда болған активті комплекс өнімге айналады. *Активті комплекс пен реагенттердің потенциалдық энергияларының айырымы активтену энергиясы* E_a *деп аталады*.

5.4. Реакциялардың кинетикалық жіктелуі

Реакция реті. *Реакцияның реті* реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықталады. Реакция реті кинетикалық теңдеуге кіретін концентрациялардың дәреже көрсеткіштерінің қосындысына тең. Реакция реті реакцияның жалпы (суммарлық) реті және берілген зат бойынша реті болып бөлінеді.

Мысалы, $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ реакциясы үшін реакция жылдамдығы:

$$\upsilon = -\frac{dC_{NO}}{dt} = kC_{NO}^2 C_{H_2}$$

Демек, NO – бойынша 2-ретті, H_2 – бойынша 1-ретті. Реакцияның жалпы реті: 2+1= 3.

Реакцияның реті 3-тен аспайды, сол себептен химиялық кинетикада бірінші, екінші және үшінші ретті реакциялардың маңызы зор. Бұлардан басқа бөлшектік және нөлдік ретті реакциялар да болады.

Реакцияның кинетикалық теңдеуі суммарлық реакцияның стехиометриялық теңдеуінен шығарылмайды, ол тәжірибелік зерттеулер нәтижесінде алынады.

Реакция молекулалығы

Химиялық реакцияның тәжірибе жүзінде байқалатын жылдамдығы уақыт бірлігінде жүретін көптеген элементарлық (қарапайым) химиялық актілердің (әрекеттесулердің) жылдамдықтарының жиынтық нәтижесі болады. *Элементар химиялық акт* деп бөлшектердің (молекулалардың, атомдардың, иондардың, радикалдардың және т.б.) бір қарапайым сатыда жүретін өзара әрекеттесулерінің нәтижесінде реакция өнімдерінің түзілуін айтады.

Элементар химиялық актіге қатысатын молекулалардың санын реакция молекулалығы деп атайды. Реакция молекулалығы әрқашан оң сан: 1, 2 және 3 болуы мүмкін. Бір мезгілде төрт молекула қатысатын элементарлық химиялық акт кездеспейді, себебі бір мезгілде төрт молекуланың өзара соқтығысу ықтималдығы өте аз.

Химиялық реакцияның механизмін зерттеген кезде молекулалығы бойынша оның жеке сатылары *мономолекулалық* (бір молекулалық), *бимолекулалық* (екі молекулалық) және *тримолекулалық* (үш молекулалық) деп аталады.

Мономолекулалық сатыларға молекуланының ыдырауы немесе ішкімолекулалық қайта топтасуы сәйкес келеді, мысалы газдық фазада жүретін реакция:

$$I_2 = 2I$$

Реакция сатысы бимолекулалық болса екі молекуланың соқтығысуы нәтижесінде әрекеттесу жүреді:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Тримолекулалық саты болатын жағдайда бір мезгілде үш молекула соқтығысуы орын алады:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Реакция молекулалығы бойынша реакциялар *мономолекулалық, бимолекулалық* және *тримолекулалық* болып бөлінеді. Мұндай жіктеу бір сатымен жүретін, механизмі қарапайым реакцияларға қолданылады. Элементар химиялық акт бір сатыда жүретін қарапайым реакцияларда *молекулалық пен реакция реті* бірдей болады. Көптеген жағдайларда молекулалық пен реакция реті әртүрлі. Молекулалық пен реакция реті сәйкес келуі кездейсоқ жағдай және химиялық реакцияның стехиометриялық теңдеуі бойынша оның молекулалығы туралы айтуға болмайды.

Реакцияның суммарлық кинетикалық теңдеуін шығару үшін әрбір реагент үшін және әрбір аралық түзілетін зат үшін кинетикалық теңдеулерді анықтап, алынған теңдеулер системасын шешеді.Кинетикалық теңдеуде мономолекулалық сатыға сәйкес мүше бірінші ретті, бимолекулалық сатыға сәйкес- екінші ретті болатыны сөзсіз. Алайда, реакция өнімі үшін алынған суммарлық кинетикалық теңдеу күрделі болуы мүмкін.

Кейбір жағдайларда реакция компоненттерінің біреуі артық мөлшерде алынатын болса, оның шығындалуы іс жүзінде байқалмайды, яғни концентрациясы тұрақты болып қалады. Мысалы, күрделі эфирдің сулы ерітіндідегі гидролизінде

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

судың концентрациясының өзгерісі өте мардымсыз және реакция жылдамдығы эфир концентрациясының өзгерісіне ғана тәуелді. Нәтижесінде бұл бимолекулалық реакцияның кинетикасы бірінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуімен сипатталады.

Реакцияның кинетикалық теңдеуі анықталған болса, оның механизмі туралы қорытынды шығаруға болады.

5.4.1. Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері

Көптеген химиялық реакциялар бір уақытта екі (тура және кері) бағытта бірдей жүреді. 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.

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 реакцияларды айтады.

Бұл тарауда бірінші, екінші, үшінші және нөлінші ретті қайтымсыз реакциялардың кинетикасын қарастырамыз.

Нөлінші ретті реакциялар. Әрекеттесетін заттардың концентрациялары өзгергенде жылдамдығы өзгермейтін реакциялар да кездеседі, себебі кей жағдайларда реакция жылдамдығы басқа факторлармен, мысалы, фотохимиялық реакцияларда жарықтың жұтылған мөлшерімен немесе катализдік реакцияларда катализатордың мөлшерімен байланысты болуы мүмкін.

Катализдік реакциялар катализатор бойынша бірінші ретті және әрекеттесетін зат бойынша нөлінші ретті бола алады. Нөлінші ретті реакциялар сирек кездеседі, олар көбінесе фазалардың бөліну шекарасында жүретін гетерогенді реакциялар.

Егер реакция *нөлінші ретпен* жүретін болса, онда реакция жылдамдығы:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^0 = k,$$

мұндағы *с* – әрекеттесетін заттың концентрациясы, t – уақыт, dc/dt – заттың концентрациясының өзгеру жылдамдығы, k – жылдамдық константасы.

Өрнекті басқаша жазсақ:

$$dc = - k\, dt$$

және теңдеудің екі жағынан анықталмаған интеграл алғанда:

$$\int dc = - \int k\, dt$$

Сонда $$c= -kt +B , \qquad (5.14)$$

мұндағы В – интегралдау тұрақтысы.

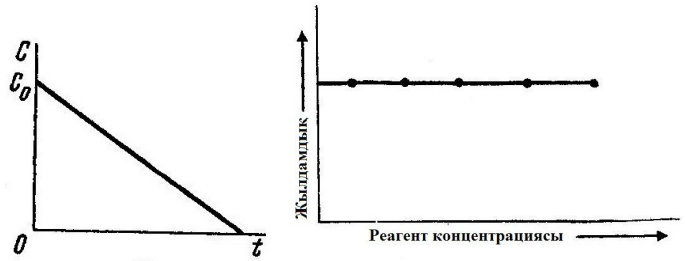
Бастапқы моментте уақыт t = 0, концентрация $c=c_0$. Бұл мәндерді (5.14)-теңдеуге қойғанда, аламыз: $B=c_0$, яғни интегралдау тұрақтысы заттың бастапқы концентрациясына тең.

Енді (5.14)-теңдеудегі интегралдау тұрақтысының орнына мәнін қойғанда:

$$c = c_0 - k\,t \qquad (5.15)$$

Демек, нөлінші ретті реакцияларда концентрация уақыт бойынша сызықты өзгереді (5.6-сурет) және жылдамдық константасы төмендегі формула бойынша есептеледі:

$$k = \frac{1}{t}(c_0 - c) \qquad (5.16)$$



а) ә)

5.6-сурет. Нөлінші ретті реакцияларда *а) – концентрацияның уақыт бойынша өзгерісі; ә) – жылдамдықтың концентрацияға тәуелділігі*

Кейбір нөлінші ретті реакциялар реагенттің концентрациясы тұрақты ұсталынып тұратын жағдайда, мысалы ерімеген артық затымен жанасып тұратын қаныққан ерітіндіде, орын алады. Бұл жағдайда әрекеттесуші заттың концентрациясы тұрақты, бірақ реакция өнімінің концентрациясы *x* төмендегі өрнекке сәйкес артады:

$$\frac{dx}{dt} = k, \quad \text{интегралдасақ,} \quad x = kt + B$$

Осылайша есептелген жылдамдық константасының мәніне жарық энергиясының интенсивтілігіне (қарқындылығына), немесе катализатор мөлшеріне сәйкес константалар кіруі мүмкін.

Бірінші ретті реакциялардың жылдамдығы:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \ , \qquad (5.17)$$

мұндағы *c* – концентрация, t – уақыт, dc/dt – заттың концентрациясының өзгеру жылдамдығы, k – жылдамдық константасы.

Бірінші ретті реакцияның жылдамдық константасының өлшем бірлігі жоғарыда келтірілген кинетикалық теңдеуден табылады: t^{-1} – секундтың немесе уақыттың басқа өлшемдерінің кері шамасымен берілуі мүмкін. Айнымалы шамаларды теңдеудің екі жағына бөліп жазып, теңдеуді интегралдағаннан кейін аламыз:

$$\int \frac{dc}{c} = -k \int dt \tag{5.18}$$

$$\ln c = -kt + B \tag{5.19}$$

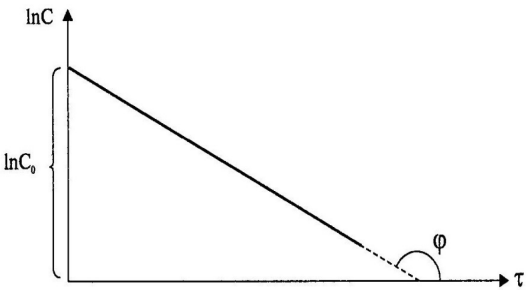
$$\lg c = -\frac{kt}{2{,}303} + B\ , \tag{5.20}$$

мұндағы B – интегралдау тұрақтысы. Оның бастапқы жағдайын ескеріп (t=0 болғанда реагенттің концентрациясы $c=c_0$), B-ның мәнін табуға болады: $B=\ln c_0$.

B-ның мәнін орнына қойғанда аламыз:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \tag{5.21}$$

Демек, бірінші ретті реакция үшін концентрацияның логарифмінің уақытқа тәуелділігі түзу сызықты болады (5.7-сурет).



5.7-сурет. Бірінші ретті реакцияларда концентрация логарифмінің уақыт бойынша өзгерісі

Түзудің ордината өсін қиып өтетін кесіндісі $\ln c_0$ мәнін, ал түзу сызықтың түсу бұрышының тангенсі $tg\varphi=-k$, яғни жылдамдық константасының мәнін береді.

(5.18)-теңдеуді t_1 уақытындағы c_1-ден t_2 уақытындағы c_2-ге дейін интегралдағанда, аламыз:

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = -k \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$-\ln c_2 - (-\ln c_1) = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{2{,}303}{(t_2 - t_1)} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Соңғы теңдеуге мынадай дербес түр беруге болады:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_0}{C} \ , \qquad (5.22)$$

мұндағы c_0 – реакция басталардағы, яғни t =0 кезіндегі концентрация, c – t уақыттағы концентрация.

Теңдеуді тағы басқаша бір түрде жазуға болады, 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. *c*-ның орнына оның t уақытындағы мәні (c_0-x) қойсақ:

$$k = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{c_0}{c_0 - x} \qquad (5.23)$$

Бұл теңдеуден бірінші ретті реакция үшін жылдамдық константасының өлшем бірлігі – $\mathbf{t^{-1}}$**, мысалы** $\mathbf{c^{-1}}$**,** $\mathbf{мин^{-1}}$ т.с.с. екенін көреміз.

Соңғы үш теңдеуден көретініміз, бірінші ретті реакцияның жылдамдық константасын анықтау үшін уақыттың екі мәніндегі концентрациялардың қатынасын білу қажет. Бұл теңдеулердегі *c* концентрацияны оған пропорционал шамалармен алмастыруға болады.

Мысалы, күрделі эфирдің қышқыл қатысуында гидролизі жүрсін дейік, оның әртүрлі уақыт мезгіліндегі концентрация өзгерісін қоспадағы қышқылдың жалпы мөлшерін сілті NaOH ерітіндісімен титрлеу арқылы табады. Сонда әр t- уақыттағы V_∞-V (мұндағы V – реакцияның t – уақытында титрлеуге кеткен сілтінің көлемі, ал V_∞ – реакция аяқталғанда титрлеуге кеткен сілтінің көлемі) әлі гидролизденбеген эфирдің концентрациясына пропорционал. Сондықтан бірінші ретті константаны мына формула бойынша есептеуге болады:

$$k = \frac{2{,}3}{t_2 - t_1} \lg \frac{V_\infty - V_1}{V_\infty - V_2} \qquad (5.24)$$

Жылдамдық константасының теңдеуін (5.21) экспоненциалдық түрде де көрсетуге болады:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \qquad (5.25)$$

Химиялық реакцияларды сипаттау үшін жылдамдық 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, (5.25)–теңдеуден бірінші ретті реакция үшін жартылай ыдырау периодының өрнегін алуға болады:

$$\frac{c}{c_0} = e^{-k\tau},$$

осыдан $e^{-k\tau} = ½$ немесе,

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \qquad (5.26)$$

ln2 = 0,693 мәнін қойсақ:

$$k = \frac{0{,}693}{\tau} \qquad (5.27)$$

Бұл теңдеуден жартылай ыдырау периоды бірінші ретті реакция үшін алғашқы заттың мөлшеріне тәуелсіз, тек жылдамдық константасына кері пропорционалды болатынын көруге болады.

Радиоактивтілік ыдырау процестері өте үлкен дәлдікпен 1-ретті реакциялардың теңдеулеріне бағынады, яғни радиоактивтілік ыдырау белгілі жылдамдықпен жүреді және ыдыраған заттың мөлшері бойынша процестің жүрген уақытын анықтауға болады.

Мысалы, уранның (U_{238} изотопы) ыдырау процесінде 1 атом уран ыдырағанда 8 гелий Не атомы түзіледі. Уранның жартылай ыдырау периоды τ =4,5 млрд. жыл. Уран рудаларындағы гелийдің мөлшерін анықтау арқылы ыдыраған уранның мөлшерін білуге болады, осыдан руданың жасы анықталады.

τ= ln2/k болғандықтан, $k = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{C_0}{C}$ теңдеуден руданың жасы *t* (уақыт):

$$t = \frac{1}{k}\, ln(\frac{C_0}{C_t}) = \frac{\tau}{ln2}\, ln(\frac{C_0}{C_t}),$$

мұндағы C_0 – уранның бастапқы мөлшері, C_t – уранның *t* уақытындағы мөлшері.

Екінші ретті реакциялар

Егер реакция жылдамдығы әрекеттесетін екі заттың әрқайсысының концентрациясына немесе реагенттердің біреуінің концентрациясының квадратына пропорционал болса, онда реакция – екінші ретті. Мысалы, егер реакцияның стехиометриялық теңдеуі

A+B=C

және егер *a* және *b* – әрекеттесуші А және В заттарының бастапқы мольдік концентрациясы, *x* – t уақыт ішінде реакцияға түскен 1 литрдегі моль саны десек, реакция жылдамдығы *a=b* жағдайында әрекеттесетін заттардың концентрациясымен мынадай байланыста болады:

$$-\frac{dc}{dt} - = k \cdot c_1 \cdot c_2 \,, \qquad (5.28)$$

c_1=c_2 жағдайда айнымалы шамаларды бөліп, (5.28)-теңдеуді интегралдасақ:

$$\frac{dc}{c^2} = -kdt,$$

$$\int \frac{dc}{c^2} = -\int kdt,$$

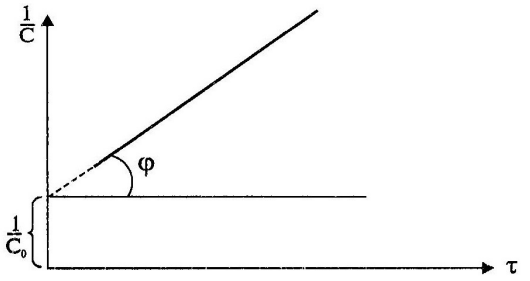
$$\frac{1}{c} = kt + B \qquad (5.29)$$

t=0, c=c_0 және $B = \frac{1}{c_0}$, осыдан

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \qquad (5.30)$$

(5.30) – формуладан, әрекеттесетін заттардың концентрациялары тең болатын екінші ретті реакциялар үшін концентрацияның кері шамасының уақытқа түзу сызықты тәуелділігі байқалады (5.8-сурет).

Түзудің ордината өсін қиып өтетін кесіндісі $\frac{1}{c_0}$, түзудің абсцисса өсіне көлбеу бұрышының тангенсі (5.30)-теңдеуінің бұрыштық коэффициентіне, яғни екінші ретті реакцияның жылдамдық константасына тең: tgφ=*k*.



5.8-сурет. Екінші ретті реакцияларда (реагенттердің бастапқы концентрациялары тең жағдайда) концентрацияның уақыт бойынша өзгерісі

Жылдамдық константасы төмендегі формула бойынша есептеледі:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) \tag{5.31}$$

Концентрация С-нің орнына оның t уақытындағы мәнін (c_0-x) қойсақ:

$$k = \frac{x}{tc_0\left(c_0 - x\right)} \tag{5.32}$$

Бұл (5.32)- теңдеу 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі, мұндағы $x = \left(c_0 - c_t\right)$.

(5.31) – теңдеуден жартылай ыдырау периодын есептейік. Алғашқы заттың жартысы реакцияға түссе, яғни $c = c_0/2$ және $t = \tau$ болғанда:

$$k = \frac{1}{\tau \cdot c_0} \tag{5.33}$$

(5.33)-формуладан екінші ретті реакциялардың жартылай ыдырау периоды алғашқы заттың мөлшеріне кері пропорционал екенін көреміз.

Әрекеттесетін заттардың концентрациялары тең болмаса, онда реакция жылдамдығы мына теңдеумен беріледі:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)(b - x) \tag{5.34}$$

(5.34)-теңдеуді интегралдап және интегралдау тұрақтысын анықтағаннан кейін мынадай өрнек алынады:

$$kt = \frac{1}{a-b}\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right]$$

$$k = \frac{2{,}303}{t(a-b)}\lg\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] \tag{5.35}$$

Екінші ретті реакцияның жылдамдық константасының (k) өлшем бірлігі:

уақыт $^{-1}$· концентрация $^{-1}$, мысалы, **л · моль$^{-1}$ ·с$^{-1}$**.

Екінші ретті реакцияның мысалына күрделі эфирдің сілтілік ортада сабындануын келтіруге болады:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Үшінші ретті реакциялар

Үшінші ретті реакциялар өте сирек кездеседі.

Әрекеттесетін заттардың (A,B,C) әрқайсысы бойынша бірінші ретті болатын реакцияның стехиомериялық теңдеуі

$$A + B + C = \text{өнімдер}$$

және реагенттердің концентрациялары өзара тең болса, онда:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^3 \tag{5.36}$$

$$\frac{dc}{c^3} = -kdt,$$

$\int \frac{dc}{c^3} = -\int \text{kdt}$ интегралдағаннан кейін,

$$\frac{1}{2c^2} = kt + B \tag{5.37}$$

t=0, c=c_0 жағдайда:

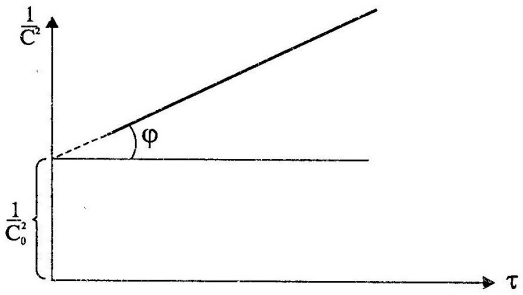
$$B = \frac{1}{2c_0^2}$$

B-ның осы мәнін (5.37)-теңдеуге қойғанда:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt \tag{5.38}$$

Демек, әрекеттесетін заттардың концентрациялары тең болатын үшінші ретті реакциялар үшін концентрация квадратының

кері шамасы уақытқа түзу сызықты тәуелді болатынын көреміз (5.9-сурет).



5.9-сурет. Үшінші ретті реакцияларда концентрацияның уақыт бойынша өзгерісі

Үшінші ретті реакциялардың жылдамдық константасы (5.38)- теңдеуден шығатын мына формула бойынша есептеледі:

$$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right) \qquad (5.39)$$

Үшінші ретті реакциялардың жылдамдық константасының өлшем бірлігі:

уақыт$^{-1}$· концентрация$^{-2}$, мысалы, **л^2 · моль$^{-2}$ ·с$^{-1}$**.

Түзудің ордината өсін қиып өтетін кесіндісі (5.38) –теңдеуінің бос мүшесіне, яғни $\frac{1}{C_0^2}$, түзудің абсцисса өсіне көлбеу бұрышының тангенсі бұрыштық коэффициентіне 2kt тең:

$$\text{tg}\varphi = 2kt, \quad k = \text{tg}\varphi/2t \qquad (5.40)$$

Реагенттердің бастапқы концентрациялары тең болғанда үшінші ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды $\tau = 3/2\ kC_0^2$ болатынын көруге болады. Егер $t = \tau$ болса, онда $x = C_0/2$, $C = C_0 - x$, сонда (5.39)–теңдеуден:

$$\tau = \frac{1}{2k}\left(\frac{4}{c_0{}^2} - \frac{1}{c_0^2}\right),$$

осы теңдеуден $\tau = 3/2\ kC_0{}^2$ (5.41)

Реагенттердің концентрациялары өзара тең болмаған жағдайларда немесе стехиометриялық теңдеулер мына түрде болса:

2A+ B= өнімдер немесе A+2B= өнімдер,

онда басқа интегралдық теңдеулер алынады. Мысалы, азот (II) оксидінің азот (IV) оксидіне дейін тотығуы

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

үшінші ретті реакция, себебі оның кинетикалық теңдеуі мына түрде болатыны анықталған:

$$\frac{dc_{NO_2}}{dT} = kc_{NO_2}^2\, C_{O_2}$$

1-мысал:

Азот (V) оксидінің (N_2O_5) ыдырауы бірінші ретті реакцияға жатады:

$$2N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$$

Реакцияның жылдамдық константасы 0,002 мин$^{-1}$. 2 сағатта Азот (V) оксидінің қанша проценті ыдырайтынын анықтау керек.

Шешуі: (5.22)-теңдеуден $\left(k = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{C_0}{C}\right)$ көрініп тұрғандай, бірінші ретті реакцияның жылдамдық константасы концентрацияны белгілеу әдістеріне тәуелді емес. Сондықтан концентрацияны C_0= 100 деп аламыз, сонда C=100-x, мұндағы x- t=120 минутта қанша процент ыдырайтынын көрсететін іздеп отырған шама. Жоғарыдағы теңдеуге мәндерін қойып, аламыз:

$$0{,}002=(2{,}303/120)\ \lg 100/(100\text{-}x),$$

осыдан x= 21,35%

Жауабы: 2 сағатта 21,35% ыдырайды.

2-мысал:

Берілген екінші ретті реакцияның жылдамдық константасы 5,4 л/моль·с.

$$\underset{a}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{b}{NaOH} \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

1) Реагенттердің бастапқы концентрациялары $a=b$=0,02 моль/л болғанда 10 мин. ішінде қанша эфир a реакцияға түседі?

2) Осындай уақыт ішінде эфирдің 98% реакцияға түсу үшін эфирдің бастапқы концентрациясы қандай болу керек?

Шешуі:

1) (12.30) теңдеуге сәйкес $k = \frac{x}{ta(a-x)}$, осыдан x-ті табамыз:

$$x = \frac{a^2kt}{1+akt} = \frac{0{,}0004 \cdot 5{,}4 \cdot 600}{1 + 5{,}4 \cdot 0{,}02 \cdot 600} = \frac{600 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 5{,}4}{1 + 5{,}4 \cdot 0{,}02 \cdot 600} =$$

$$= \frac{1{,}296}{1 + 64{,}8} = 0{,}0197 \text{ моль/л}$$

0,0197·100/0,02 = 98,48%

2) Эфирдің бастапқы концентрациясы a-ға тең болсын. Онда x = 0,98 a және $a - x$ = 0,02 a.

$$k = \frac{0{,}98a}{at \cdot 0{,}02\text{a}} = \frac{0{,}98}{0{,}02at}; \quad a = \frac{0{,}98}{5{,}4 \cdot 0{,}02 \cdot 600} = 0{,}015 \text{ моль/л}$$

Жауабы: 1) 0,0197 моль/л немесе 98,48%; 2) 0,015 моль/л.

5.5. Химиялық реакциялардың ретін анықтау әдістері

Химиялық реакция жылдамдығының дифференциалдық теңдеуінің түрі бастапқы заттар мен өнімдердің концентрацияларының уақытқа тәуелділігі бойынша тәжірибе жүзінде анықталады. Концентрацияны химиялық немесе физика-химиялық анализ әдістерімен анықтайды. Реакция ретін анықтау

үшін әртүрлі әдістер қолданылады. Химиялық реакция жылдамдығының дифференциалдық теңдеуінің түрін анықтау үшін реакцияның жалпы ретімен қатар, реакцияға қатысатын әр компонент бойынша реакция ретін міндетті түрде табады.

Реакция ретін анықтау үшін төмендегідей әртүрлі әдістер қолданылады.

1. *Орнына қою әдісі*

Бұл әдісте эксперименталдық мәліметтерді (әр t уақыттағы концентрацияны C) нөлінші, бірінші, екінші, үшінші ретті реакциялардың кинетикалық теңдеулеріне қойып, тұрақты температурада жылдамдық константасын есептейді. Есептелген жылдамдық константасының мәні тұрақты болып қалатын болса, реакция реті сол қолданған кинетикалық теңдеуге сәйкес болады.

Теңдеулердің ешқайсысы жылдамдық константасының мәні тұрақты болатын нәтиже бермесе, ондай реакцияның механизмі күрделі болғаны.

2. *Графиктік әдіс*

Концентрацияның әртүрлі функциясының уақытқа тәуелділігінің графигін тұрғызып, қайсысында тәуелділік түзу сызықты болатынын анықтайды. Жоғарыда, 5.4 - параграфта көрсетілгендей, 1- ретті реакция lnc – t, 2-ретті реакция 1/c –t, 3- ретті реакция үшін $1/c^2$ – t тәуелділігі түзу сызықты болады (5.6-5.9-суреттер).

3. *Жартылай ыдырау периодын анықтау*

Бастапқы заттардың концентрациясының немесе мөлшерінің тең жартысы 2 есе азаятын уақытты жартылай ыдырау периоды τ деп атайды. Алдында қарастырған (5.26) , (5.33) және (5.41)-теңдеулерден:

$1-$ ретті реакция үшін: $\tau = \frac{ln2}{k}$

$2-$ ретті реакция үшін: $\tau = \frac{1}{kc_0}$,

$3-$ ретті реакция үшін: $\tau = \frac{3}{2kc_0^2}$

c_0 – заттың бастапқы концентрациясы.

Жалпы түрде, n – ретті барлық реакциялар үшін:

$$\tau=(2^{n-1}-1)/(n-1)k\,c_0^{n-1}$$

Реакцияны бастапқы концентрацияның екі мәнінде ($C_{0,1}$ және $C_{0,2}$) жүргізіп, τ_1 және τ_2 мәндері үшін екі теңдеу құрамыз:

$$\tau_1=(2^{n-1}-1)/(n-1)kC_{0,1}^{n-1} \qquad \tau_2=(2^{n-1}-1)/(n-1)kC_{0,2}^{n-1}$$

Бірінші теңдеуді екіншіге бөлсек:

$$\tau_1 / \tau_2 = (C_{0,2} / C_{0,1})^{n-1} \qquad (5.42)$$

(5.42)- теңдеуді логарифмдегеннен кейін реакцияның ретін (*n*) анықтайтын өрнек алынады:

$$n = \frac{\lg(\tau_1 / \tau_2)}{\lg(C_{0,2} / C_{0,1_1})} + 1 \qquad (5.43)$$

(5.43)-теңдеуге тәжірибелік мәліметтерді қойып, реакция ретін есептейді.

4. *Вант- Гофф әдісі*

Оствадьтың оқшаулау әдісі бойынша, ретін анықтайтын реагенттен басқа компоненттердің концентрацияларын өте үлкен шамада алады, себебі реакция барысында олардың концентрациясы іс жүзінде өзгермейді, тұрақты деп саналады. Сондықтан, реакцияның шынайы жылдамдығын мына түрде бейнелеуге болады:

$-\frac{dC}{dt} = kC^{n}$, мұндағы *k* – реакция жылдамдығының эффективті константасы, С – ретін анықтайтын реагенттің концентрациясы, *n* – реакцияның осы реагент бойынша анықталатын жеке реті.

Реагенттің екі әртүрлі белгілі C_1, C_2 концентрациялары үшін жазатын болсақ:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^n, \qquad -\frac{dC_2}{dt} = kC_2^n,$$

бірінші теңдеуді екіншіге бөліп, аламыз:

$$\frac{(dC_1/dt)}{(dC_2/dt)} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n$$

Соңғы теңдеуді логарифмдегенде:

$$\lg\left(\frac{dC_1}{dt}\right) - \lg\left(\frac{dC_2}{dt}\right) = n\left(\lg C_1 - \lg C_2\right),$$

$$n = \frac{\lg\left(\frac{dC_1}{dt}\right) - \lg\left(\frac{dC_2}{dt}\right)}{\lg C_1 - \lg C_2} \qquad (5.44)$$

(5.44) – формула екі белгілі C_1,C_2 концентрациялардағы тәжірибеден табылған жылдамдықтар бойынша қарастырылып отырған реагент үшін реакцияның ретін *n* анықтауға мүмкіндік береді.

Практикада шынайы жылдамдықтың орнына орташа жылдамдық мәндерін қойып, *n* мәнін (5.45)-теңдеумен анықтайды:

$$n = \frac{\lg\left(\frac{\Delta C_1}{\Delta t}\right) - \lg\left(\frac{\Delta C_2}{\Delta t}\right)}{\lg C_1 - \lg C_2}, \qquad (5.45)$$

мұндағы ΔC_1, ΔC_2 – Δt уақыттағы C_1, C_2 орташа концентрациялардың өзгерісі.

Жоғарыда көрсетілген әдіспен барлық реагенттердің жеке реттерін тапқаннан кейін, табылған жеке реттердің қосындысы арқылы қарастырып отырған реакцияның жалпы ретін анықтайды.

5. *Вант-Гофф әдісінің графиктік түрі*

Берілген реагент бойынша реакция жылдамдығын бейнелейік:

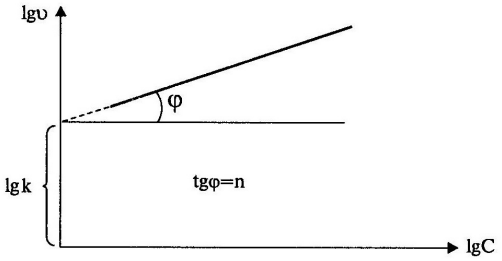
$$-\frac{dC}{dt} = kC^n, \text{ немесе } \upsilon = kC^n,$$

мұндағы *k* – реакция жылдамдығының эффективті константасы, C – ретін анықтайтын реагенттің концентрациясы, *n* – осы

реагент бойынша анықталатын реакцияның жеке реті. Логарифм – дегеннен кейін, аламыз:

$$\lg\upsilon = \lg k + n\lg C,$$

бұл сызықтық теңдеудің графигі 5.10-суретте көрсетілген.



5.10-сурет. Реакция жылдамдығының реагент концентрациясына логарифмдік тәуелділігі

Эксперименталдық мәліметтер негізінде график тұрғызып (5.10-сурет), түзудің абсцисса өсіне көлбеу бұрышының тангенсі арқылы реакцияның берілген реагент бойынша ретін *n* және ордината өсіндегі кесінді арқылы реакцияның жылдамдық константасын *k* анықтайды.

5.6. Күрделі реакциялар

Бірнеше қарапайым реакциялардан тұратын реакцияны *күрделі реакция* деп атайды. Күрделі реакцияның кейбір түрлерін қарастырайық.

Параллель реакциялар. Егер реакцияға түсетін алғашқы зат бір, екі және одан да көп бағытта әрекеттесетін болса, онда мұндай реакцияны *параллель реакция* немесе *қатар жүретін реакциялар* деп атайды.

Мұндай реакциялардың мысалы ретінде бертолет тұзының ыдырау реакциясын келтіруге болады:

$$KClO_3 \begin{cases} \rightarrow KClO_4 + KCl \\ \rightarrow KCl + O_2 \end{cases}$$

Ең қарапайым бірінші ретті қайтымсыз екі параллель реакцияны қарастырайық:

$$1)\ A \xrightarrow{k_1} B \qquad 2) A \xrightarrow{k_2} C$$

1- реакцияның жылдамдығы $$\frac{dx_1}{dt} = k_1(C_0 - x) \qquad (5.46)$$

2 – реакцияның жылдамдығы $$\frac{dx_2}{dt} = k_2(C_0 - x), \qquad (5.47)$$

мұндағы k_1, k_2 – 1-ші және 2-ші реакцияның жылдамдық константасы, x_1 және x_2 – В және С затының t уақыттағы моль сандары.

$x = x_1 + x_2$, x – А затының t уақыттағы реакцияға түскен моль саны.

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \qquad (5.48)$$

Енді (5.46) және (5.47) – теңдеулерді (5.48) – теңдеуге қойғаннан кейін:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) + k_2(C_0 - x) = (k_1 + k_2)(C_0 - x) \qquad (5.49)$$

Бұл (5.49)- теңдеуді интегралдағаннан кейін аламыз:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C_0 - x} \qquad (5.50)$$

Алынған (5.50) – теңдеу 1- ретті екі параллель реакцияның кинетикалық теңдеуі.

Тізбектелген реакциялар

Бірінен кейін бірі тізбектеліп жүретін, бірнеше сатыдан тұратын реакцияларды *тізбектелген реакциялар* деп атайды. Мысалы,

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

мұндағы В–С затын алу реакциясындағы аралық өнім; k_1 және k_2 – реакцияның екі сатысының жылдамдық константалары.

Бұл екі сатыдан тұратын тізбектелген реакцияның схемасы бойынша әр сатыда жүретін реакция–мономолекулалық. Жалпы жағдайда тізбектелген реакцияларда сатыларының саны екіден көп болуы және сатыларының әрқайсысы мономолекулалық емес, одан да күрделі болуы мүмкін.

Тізбектелген реакциялар практикада жиі кездеседі. Олардың қарапайым мысалы ретінде дикарбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің гидролизін, атап айтқанда диэтилоксалаттың (қымыздық қышқылының диэтил эфирінің) екі сатыда сілтімен сабынданuын келтіруге болады:

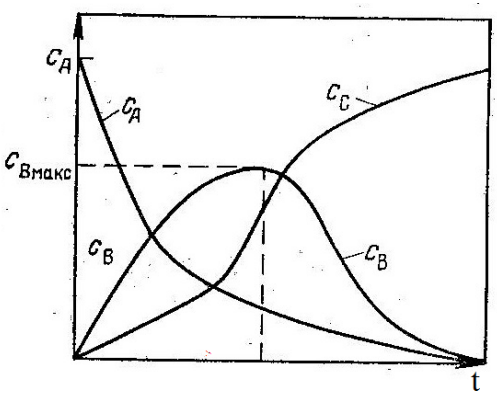
1) $H_5C_2OOC\text{-}COOC_2H_5+NaOH \rightarrow H_5C_2OOC\text{-}COONa+C_2H_5OH$

2) $H_5C_2OOC\text{-}COONa + NaOH \rightarrow NaOOC\text{-}COONa + C_2H_5OH$

Тізбектелген реакциялардың кинетикасы күрделі болатындықтан, оны толық қарастырмай, айта кететін жәйт: егер сатыларының біреуінің жылдамдығы басқаларына қарағанда баяу болса, онда реакцияның жалпы жылдамдығы сол баяу жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады.

5.11-суретте қарапайым тізбектелген реакция үшін “Раковский графигінде” А, В және С заттарының концентрацияларының уақытқа тәуелділігі бейнеленген. C_A – қисығы бастапқы А заты концентрациясының азаюын, C_C – қисығы С заты концентрациясының артуын, ал C_B – қисығы аралық В заты концентрациясының өзгерісін көрсетеді.

Реакция басталған кезде А затының концентрациясы жоғары уақытта бірінші реакцияның жылдамдығы үлкен, сондықтан В затының концентрациясы тез өседі. Уақыт өткен сайын А затының шығындануы себебінен В затының түзілу жылдамдығы кемиді. Нәтижесінде, белгілі бір уақыттан кейін В затының С затын түзуге кететін шығыны оның А затынан түзілетін мөлшерімен толық теңеспейді де, системада В затының концентрациясы азая бастайды. Сондықтан C_B – қисығында максимум пайда болады.



5.11-сурет. Тізбектелген реакциядағы заттардың концентрациясының уақытқа тәуелділігі

Аралық В затының концентрациясы (C_B) жылдамдық константаларының абсолюттік мәніне тәуелді емес, олардың қатынасына тәуелді болатыны тәжірибеде дәлелденген:

$$C_{B,макс.} = C_{0,A} \cdot \alpha^{1/(1-\alpha)} \qquad (5.51)$$

мұндағы α – тізбектеліп жүретін реакциялардың жылдамдық константаларының қатынасын береді:

$$k_1 / k_2 = \alpha \qquad (5.52)$$

Егер $k_1 < k_2$ болса, индукциялық период орын алады, яғни реакция басталған уақыттан бастап реакция жүру барысында ең соңғы өнім *С* жоқ деп айтуға болатын уақыт.

Егер $k_1 << k_2$ болса, реакция жалпы бірінші ретті реакция сияқты жүреді.

Қайтымды (екі жақты) реакциялар

Тура және кері бағытта жүруге қабілетті реакцияларды *қайтымды реакциялар* деп атайды.

Бұл процесс жүруінің термодинамикалық қайтымдылық түсінігінен, әрине өзгеше. Газ фазада жүретін бірінші ретті қайтымды реакцияның мономолекулалық типін қарастырайық:

$$A \leftrightarrow B$$

Мұндай реакцияларға көмірсутектердің изомерленуін, мысалы, н – бутанның изобутанға айналуын келтіруге болады.

υ_1 , υ_2 және k_1 , k_2 - тура (солдан оңға) және кері (оңнан солға) жүретін реакциялардың жылдамдықтары мен жылдамдық константалары деп белгілейік. Массалардың әрекеттесу заңына сәйкес:

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$v_2 = \frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B$$

А затының В затына айналу процесінің жалпы жылдамдығы (v) тура және кері бағыттардағы реакциялардың жылдамдықтарының айырымына тең:

$$\upsilon = \upsilon_1 - \upsilon_2 ; \qquad \upsilon = k_1 C_A - k_2 C_B \qquad (5.53)$$

Тепе-теңдік орнағанда, тура және кері реакциялардың жылдамдықтары теңесетіндіктен, жалпы жылдамдық нөлге тең:

$$k_1[A] = k_2[B]$$

немесе $$k_1 / k_2 = [B]/[A] = K, \qquad (5.54)$$

мұндағы [А] және [В] – тепе-теңдік орнағандағы концентрациялар, К – тепе-теңдік константасы.

А, В заттарының бастапқы концентрацияларын *a, b* деп, *t* уақытта А затының В затына айналған мөлшерін *x* деп белгілейік. Сонда:

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x),$$

мұндағы $\upsilon_1 = k_1 C_A = k_1(a-x)$ – тура жүретін реакцияның жылдамдығы,

$\upsilon_2 = k_2 C_B = k_2(b+x)$ – кері жүретін реакцияның жылдамдығы.

(5.53)-теңдеуге υ_1 және υ_2 орнына теңдеулерін қойғаннан кейін аламыз:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = (k_1+k_2)(\frac{k_1a - k_2b}{k_1+k_2} - x) \qquad (5.55)$$

$$\frac{k_1a - k_2b}{k_1+k_2} = \text{D деп белгілесек,} \qquad (5.56)$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1+k_2)(D-x); \qquad \frac{dx}{D-x} = (k_1+k_2)dt$$

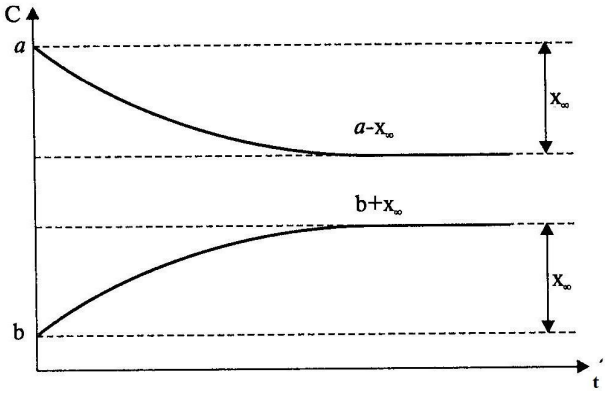
Соңғы теңдеуді интегралдағаннан кейін аламыз:

$$k_1 + k_2 = (1/t)\ln(D/D - x) \qquad (5.57)$$

Егер x_∞ – тепе-теңдік орнаған кездегі реакцияға түскен А затының мөлшері болса:

$$[A] = a - x_\infty ; \quad [B] = b + x_\infty$$

Қарастырылған жағдай үшін кинетикалық тәуелділіктер 5.12- суретте көрсетілген.



5.12-сурет. А↔В қайтымды реакциясы үшін концентрацияның уақытқа тәуелділігі: *a, b – A , B заттарының бастапқы концентрациялары; x_∞ – A, B заттарының реакция басталған уақыттан тепе-теңдік орнағанға дейінгі концентрацияларының өзгерісі*

(5.54)-теңдеу бойынша тепе-теңдік константасы K тең болады:

$$K = k_1 / k_2 = [B]/ [A] = (b + x_\infty)/(a - x_\infty) \qquad (5.58)$$

Ал (5.57) – теңдеудегі $D = x_\infty$ болатынын (5.56) – теңдеудің алымын да, бөлімін де k_2-ге бөліп, түрлендіру арқылы көрсетуге болады:

$$D = (k_1 a - k_2 b) /(k_1 + k_2) = x_\infty$$

Нәтижесінде, екі белгісізі бар (5.58) және (5.59)- екі теңдеу аламыз. Осы теңдеулер системасын шешу арқылы k_1, k_2 жылдамдық константаларын табуға болады.

$$k_1 + k_2 = (1/t) \ln (x_\infty/ x_\infty - x) \qquad (5.59)$$

Тізбекті реакциялар

Химиялық активті бөлшектердің (бос атомдар, радикалдар т.б.) қатысуымен жүретін және қайталанатын сатыларының саны өте көп реакцияларды *тізбекті реакциялар* деп атайды.

Тізбекті реакцияларды зерттеудің – жану, мұнайды крекингілеу, пластмасса өндіру т.б. процестер үшін маңызы өте зор.

Коваленттік байланыс гомолиттік үзілгенде байланысқан атомдардың әрқайсысында бірсыңар электроннан қалады; түзілген мұндай бөлшектерді **бос радикалда**р деп атайды:

$$\mathbf{A : B \rightarrow A\cdot + B\cdot}$$

Зат энергия жұтқанда (жылу немесе жарық әсерінен) байланыс үзіліп, бос радикалдар түзіледі. Жарық жұту нәтижесінде жүретін реакциялар *фотохимиялық* деп аталады. Мысалы, хлор мен сутек газдары қараңғыда 200^0C -дан жоғары температурада ғана әрекеттесіп, хлорсутек түзеді. Жарық көзінде бұл реакция бөлме температурасында жоғары жылдамдықпен жүреді:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Бұл процесті үш сатыдан тұрады деп қарастыруға болады. Бірінші сатысында хлор молекуласы жарық жұту нәтижесінде атомдарға диссоциацияланады:

1) *Тізбектің тууы* немесе *инициирлену* сатысы:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\cdot$$

2) *Тізбектің дамуы* (өсуі):

Радикалдар қатысуымен реакция өнімдері түзілетін реакциялардың жиынтығын тізбектің *даму сатысы* деп атайды:

$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$$

$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$$

Бұл екі саты қайталана береді, яғни хлордың бір молекуласының бір квант жарықты жұтуы тізбекті реакцияны жалғастырып, хлорсутектің мыңдаған молекуласын түзуге әкеледі. Бірақ, тізбек шексіз жүре бермейді, бос радикалдардың рекомбинациясы (жұптасуы) салдарынан тізбек үзіледі.

3) *Тізбектің үзілуі* (бос радикалдардың жойылуын тудыратын саты):

$$H\cdot + Cl\cdot \rightarrow HCl \qquad Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$$

Эксперименталдық мәліметтер негізінде табылған реакция жылдамдығының өрнегі:

$$\upsilon = kC_{H_2} \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \tag{5.53}$$

Реакция ретінің бөлшек санға тең 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. Массалар әрекеттесу заңын нақты мысалмен келтіріңдер.
4. Температуралық коэффициент нені көрсетеді?
5. Активтену энергиясы түсінігін беріп, оны анықтау әдістерін көрсетіңдер.
6. Күрделі реакциялардың түрлері, олардың ерекшеліктері неде?
7. Тізбекті реакциялардың ерекшеліктері қандай? Мысалға метанды хлорлау реакциясын келтіріңдер.

8. 1-, 2- және 3 – ретті реакциялардың жылдамдық константаларының өлшем бірліктері бірдей ме? Олардың өлшем бірліктерін қорытындылап шығарып, салыстырыңдар.

5.7. Катализ

Негізгі түсініктер

Катализдік реакциялардың ашылуы және олардың қолданылуы ғылым мен техниканың және қазіргі кездегі технологияның дамуында зор рөл атқарды.

Катализ деген құбылыс – катализатор деп аталатын заттардың әсерімен реакция жылдамдығының өзгеруі. Катализаторлар– химиялық процестің жеке сатыларында реакцияға қатысатын молекулалармен әрекеттесіп, реакцияның жылдамдығын шұғыл өзгертетін, реакция соңында өздері өзгеріссіз қалатын заттар. Химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын катализаторлар практикалық және теориялық тұрғыдан өте маңызды. Кейде оларды *оң катализаторлар* деп атайды. Химиялық реакцияның жылдамдығын төмендететін катализаторларды *теріс катализаторлар* дейді. Барлық катализдік процестерді олардың ерекшеліктерін ескере отырып үш топқа бөлуге болады.

Гомогенді катализ. Катализатор әрекеттесуші заттармен біртекті газ немесе сұйық қоспада, яғни бір фазада болады. Ерітінділерде өтетін көптеген реакциялар гомогенді катализдік реакциялар болып табылады. Оларға, мысалы, қышқылдық-негіздік катализ, комплексті қосылыстар катализі және металл иондарымен тотығу-тотықсыздану катализдік реакциялары жатады. Қышқылдық-негіздік катализ мысалына күрделі эфирдің қышқыл катализатор қатысуындағы гидролизін келтіруге болады.

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O\leftrightarrow CH_3COOH+C_2H_5OH$$

Гетерогенді катализ. Гетерогенді катализде катализдік реакциялар фазалардың бөліну бетінде жүреді: газ – қатты зат, сұйықтық – қатты зат немесе сұйықтық – газ. Катализаторлар ретінде қатты заттар – металдар, оксидтер, тұздар және т.б. қолданылады.

Ферментативтік катализ. Ферменттермен катализденетін реакцияларды гомогенді катализдік реакцияларға жатқызуға болады. Ферменттер катализаторлардың арнаулы тобын құрайды. Ферменттердің аса жоғары катализдік активтілігінің арқасында, температураның ~0-ден 50°-қа дейінгі аз аралығында тірі табиғаттағы барлық химиялық процестер жоғары жылдамдықпен жүреді. Ферменттер – биокатализаторлар, олар тірі организмде синтезделеді және табиғатта кең тараған.

Катализдік процестер ғылым мен техникада және өндірістің әртүрлі салаларында тиімді қолданылады. Мысалы, химия өнеркәсібінде гетерогенді катализдік процестерді қолдану арқылы ауадан алынатын азот пен сутектен ондаған миллион тонна аммиак, сол сияқты аммиакты тотықтыру арқылы азот қышқылы, күкірт диоксидін ауамен тотықтыру арқылы күкірт триоксиді және т.б. алынады.

Мұнай-химия өнеркәсібінде өндірілетін мұнайдың жартысынан көбі крекинг, риформинг катализдік процестері арқылы қайта өңделу нәтижесінде құнды өнімдер – жоғары сапалы мотор жанармайы, полимерлі талшықтар мен пластмассаларды синтездеу үшін қолданылатын әртүрлі бағалы мономерлер алынады.

Катализдік процестің жылдамдығын сипаттау үшін формалды кинетиканың қағидалары мен өтпелі күй әдісі қолданылады. Катализдік процестің кейбір жалпы заңдылықтарын қарастырайық.

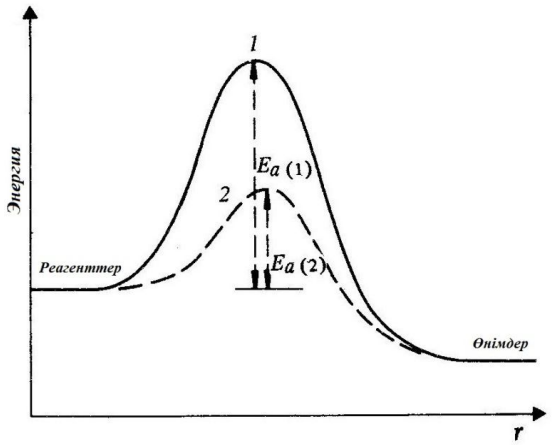
Катализдің жалпы заңдылықтары

1. Катализатор реакцияға қатысатын заттардың біреуімен немесе екеуімен химиялық әрекеттесіп, реакция өнімдері түзілуін жылдамдататын тұрақсыз аралық қосылыс (өтпелі күй) түзеді. Әрбір элементарлық химиялық актіден кейін катализатор бастапқы қалпына қайта келіп, реагенттердің келесі молекулаларымен әрекеттесе алады. Нәтижесінде, катализатор химиялық реакцияның басқа жолмен жоғары жылдамдықпен жүруіне мүмкіндік туғызады.

2. Катализатордың өте аз мөлшері химиялық реакцияның жылдамдығын бірнеше есе арттыра алады. Реакция жылдамдығының артуы активтену энергиясының катализатор әсерінен едәуір төмендеуімен түсіндіріледі (5.12-сурет).

3. Катализатор жылдамдықты өзгертеді, бірақ реакция тепе-теңдігіне әсер етпейді. Катализатор тура және кері реакциялардың жылдамдықтарына бірдей әсер етеді, нәтижесінде химиялық тепе-теңдік орнауы жылдамдайды. Бірақ катализатор реакцияның тепе-теңдік константасының шамасына, бастапқы заттардың реакция өніміне айналуына және реакция өнімінің тепе-теңдік шығымына әсер етпейді.

Шындығында, тепе-теңдік константасы (К) стандартты Гиббс энергиясының өзгерісімен ($\Delta G°$) белгілі қатынаспен $\Delta G°=-RT\ln K$ байланысады. Гиббс энергиясы – күй функциясы, оның өзгерісі системаның бастапқы және соңғы күйіне тәуелді, бірақ катализдік немесе катализдік емес жолына тәуелді емес. Сондықтан $\Delta G°$ және тепе-теңдік константасы *К* химиялық реакцияның қандай жолмен – катализатордың қатысуымен немесе қатысуынсыз жүргеніне тәуелді емес.



5.12-сурет. Катализатор қатыспаған (1) және катализатор қатысқан (2) реакциялардың $E_{a(1)}$ және $E_{a(2)}$ активтену энергиялары (r – реакция координатасы)

4. Катализдік процестердің көпшілігі тізбектелген сатылар арқылы жүреді. Процестің жалпы жылдамдығы шектеуші (лимиттеуші), яғни жылдамдығы ең төмен сатымен анықталады.

5. *Активатор* деп аталатын заттарды реакциялық системаға енгізгенде, катализдік реакциялардың жылдамдығы айтарлықтай артады. Активаторлардың әрекет ету сипаты әр түрлі болуы мүмкін. Кейбір активаторлар катализатор құрамын өзгертеді. Мысалы, комплекстік катализатор құрамындағы лигандты ауыстыру оның катализдік активтілігінің өзгеруіне әкеледі.

6. Катализаторлар уақыт өткен сайын өз активтілігін жоғалтуы мүмкін.

Гомогенді, гетерогенді және ферментативтік катализдік реакциялардағы катализдік әсердің табиғаты химиялық байланыс табиғатымен анықталады. Алайда, бұл процестердің әрқайсысы кейбір өзіне тән ерекшеліктермен сипатталады, ол ерекшеліктер көбінесе катализатордың құрылысына байланысты: гомогенді катализде–молекуланың және ионның, гетерогенді катализде–атомның, молекуланың және фазаның, ферментативтік катализде–белок молекулаларының құрылысына байланысты болады.

Тепе-теңдік константасы өзгеріссіз қалуы үшін катализатор дәл сол дәрежеде кері реакцияны да жылдамдатуы керек екендігін есте сақтау қажет, себебі химиялық тепе-теңдік реакция механизміне тәуелді болмайды. Кей кезде катализатор тепе-теңдікті ығыстырған сияқты болып көрінуі мүмкін, бірақ ол үшін әдетте катализатордың үлкен мөлшері қажет, онда катализатор тек реакцияны жылдамдатып қана қоймай, реагенттердің активтілік коэффициенттерін де өзгертеді.

Күкірт диоксидінің тотығуы кезіндегі азот тотығының катализдік әсері ***гомогенді катализдің*** мысалы болып табылады:

$$2SO_2+O_2\rightarrow 2SO_3$$

теңдеуімен өрнектелетін реакция өте баяу жүреді. Күкірт қышқылын камера әдісімен өндіргенде өнеркәсіпте қолданылған азот тотығының реакцияны жылдамдату әрекеті келесі қарапайым схемада көрсетілген:

$$2NO + O_2\rightarrow 2NO_2$$
$$\underline{2SO_2 + 2NO_2 \rightarrow 2SO_3+2NO}$$
$$2SO_2+O_2\rightarrow 2SO_3$$

Сөйтіп, катализатор (NO) оттегімен тотығып, келесі сатыда күкірт диоксидімен тотықсызданады.

Гетерогенді катализ

Реакциялар қатты беттермен жиі катализденеді. Мұндай реакциялар химиялық өндірісте үлкен көлемде жүргізіледі. Жылу бөліне жүретін реакциялар үшін мұндай реакциялар ерекше маңызды. Ле Шателье принципі бойынша, тепе-теңдік константасы бөлме температурасында өнімнің жоғары шығымын қамтамасыз етуге тиіс, бірақ мұндай жағдайда реакция практикада қолданылмайды, себебі бөлме температурасында реакцияның жылдамдығы өте төмен болады. Температура жоғарылаған сайын реакция жылдамдығы артады, бірақ жоғары температураларда тепе-теңдік қолайсыз жаққа ығысып, өнімнің шығымы азаяды. Мұндай типке өндірісте қолданылатын аммиак синтезінің реакциясын жатқызуға болады:

$$N_2+3H_2=2NH_3$$

Бұл реакцияны тепе-теңдік константасы өнімнің жеткілікті шығымын қамтамасыз ететін температурада жүргізу үшін арнайы темір катализаторлары қолданылады. Катализаторды тиімді ету үшін оған ванадий және басқа металдар қосылады. Катализатордың активтілігін жоғарылататын заттар – *промоторлар* деп, ал катализдік активтілікті төмендететін заттар – *улар* деп аталады.

6-ТАРАУ

ГЕТЕРОГЕНДІ ПРОЦЕСТЕР

Әртүрлі фазаларды құрайтын заттардың арасындағы реакцияларды гетерогенді деп атайды. Мұндай реакциялар табиғатта және техникада кең таралған. Металдар мен құймалар өндірісінде және оларды өңдеуде жүретін барлық химиялық реакциялар–гетерогенді процесс.

Металлургияда маңызды кейбір гетерогенді реакцияларды атауға болады:

– қатты оксидтердің газбен тотықсыздануы;

– сұйық фазалардың арасында заттардың таралуы (мысалы, металл- шлак);

– металлдар мен шлактардан газдардың бөлініп шығуы;

– қатты заттардың сұйықтарда еруі;

– сұйықтардың кристалдануы (мысалы, болат кесектерінің қатуы).

Гетерогенді реакциялар, әдетте системаның барлық көлемінде емес, фазалардың шекарасында (бөліну бетінде) жүреді. Сондықтан, мұндай реакцияларда тасымалдану сатылары өте маңызды. Ол сатыларға бастапқы реагенттерді реакция зонасына әкелу және реакция өнімдерін зонадан алып кету процестері жатады. Демек, гетерогенді процестерде диффузияның ең маңызды рөл атқаратыны осыдан туындайды.

6.1. Диффузия

Гетерогенді 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 концентрацияның теңесуіне әкелетін процесс жүреді. Еріген зат молекулалары концентрация жоғары болатын аймақтан төмен аймаққа қарай қозғалады, және

ол қозғалыс концентрация барлық көлемде біркелкі болғанша жүреді. Осылайша газдар барлық көлемге таралады, ал әртүрлі газдар араласып кетеді. Бөлшектердің осындай қозғалысы диффузия туғызады.

Газдар мен сұйықтардың диффузияланулarының себебі олардың молекулалары үнемі ретсіз жылулық қозғалыста болады. Концентрациясы t уақытта C_1 болатын қабаттан одан Δx қашықтағы және концентрациясы C_2 болатын басқа қабатқа диффузиясы нәтижесінде көшкен газдың *m* молін анықтайық. Газдың бұл мөлшері ыдыстың көлденең қимасының ауданына *S*, диффузия уақытына *t* тура пропорционал, ал қабаттардың арақашықтығына Δx кері пропорционал:

$$\begin{array}{llll} & & C_1 > C_2 & \\ \overline{\qquad\qquad\qquad} & & C_2 - C_1 = -\Delta C & \\ x & x+\Delta x & & \\ C_1 & C_2 & & \end{array}$$

$$m = -DSt\ \frac{\Delta C}{\Delta x}\ , \qquad (6.1)$$

мұндағы $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ – концентрация градиенті, қабаттардың арақашықтығында концентрацияның төмендеуі.

Пропорционалдық коэффициент D – *диффузия коэффициенті* деп аталады.

t=1с, S=1см^2, Δx=1 см, ΔC=1 жағдайда m=D, яғни ол 1 секунд уақытта 1см^2 қимадан 1 см арақашықтықта концентрацияның айырымы 1-ге тең болғанда өткен газдың (массасы) мөлшері; оның өлшем бірлігі см^2/с.

Қабаттардың арасындағы қашықтықты азайта отырып шексіз аз қашықтық dx және шексіз аз концентрация dc-ға көшсек, (6.1) – теңдеу мына түрде жазылады:

$$dm = DSdt\ \frac{dc}{dx} \qquad (6.2)$$

(6.2) – теңдеу тек газдардың диффузиясын ғана емес, сұйықтардың диффузиясын да анықтайтын өрнек. Ол *Фиктің 1-заңының өрнегі* деп аталады.

Газдарға қолданған кезде көбіне концентрацияның орнына газдың парциал қысымын қояды:

$$dm = -DS\frac{dp}{dx} \tag{6.3}$$

$\frac{dm}{dt}$ – m грамм заттың қимадан өтетін жылдамдығы десек, Фиктің бірінші заңы мына түрге көшеді:

$$\frac{dm}{dt} = -DS\frac{dc}{dx} \tag{6.4}$$

Уақыт бірлігінде 1 см^2 қимадан өтетін заттың массасы:

$$\frac{dm/dt}{S} = -D\frac{dc}{dx}, \tag{6.5}$$

оны ***ағын*** деп атайды да, ***I*** деп белгілейді. Сонда Фиктің 1-заңы мына түрде жазылады:

$$I = -D\frac{dc}{dx} \tag{6.6}$$

Бұл (6.6)-теңдеу диффузия жылдамдығы аудан бірлігінде осы заттың диффузия коэффициентімен (D) және концентрацияның градиентімен анықталатынын көрсетеді. Бұл кезде T=const болады

6.1.2. Диффузия жылдамдығының реті

Фазалардың бөліну шекарасында әрекеттесетін заттың концентрациясы C_0, ал h қашықтықта C_x болсын дейік. Сонда концентрация градиенті:

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{C_0 - C_x}{h} \tag{6.7}$$

(6.5)-теңдеуге концентрация градиенті мәнін қойғанда, алатынымыз:

$$\frac{dm}{dt} = -DS\frac{(C_0 - C_x)}{h} = \frac{D}{h} \cdot S(C_0 - C_x) \qquad (6.8)$$

Осыдан диффузия жылдамдығының кинетикасы ерітіндінің көлеміндегі концентрация бойынша 1-ретті екенін көреміз, ол тәжірибе жүзінде де дәлелденген.

Диффузия жылдамдығы температура артқанда өседі (Аррениус теңдеуіне ұқсас):

$$D = D_0 e^{-E_D / RT} \qquad (6.9)$$

E_D – диффузияның активтену энергиясы, D_0 – экспонента алдындағы фактор, жоғары Т-дағы диффузияны сипаттайды.

Dиффузия коэффициенті газдар үшін өте үлкен, қатты заттар үшін ең аз мәндерге ие:

Газдар үшін	10^{-1} см ^{2}/с
Сұйықтар үшін	10^{-5} см ^{2}/с
Қатты заттар үшін	10^{-10} см ^{2}/с

6.1.3. Қатты денелердегі диффузия

Қазіргі кезде қатты денелердегі механикалық қозғалыстардың (диффузияның) 4 механизмі белгілі. 1) вакансиямен (бос орын) алмасу; 2) түйінаралық қозғалыс; 3) атомдармен алмасу; 4) атомдардың циклді орын ауыстыруы.

1-механизм бойынша атом егер өзімен көршілес кристалл түйіні бос (вакансия) болса, осы көршілес түйінге көше алады.

2-механизм бойынша атом өзінің түйінінен кетіп, түйін аралықтарында біраз болып, содан соң бос түйінге келіп орналасуы немесе түйіндегі басқа атомды ығыстыруы мүмкін. Ығысып кеткен атом өз кезегінде түйін аралықтарында қозғала бастайды.

3-механизм бойынша, екі көрші атом орындарымен алмасады.

4-механизм бойынша, атомдардың циклді айналуы мүмкін, сол кезде циклдегі әр атом көрші атомның орнына көшеді.

Барлық механизм үшін ортақ шарт – тербелмелі атомның қозғалысы үшін оның артық энергиясы болуы қажет.

Қандай механизм бойынша қозғалатынын анықтау үшін диффузия механизмін зерттейді.

Диффузия механизмін анықтау

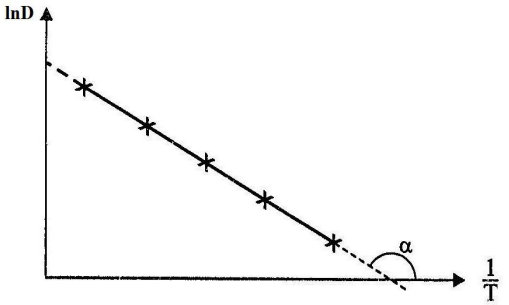
Диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігін бейнелейтін (6.9)-теңдеуін логарифмдік түрде жазсақ:

$$\ln D = \ln D_O - \frac{E_D}{R}\ \frac{1}{T} \qquad (6.10)$$

(6.10) – түзу сызықты теңдеу аламыз. Ендеше (6.1) – суреттен көрінетіндей, диффузия коэффициентінің lnD температураға 1/T тәуелділік түзуінің көлбеу бұрышының тангенсі мына қатынасты береді:

$$tg\alpha = -\frac{E_D}{R},$$

Осы қатынастан диффузияның активтену энергиясын E_D есептейді.



6.1-сурет. Диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігі

Температуралық тәуелділіктің сипаты диффузияның механизмін анықтауға мүмкіндік бермейді. Бірақ E_D мен D_O мәндері бойынша диффузияның механизмін білуге болады.

Металдық байланыстың табиғаты бойынша E_D шамасын есептеуге болады. Осындай есептеулер диффузияның қарапайым жағдайы – өзіндік диффузия жағдайында есептелінеді. *Өзіндік диффузия деп изотоптық құрамның теңесуін* айтады. Мыстың өзіндік диффузиясының активтену энергиясы E_D =200 кДж /моль екені тәжірибе жүзінде табылған.

Вакансия механизмі бойынша есептелген	E_D =260 кДж /моль;
алмасу механизмі бойынша	E_D =960 кДж /моль;
түйінаралық механизмде	E_D =1000 кДж/моль;
циклді айналу механизмі бойынша	E_D =330 кДж /моль.

Тек вакансия механизмі бойынша есептелген E_D=260 кДж, ол тәжірибелік мәнге жуық. Сонымен, есептелген E_D мәндерін салыстырып, тығыз орналасқан торларда (мыс-орталық қырлы тор) вакансия механизмі ең ықтимал екені анықталды. D_0 мәндерін есептеу де осындай қорытынды береді.

Орталық қырлы торларда диффузияның вакансиялық механизмі болатыны мынадай қызық құбылыспен де дәлелденеді.

Егер құйманы өте тез суытса, жоғары Т-да болатын вакансиялардың артық концентрациясын сақтап қалуға болады. Вакансиялардың артық концентрациясы диффузия процесін жылдамдататыны анық. Шынында да, бұл құбылыс төменгі температурада болатын вакансия орын алмай тұрғанда диффузияны өте тез анықтайтын әдістермен өлшегенде байқалады. Атап айтқанда, мұндай эффект Zn-Ag құймасында байқалды.

Қатты денелердегі диффузия механизмін анықтаудың тағы бір маңызды әдісі Киркендаль эффектісі деп аталатын құбылысты зерттеу болып табылады.

6.1.4. Киркендаль эффектісі

Диффузияның жоғарыда қарастырылған мүмкін болатын механизмдерін екі топқа жіктеуге болады. Диффузияның алдыңғы екі механизмінде (вакансия және түйінаралық) диффузияланатын компонент атомдарының ретсіз қозғалыстары

бір-біріне тәуелсіз; ал, үшінші және төртінші механизмдерде бір рет қозғалыс екі компонент атомдарының бір мезгілде орнын ауыстырады. Сондықтан бірінші жағдайда компонент-тердің атомдары әртүрлі жылдамдықпен қозғалатын болса, екінші жағдайда ол мүмкін емес. Компонент атомдарының мұндай әртүрлі қозғалғыштығы қандай нәтижеге әкелетінін қарастырайық.

Таза екі А және В металдардың беттері жанасып тұр дейік: А – атомдары қозғалғыш, В – атомдары аз жылдамдықпен қозғалатын болса, А – атомдары В – фазасына ене бастайды, бірақ В – фазасының атомдары фазадан кетіп үлгермейді. Нәтижесінде В – фазасында тепе-теңдік жағдайындағы концен-трациялармен салыстырғанда вакансиялардың жетіспеушілігі орын алады, ал А – фазасында, керісінше, бос орындар артық қалады.

Вакансиялардың артық қалуы, тепе-теңдік жағдайындағымен салыстырғанда фаза көлемінің өсуіне, ал вакансия жетіспеушілігі көлемнің кішіреюіне әкеледі. Осылайша, В – фазасы қысылады, А – фазасы созылады (ұлғаяды).

Қатты денелер ағуға қабілетті, яғни пластикалық деформацияға ұшырайтыны белгілі. В – фазасының қысылған көлемдері тепе–теңдік вакансия санын қайтадан орнына келтіру үшін ұлғайып (созылып), А – фазасының ұлғайған көлемін қысуға тырысады. Мұндай ағысты серпімді созылу және серпімді қысылу деп қарастыруға болмайды.

Ағыстың механизмін қарастырмай-ақ, бұл құбылыс жанасушы беттерге жақын тұрған белгілеуіштің 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 жабады. Күйдірген кезде α – латунь үлгісі мен мыстың шекарасында мырыш пен мыстың өзара диффузиясы жүреді. Сымдар белгілеуіштің рөлін атқарады.

Уақыт өткен сайын сымдардың арасындағы қашықтықтың азая бастағанын тәжірибе көрсеткен. Бұл мыс фазасының латуньге қарай аққанының, ал латунь фазасының қысылатынының дәлелі.

Сымдар арасындағы қашықтықтың азаюының уақыттың түбір астындағы квадратына пропорционал болуы бұл процестің диффузиялық сипатта жүретінін көрсетеді. Кейін жүргізілген зерттеулер бұл эффектінің сымның немесе кез келген белгілеуіштің табиғатына тәуелсіз екенін дәлелдеді.

Киркендаль эффектісі құрамында кристалл торы орталық қырлы металдар болатын көптеген системалар үшін байқалды, бірақ орталыққөлем торлар жағдайында бұл эффект байқалмайды.

Диффузияның қарастырылған төрт механизмінің алдыңғы екеуі Киркендаль эффектісін дәлелдеп, ал қалған екеуі оған қайшы келетіндіктен, жүргізілген есептеулер нәтижесінде мынадай қорытынды жасалынды: диффузия орталық қырлы торларда вакансия механизмі бойынша, орталық көлем торларда – циклді механизм бойынша жүреді.

6.2. Гетерогенді реакциялардың кинетикасы

Гетерогенді процестерді үш типке (түрге) бөледі:

1) әрекеттесуші фазалардың бөліну бетінде жүретін, мысалы, металдардың қышқылда еруі, қатты сілтінің көмір-қышқыл газын жұтуы және т.б. процестер. Схемалық түрде оларды «қатты +сұйық», «қатты+ газ» деп белгілеуге болады;

2) реакцияға түсетін компоненттің бір фазадан екінші фазаға диффузиясы нәтижесінде соңғы фазаның көлемінде жүретін, мысалы, металдардың тотығуы және «сұйық+сұйық» типті гетерогенді реакциялар;

3) түзілген қатты фазаның бетінде, немесе бастапқы фаза мен түзілген жаңа фазаның бөліну бетінде жүретін екі қатты заттың реакциялары, «қатты+газ» типті өзгерістер (тотығу, тотықсыздану), полиморфтық өзгерістер ($Sn_{ақ} \rightarrow Sn_{сұр}$).

Барлық гетерогенді процестердің ерекшелігі олардың күрделілігі мен көп сатылы болуында. Әдетте гетерогенді реакциялар, ең аз дегенде үш сатыдан тұрады.

1 – саты: реакцияға түсетін заттардың фазалардың бөліну бетіне (реакциялық зонаға) әкеліну процесі;

2 – саты: гетерогенді химиялық реакция;

3 – саты: реакция зонасынан өнімдерді бөліп әкету.

Гетерогенді реакцияның жалпы жылдамдығын ең баяу жүретін саты анықтайды, оны *лимиттеу сатысы* деп атайды.

1- және 3- сатыларда жүретін реагенттердің тасымалдану процесі *масса тасымалдану* деп аталады.

Масса тасымалдану процестері *сыртқы* және *ішкі тасымалдану* деп бөлінеді. Жағдайларға байланысты, жылдамдық сыртқы немесе ішкі масса тасымалданумен анықталады. Мысал ретінде темір оксидтерінің тотықсызданuын келтіруге болады. Темір (II) оксидінің тотықсызданып металға айналу реакциясын суммарлық түрде жазсақ:

$$FeO_{(к)} + CO_{(г)} = Fe_{(к)} + CO_{2(г)}.$$

Масса тасымалдану диффузия нәтижесінде газ ағынында да және темір рудасы кесегінің тотықсызданған бөлігінің массасында да жүреді. Бірінші процесті *сыртқы масса тасымалдану*, ал екіншісін – *ішкі масса тасымалдану* деп атайды.

Ішкі диффузия параллель жүретін процестер тобынан тұрады. Ол процестердің біреуі–онша жіңішке емес капиллярлар бойынша жүретін кәдімгі диффузия. Екіншісі – жіңішке капиллярлар бойынша жүретін капиллярлық диффузия. Үшінші процесс – капиллярлар қабырғасына адсорбцияланған молекулалармен іске асатын беттік диффузия. Бұлардан басқа, реакция өнімінің (темірдің) түзілген қабаты арқылы да диффузия жүруі мүмкін.

Гетерогенді процестің жалпы жылдамдығы оның жеке сатыларының жылдамдықтарымен анықталады. Процестің тізбектелген сатыларының біреуінің жылдамдығы басқаларынан азырақ болса, жалпы жылдамдық осы ең жай жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады.

а) *Орныққан стационарлы процесс.* Мұнда диффузия нәтижесінде 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.

ә) *Орнықпаған, станционарлы емес процесс*. Реакция жылдамдығы диффузия жылдамдығына тең емес, заттың сатылап жиналып қалуы (немесе шығынданууы) болады және концентрациялардың және олардың градиенттерінің таралуы процесс сатыларында өзгеріп отырады.

Егер процестің ең баяу сатысы реакцияға түсетін заттардың реакциялық зонаға әкелінуі немесе өнімдердің әкетілуі болса, онда суммарлық процестің кинетикасы *диффузиялық* деп аталады. Ал мұндай процестерді *диффузиялық аймақтарда жүретін процестер* дейді.

Егер процестің ең баяу сатысы химиялық немесе физикалық өзгеріс болса, процесс жылдамдығы реакцияның жылдамдығымен анықталады және процесс *кинетикалық аймақта* жүреді деп есептеледі.

Гетерогенді физика-химиялық процестің қай аймақта жүретіні гетерогенді реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі мен реакциялық ортаны араластыру жылдамдығын зерттеу негізінде қорытындыланады.

Температура он градусқа артқанда химиялық реакцияның жылдамдығы 2-4 есе артатын болса (Вант-Гофф ережесі), диффузия жылдамдығы жуықтап алғанда 1,2 есе ғана өседі. Демек, температура төмендегенде химиялық реакцияның жылдамдығы диффузия жылдамдығына қарағанда, тезірек азаяды. Сондықтан, төмен температураларда гетерогенді химиялық реакция толығымен кинетикалық аймақта (лимиттеу сатысы – химиялық реакция), ал жоғары температураларда – диффузиялық аймақта (лимиттеу сатысы – реакция реагенттері мен өнімдерінің диффузиясы) жүреді.

6.2-суретте гетерогенді химиялық реакцияның жылдамдық константасының логарифмінің (*lgk*) температураның кері шамасына (1/T) тәуелділігі бейнеленген.

$1/T_1$-ден $1/T_2$-ге дейін температура төмендегенде жылдамдық константасының баяу азаюы байқалады, бұл – диффузиялық аймақ.

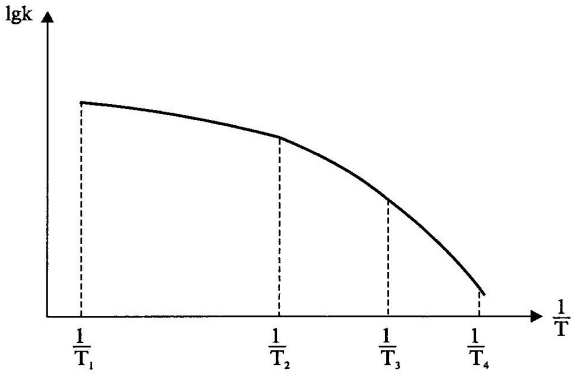
$1/T_3$-тен $1/T_4$-ке дейін температура төмендегенде жылдамдық константасы тез кемиді, бұл – кинетикалық аймақ.

$1/T_2$-$1/T_3$ – аралығында реакция диффузиялықтан кинетикалыққа көшеді (өтпелі аймақ).

Егер температура өзгергенде гетерогенді процестің жылдамдығы айтарлықтай өзгеріп, ал реакциялық ортаны араластыру жылдамдығына онша тәуелді болмаса, онда гетерогенді процесс кинетикалық аймақта (кинетикалық режимде) жүреді деп есептеледі.

Егер, керісінше, температураның өзгерісі гетерогенді процестің жылдамдығына реакциялық ортаны араластыру жылдамдығымен салыстырғанда азырақ әсер етсе, онда гетерогенді процесс диффузиялық аймақта жүреді деп есептеледі.

Температура мен реакциялық ортаны араластыру жылдамдығының өзгерістері гетерогенді процестің жылдамдығына бірдей әсер етсе, онда гетерогенді процестің жүруі аралық (өтпелі) аймақта жатады, яғни диффузия мен химиялық реакцияның жылдамдықтары бір-біріне жақын болса, аралық аймақ орын алады. Бұл айтылған жағдайлар тек тізбектеліп (кезектесіп) жүретін сатылардан тұратын күрделі процестер үшін дұрыс болады.

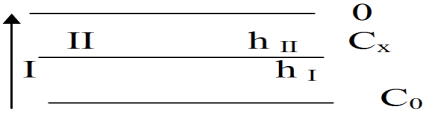


6.2-сурет. Гетерогенді химиялық реакцияның жылдамдық константасының логарифмінің температураның кері шамасына 1/T тәуелділігі

Егер гетерогенді процесс бір мезгілде жүретін бірнеше параллель сатылардан тұрса, онда жылдамдықты ең тез жүретін сатысы анықтайды.

Тізбектеліп жүретін процестің мысалы ретінде өтімділігі әртүрлі екі фаза (I, II) арқылы заттың тасымалдануындағы стационарлы диффузия жағдайын қарастырайық.

Бұл процесті схемалық түрде жазайық:



мұндағы h_I және h_{II} – фазалардың қалыңдығы.

I-фазаның сыртқы бетінде концентрацияны тұрақты ұстайық (C_0), ал II-фазаның сыртқы бетінде диффузияланатын заттың концентрациясы нөлге тең. Бұл кезде фазалардың шекарасында уақытқа тәуелсіз концентрация C_x пайда болады.

Стационарлы процесте диффузияланатын зат концентрациясының диффузия жүретін ортада таралуы уақытқа тәуелді емес, яғни бұл ортаның әрбір нүктесінде концентрация тұрақты шама болып қалады. Сонымен қатар, диффузия теңдеуі бойынша концентрация (C) қашықтыққа (x) сызықты тәуелділікте болады:

$$c = ax + b, \qquad a,\ b - \text{тұрақтылар.}$$

Концентрацияның мұндай таралуы, мысалы, газдардың диафрагмалар арқылы жүретін диффузиясында іске асады.

I -фаза арқылы өтетін заттың ағыны $П_1$ немесе диффузия жылдамдығы Фиктің 1-заңына сәйкес:

$$П_1 = D_1 \frac{C_0 - C_X}{h_1} = \beta_1 \left(C_0 - C_X\right), \qquad (6.11)$$

мұндағы D_1 – I–фазадағы диффузия коэффициенті. Реакцияның жылдамдық константасы сияқты, бұл жағдайда диффузияның жылдамдық константасы (β) түсінігін пайдаланады:

$$\beta_1 = \frac{D_1}{h_1}$$

және β – *масса тасымалдану коэффициенті* деп аталады, оның өлшем бірлігі см/с; β шамасы тек молекулалық диффузия

кезіндегі масса тасымалдану ғана емес, сонымен қатар заттың кез келген басқа түрде де тасымалдануын сипаттайды.

II-фазадағы заттың ағыны $П_{II}$:

$$П_{II} = \frac{D_{II}}{h_{II}}\left(C_x - 0\right) = \beta_{II} C_x \qquad (6.12)$$

Жалпы ағын шамасы $П = \beta C_0$ (6.13)

Станционарлы жағдайда $П_I = П_{II} = П$ (6.14)

Енді β_I , β_{II} , β шамаларының арасындағы байланысты қарастырайық.

(6.14) – теңдік бойынша $\beta_I\left(C_o - C_x\right) = \beta_{II} C_x$ деп жаза аламыз. Осыдан фазалар шекарасындағы концентрация:

$$C_x = \frac{\beta_I C_o}{\beta_I + \beta_{II}} \qquad (6.15)$$

Олай болса жалпы ағын шамасы:

$$П = П_{II} = \beta_{II} C_x = \frac{\beta_I \beta_{II}}{\beta_I + \beta_{II}} C_o \qquad (6.16)$$

(6.16) – теңдеу мен (6.13) –теңдікті салыстырсақ, $\beta = \frac{\beta_1 \beta_{II}}{\beta_1 + \beta_{II}}$ екенін көруге болады

немесе $$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_I} + \frac{1}{\beta_{II}} \qquad (6.17)$$

$\frac{1}{\beta}$ шамаларын *кедергілер* деп атайды. Сөйтіп, (6.17)-теңдеу бойынша тізбектеліп жүретін процестерде жалпы кедергі жеке кедергілердің қосындысына тең болады.

Енді тізбектеліп жүретін процестерде мүмкін болатын жағдайларды қарастырайық.

II-фазаның кедергісі I-фазаға қарағанда айтарлықтай үлкен дейік. Өткізгіштігі керісінше, $\beta_1 >> \beta_2$, онда (6.17) – теңдеудегі $1/\beta_1$ қосылғышты есепке алмауға болады, сол кезде жалпы өткізгіштік $\beta = \beta_{II}$

I-фазаның өткізгіштігі II-фазаның өткізгіштігіне қарағанда айтарлықтай үлкен болғанда, (6.15)–теңдеудің бөліміндегі екінші қосылғышты ескермеуге болады, сонда $C_0=C_x$, яғни I-фазада концентрация градиенті жоқ екенін көреміз. Бұл жағдай кедергілері бірдей емес тізбектелген сатылардан тұратын процестің жылдамдығы кедергісі үлкен сатыға тәуелді болатынын көрсетеді.

Қатты бетте жүретін реакцияның кинетикасын қарастырайық. Қатты дененің бетіне диффузияланатын зат сол беттің үстінде реакцияға түсетіні металлургияда жиі кездеседі. Мысал ретінде тотықсыздандырғыш ортада, мысалы, сутекте қыздырғанда болаттың бетінің көмірсізденуін алайық.

Мұнда көміртек реакция жүретін металдың бетіне қарай диффузияланады.

$$C_{(темірде)} + 2H_{2(г)} = CH_{4(г)}$$

Қабырғадан қашық көлем ішінде көміртектің болаттағы концентрациясы C_o, ал нағыз беттің қасында C_x делік. Концентрацияның төмендеуі *диффузиялық қабат* деп аталатын, қалыңдығы δ (қабырға қасындағы) қабатта іске асады.

Процесс стационарлы деп есептейік. Болаттың бетіндегі көміртектің концентрациясы C_x процесс кезінде тұрақты, себебі оның реакцияға шығындалған бөлігі диффузия нәтижесінде толықтырылады. Металл бетіне келетін диффузиялық ағын:

$$\Pi = \beta\left(C_0 - C_x\right), \qquad (6.18)$$

мұндағы $\beta = \dfrac{D}{\delta}$.

Жылдамдық константасы *k,* химиялық реакция 1-ретті және система тепе-теңдік жағдайынан қашықта деп есептейік. Сонда реакцияның жылдамдығы

$$\upsilon = kC_x$$

Стационарлы жағдай шарты бойынша,

$$\beta\left(C_o - C_x\right) = kC_x, \quad \text{осыдан} \quad C_x = \frac{\beta C_o}{\beta + k}; \tag{6.19}$$

Сонда реакция жылдамдығы $\upsilon = \frac{k\beta}{\beta + k} C_o$ (6.20)

$$\frac{k\beta}{\beta + k} = k_{эксп} \quad \text{деп белгілесек,}$$

$$\upsilon = k_{эксп} C_0 \tag{6.21}$$

$k_{эксп}$ – процестің тәжірибе (эксперименталдық) жүзінде анықталатын жылдамдық константасы.

k, β, $k_{эксп}$ – шамалардың арасында мынадай қатынас орын алады:

$$\frac{1}{k_{эксп}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \tag{6.22}$$

(6.22) – теңдеуден жалпы кедергі ($1/k_{эксп}$) оның сатыларының – диффузиялық және кинетикалық кедергілерінің қосындысына тең болатынын көреміз және бұл теңдеу аралық аймақ (кинетикалық пен диффузиялық аралығында *k* мен *β* шамалары бір-біріне жақын) үшін кинетикалық теңдеудің классикалық түрі болып саналады.

$\frac{1}{\beta}$ және $\frac{1}{k}$ шамаларын диффузия және реакция сатыларының кедергілері деп қарастырсақ, онда соңғы теңдеу екі тізбектеліп жүретін сатылардан тұратын күрделі процестің кедергісінің жалпы заңы болады.

Жылдамдық анықтайтын саты *диффузия* деп және процесс *стационарлы* деп есептейік, яғни β<<k, сонда (6.22)- теңдеуде $\frac{1}{\beta}$ -ға қарағанда $\frac{1}{k}$ өте аз шама болатындықтан, оны ескермеуге болады, сонда $k_{эксп}$ = β, процесс диффузиялық

аймақта жүреді. Диффузия жылдамдығы 1-ретті болатындықтан, диффузиялық аймақта жүретін гетерогенді химиялық процестер 1-рет бойынша жүреді (реакцияның кинетикалық заңдылықтарына тәуелсіз). Кинетикалық заңдылықтарды зерттеу, тек диффузия әсерінсіз, процесті тек кинетикалық аймаққа көшіргенде ғана мүмкін болады.

Бұл $\beta << k$ жағдайда (металл оксидтерін сутекпен тотықсыздандыру, т.б. қайтымсыз процестер үшін) (6.19)-теңдеуден $C_x << C_0$ болады, яғни металда көміртек концентрациясының градиенті орын алады. Олай болса, жалпы жылдамдық диффузия жылдамдығымен анықталады:

$$\upsilon_{тәж} = П_{диф} \quad \text{немесе} \quad \upsilon_{тәж} = \upsilon_{диф}$$

$$\upsilon_{тәж} = \beta(C_0 - C_x) = \beta C_0 \qquad (6.23)$$

(6.23) – теңдеуден гетерогенді химиялық процестер диффузиялық аймақта 1-рет бойынша жүретіні көрінеді.

Егер, керісінше, $k << \beta$ болса, онда жалпы жылдамдық ($\upsilon_{тәж}$) химиялық реакцияның жылдамдығымен анықталады:

$$k_{эксп} = k.$$

Бұл жағдайда (6.19)-теңдеу бойынша, $C_x = C_o$, демек, көміртектің концентрация градиенті жоқ.

Енді жалпы және жеке кедергілердің арасындағы қатынасты параллель жүретін сатылардан тұратын процесс үшін қарастырайық.

$C = C_0$

↓ I ↓ II ↓ III $C = 0$

Бұл жағдайда жалпы ағын $П = П_I + П_{II} + П_{III}$ болатындықтан,

$$П = \beta_I C_o + \beta_{II} C_o + \beta_{III} C_o , \qquad (6.24)$$

демек, $$\beta_{жалпы} = \beta_I + \beta_{II} + \beta_{III} \qquad (6.25)$$

Бұл теңдеуден параллель жүретін сатылары бар процестерде жалпы өткізгіштік жеке өткізгіштіктердің қосындысына тең

болатыны көрінеді. Егер бұл жеке өткізгіштер (β_I, β_{II}, β_{III}) бір-бірінен өте үлкен шамаға ажыратылатын болса, онда процесс жылдамдығы ең тез жүретін сатының жылдамдығымен анықталады.

Жоғарыда айтылғандардан шығатын қорытынды: күрделі процестердің кинетикасын зерттегенде бірінші кезекте лимиттеу сатысын анықтау өте маңызды.

Жаттығулар

1. Диффузия құбылысы. Фиктің 1-заңын қорытындылаңдар.
2. Гетерогенді реакциялардың гомогенді реакциялардан айырмашылығы неде?
3. Лимиттеу сатысы нені анықтайды?
4. Масса тасымалдану және масса тасымалдану коэффициенті нені сипаттайды?
5. Қандай шамаларды кедергілер деп атайды?
6. Тізбектеліп жүретін және параллель жүретін процестердің ерекшеліктері қандай?

6.3 Кристалдану кинетикасы

Металлургияда кристалдану кинетикасы мен оның ерекшеліктері өте маңызды. Үздіксіз құйылатын болат пен алынатын болат кесектерінің сапасы, негізінен, кристалдану жылдамдығына байланысты болады. Кристалдану процесінің ерекшелігіне ескі фазаның ішінде жаңа фазаның түйіршіктерінің түзілуі және өсуі жатады.

Таза сұйықтықтың кристалдануы кезінде, балқу температурасынан төмен суығанда сұйықтықтың мольдік Гиббс энергиясы қатты фазаға сәйкес шамасынан жоғары болады, сондықтан кристалдану өздігінен жүреді.

Кристалдану металлургиялық технологияда өте маңызды рөл атқаратын фазалық өзгерістердің қатарына кіреді. Гиббс ашқан фазалық процестердің жалпы теориясының негізінде дамыған қазіргі кездегі теория бойынша жаңа фазаның түйіршігі белгілі бір кризистік өлшемге жеткеннен кейін ғана

тұрақтанады. Осы өлшемге жеткенше оның өсуі Гиббс энергиясының артуымен жүреді. Оның себебі, түйіршіктің түзілу және өсу процесінде жаңа фаза мен ескі фазаның арасында бөліну беті жасалынуына энергия жұмсалады.

Сұйықтықтың мольдік Гиббс энергиясы G_1 , оның қатты фазасы үшін – G_2 деп белгілейік. Кристалл түйіршіктің көлемі – V, ал оның беті – α. Қатты және сұйық фазалардың шекарасындағы беттік керілу – σ.

Түйіршік түзілу кезіндегі Гиббс энергиясының өзгерісі екі бөліктен тұрады. Бірінші бөлігі фазалық өзгеріске, екіншісі – жаңа бөліну бетінің пайда болуына қатысты:

$$\Delta G = V\frac{\rho}{M}(G_2 - G_1) + \alpha\sigma\,, \tag{6.26}$$

мұндағы ρ және M – кристалданатын заттың тығыздығы мен молекулалық массасы.

Егер түйіршік радиусы r сфералық болса:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3\frac{\rho}{M}(G_2 - G_1) + 4\pi r^2\sigma. \tag{6.27}$$

Балқу нүктелерінен $T_{бал}$ жоғары температураларда $G_2 > G_1$ болатындықтан, ΔG таңбасы оң және r мәні өскен сайын шексіз арта береді. Температура төмендегенде $(G_2 - G_1)$ айырымы азаяды және $T_{бал}$ температурасынан төмен болғанда ΔG теріс мән алады, яғни кристалданудың өздігінен жүру мүмкіндігі пайда болады. Белгілі бір кризистік $r = r_{кр}$ мәнінде ΔG максималь мәнге ие болады. Радиусы $r > r_{кр}$ болатын қатты фазаның түйіршігі түзілгенде ΔG кемиді (6.3-сурет).

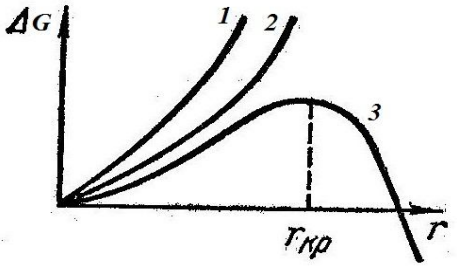
6.3-суреттен көрініп тұрғандай, 1-және 2-қисықтар температура $T_{бал}$ мәнінен үлкен болғандағы, ал 3-максимумды қисық төменгі температурада аса суытылған кездегі сұйықтықтың ΔG-інің r-ге тәуелділігін бейнелейді.

(6.27) – теңдеуден максимумдегі $\partial\Delta G/\partial r = 0$ шартынан

$$4\pi r_{кр}^2\frac{\rho}{M}(G_2 - G_1) + 8\pi r_{кр}\sigma = 0 \tag{6.28}$$

кризистік түйіршіктің радиусын табуға болады:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{G_1 - G_2}\frac{M}{\rho} \qquad (6.29)$$



6.3-сурет. ΔG мәнінің түйіршіктің радиусына тәуелділігі

(G_2 - G_1) шамасын жасырын балқу температурасы арқылы өрнектеуге болады, ал $T_{бал}$ термодинамиканың белгілі теңдеуінен ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) анықталады.

Балқу температурасында Гиббс энергиясының өзгерісі $\Delta G = G_2 - G_1 = 0$ және энтропия өзгерісі $\Delta S_{бал} = \Delta H_{бал}/T_{бал}$ болатыны белгілі. Кез келген температура үшін

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta H_{бал}/T_{бал}).$$

Аса суытудың онша үлкен емес мәндерінде $\Delta H = \Delta H_{бал}$ температураға тәуелді емес деп қарастырсақ, аламыз:

$$G_2 - G_1 = \frac{\Delta H_{бал}}{T_{бал}}(T_{бал} - T) = \frac{\Delta H_{бал}}{T_{бал}}\Delta T \qquad (6.30)$$

Балқу жылуын $\Delta H_{бал} = -Q_{бал}$ деп белгілеп, алынған өрнекті (6.29)–теңдеуге қойғанда, аламыз:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma T_{бал} M}{Q_{бал}\Delta T \rho}. \qquad (6.31)$$

(6.31) – теңдеу куб түріндегі түйіршік үшін де қолданылады. Кризистік түйіршіктің түзілу кезіндегі Гиббс энергиясының өсуін анықтау үшін сфералық және кубтық кристалдардың (куб қабырғасының ұзындығы *2r*) көлемі V=(1/3)*rα* болатындықтан (6.26) – теңдеуді төмендегіше жазамыз:

$$\Delta G = \alpha\left[\frac{1}{3}\mathrm{r}\frac{\rho}{M}\left(G_2 - G_1\right) + \sigma\right] \qquad (6.32)$$

(6.32)- теңдеуге (6.29)- теңдеуден $r_{кр}$ өрнегін қойып, аламыз:

$$\Delta G_{кр} = \alpha_{кр}\left(\sigma - (\frac{2}{3}\sigma)\right) = \frac{1}{3}\alpha_{кр}\sigma \qquad (6.33)$$

Сұйықтықтардың, соның ішінде сұйық металдардың кристалдану теориясын дамытуда В. И. Даниловтың еңбектері ерекше орын алады. Гиббстің жалпы заңдылықтарын тәжірибе жүзінде дамытқан В. И. Даниловтың кристалдану кинетикасының негіздерін қарастырайық.

(6.31)-формулаға сәйкес, түйіршіктердің концентрациясы ($c_т$) мына қатынаспен анықталады:

$$c_T = Be^{\frac{-A_{кр}}{RT}},$$

мұндағы $A_{кр}$ – (6.33)-теңдеумен бейнеленетін түйіршіктің түзілу жұмысы, В – тұрақты.

Уақыт бірлігіндегі пайда болатын түйіршіктің санын оның концентрациясымен және түзілу ықтималдығымен байланыстыру үшін түйіршіктердің пайда болу жылдамдығы (υ) немесе кристалдану орталығының туу жылдамдығы (к.о.т.ж.) олардың ыдырау жылдамдығына ($υ_{ыд}$) тең болатын стационарлы жағдайды қарастырайық, яғни

$$\upsilon = \upsilon_{ыд}. \qquad (6.34)$$

Уақыт бірлігінде (1с, 1мин т.с.с.) ыдырайтын түйіршіктердің саны (демек, ыдырау жылдамдығы) олардың концентрациясына және молекулалардың түйіршіктен сұйыққа тасымалдану жылдамдығына (u) пропорционал болады:

$$\upsilon = C\mathrm{ue}^{-A_{кр}/RT}, \tag{6.35}$$

мұндағы $A_{кр}$ – түйіршіктің түзілу жұмысы, С – тұрақты.

Тасымалдану активтенуді қажет ететін процесс болатындықтан,

$$u \sim \mathrm{e}^{-E/RT}, \tag{6.36}$$

мұндағы Е – тасымалдану процесінің активтену энергиясы.

(6.36) – теңдеуді (6.35) – теңдеуге қойып, аламыз:

$$\upsilon = k_1 \mathrm{e}^{-E/RT} e^{-A_{кр}/RT}, \tag{6.37}$$

мұндағы k_1 – тұрақты.

(6.37) – теңдеуден кристалдану орталығының туу жылдамдығының өрнегі екі экспоненциалдық көбейткіштен тұратынын көреміз: біріншісі жаңа фаза түйіршігінің түзілу мүмкіндігін, ал екіншісі – түйіршік пен фаза арасындағы молекулалық алмасу жылдамдығын сипаттайды.

(6.33) – теңдеуден кризистік түйіршіктің түзілу жұмысы түйіршік бетінің Гиббс энергиясының үштен біріне тең болатынын көруге болады. Кубтық түйіршік үшін алынған (6.31)-теңдеуді ескеріп, (6.33)- теңдеуді қайта жазсақ:

$$A_{кр} = 32\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \sigma^3 \frac{T_{бал}^2}{Q_{бал}^2} \frac{1}{\left(\Delta T\right)^2} \tag{6.38}$$

Соңғы теңдеуден $A_{кр}$ аса суытудың ΔТ квадратына кері пропорционал кемитіні көрінеді. Осы $A_{кр}$ мәнін (6.37)- теңдеуге қойып, табамыз:

$$\upsilon = k_1 \mathrm{e}^{-E/RT} e^{-B\sigma^3/T(\Delta T)^2}, \tag{6.39}$$

мұндағы $$B = 32\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \frac{T_{бал}^2}{Q_{бал}^2} \frac{1}{R}$$

Температура төмендегенде (6.39) – формуладағы $\mathrm{e}^{-E/RT}$ көбейткіші тез кемиді.

Керісінше, осы теңдеудегі екінші экспоненциалдық көбейткіш $e^{-B\sigma^3/T(\Delta T)^2}$ температура төмендегенде артады. Мұның себебі, *e* дәреже көрсеткішінің бөлімінде аса салқындатудың ΔT квадраты кіреді. Сондықтан, ΔT артуы T-ның төмендеуімен салыстырғанда көбірек әсер етеді.

Суытудың аз мәндерінде жылдамдықтың (υ) артуы температура төмендегенде екінші экспоненциалдық көбейткіштің ($e^{-B\sigma^3/T(\Delta T)^2}$) өсуімен байланысты. Бұл көбейткіш аса салқындатудың өсуі кезінде кристалдану орталығының түзілу ықтималдығын көрсетеді. Суыту өскен сайын түзілу ықтималдығы да артады. Одан ары қарай аса салқындатудың өсуі υ -ның артуына емес, керісінше кемуіне әкеледі. Бұл құбылыс температура төмендегенде бөлшектердің қозғалғыштығы кемуімен түсіндіріледі, ол бірінші экспоненциалдық көбейткіш шамасының өзгерісінен көрінеді.

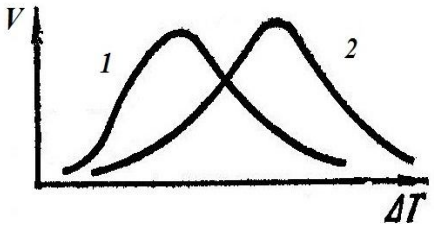
Жоғарыда кристалдану орталығының туу жылдамдығын қарастырдық. Кристалдану процесіне осы орталықтардың өсуі де кіреді. Кристалдың өсуі түйіршіктің қырларында екіөлшемді кристалдық түйіршіктер түзілуімен жүреді, нәтижесінде жаңа қабат пайда болады.

Кристалданудың сызықтық жылдамдығының (*к.с.ж.*) теңдеуін кристалдану орталығының туу жылдамдығының теңдеуін (6.39-теңдеу) алғанымыз сияқты қорытындыласақ, аламыз:

$$\upsilon_{к.с.ж.} = C\mathrm{e}^{-L/RT} e^{-D\chi^2/T(\Delta T)}, \qquad (6.40)$$

мұндағы L – активтену энергиясы, C және D – тұрақтылар, χ – екіөлшемді кристалдық түйіршіктің шекараларындағы фазааралық керілу.

(6.40)-теңдеу, (6.39)-теңдеу сияқты кристалданудың сызықтық жылдамдығының аса суытуға (ΔT) тәуелділігін береді. Бірақ, аса суытудың жылдамдату әсері кристалл өсу жылдамдығына қарағанда кристалдану орталығының тууына күштірек болады. Мұндай әсер ΔT-ның (6.39) – теңдеуге екінші дәрежеде, (6.40)-теңдеуге бірінші дәрежеде кіруімен түсіндіріледі.



6.4-сурет. *к.с.ж.* (1) мен *к.о.т.ж* (2)-ның аса суытуға тәуелділігі

Сондықтан, 6.4-суреттен көрініп тұрғандай, кристалданудың сызықтық жылдамдығымен (к.с.ж.) салыстырғанда, кристалдану орталығының туу жылдамдығының максимумы (к.о.т.ж.) күшті салқындату аймағына қарай ығысқан.

Сұйықтықтың аса салқындауға қабілеті осы максимумдердің қаншалықты созылғандығына байланысты болады. Егер екі процестің жеткілікті жылдамдықпен жүретін ΔТ аймағы жоқ болса, сұйықтық мүлдем кристалданбайды.

6.4. Топохимиялық реакциялар (қатты заттар қатысуымен жүретін реакциялар)

Металдардың қасиеттері, әсіресе құймалардың қасиеттері олардың химиялық құрамымен анықталуымен қатар, оларды өңдеу әдістерімен де (термиялық және химиятермиялық) анықталады. Әртүрлі өңдеулерде, қыздырғанда және суытқанда қатты күйдегі құймаларда химиялық реакциялар және фазалық өзгерістер жүреді де, нәтижесінде құймалар қажетті қасиеттерге ие болады.

Қатты денелердің қатысуымен жүретін реакциялар металлургия өндірісінің әртүрлі сатыларында – руда тотықсызданғанда, отқа төзімді материалар дайындауда, ұнтақты металлургия процестерінде және т.б. өте маңызды.

Қатты фазалардағы реакцияларда өзгеріс фазаның көлемінде басталуы мүмкін, содан кейін ол жаңа және ескі фазалардың бөліну шекарасында дамиды. Мұндай реакциялар, яғни өзгерістері *қатты бастапқы зат-қатты өнімнің* бөліну бетінде жүретін реакциялар *топохимиялық* деп аталады.

Мысалы, әктасты (известняк) өртегенде:

$$CaCO_{3\,(к)} = CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$$

бастапқы қатты фаза $CaCO_3$ жоғалады, кристалдық структурасы (құрылымы) мүлдем өзгеше жаңа қатты фаза-өнім CaO пайда болады. Бастапқы фазаның кристалдық торында ақаулар (дефектілер) болса, мұндай қатты фазалық реакцияның басталуы жеңілдейді. Іс жүзінде, қатты денелердің беті біртекті болмайды, әртүрлі ақаулары болады.

Қатты фазалық реакциялар үшін жылдамдықтың (υ) анықтамасы гомогенді реакцияларда қолданылатын түсініктен өзгеше. Мұнда концентрация өзгерісі болмайтындықтан, реакция жылдамдығы (υ) бастапқы заттың (α) уақыт бойынша өзгеріс дәрежесімен анықталады:

$$\upsilon = \frac{d\alpha}{dt}, \qquad (6.41)$$

мұндағы $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$; m_0 – заттардың бастапқы массасы, m – t уақытта қалған массасы.

Әртүрлі қатты фазалық реакциялардың топтары лимиттеу (шектеу) сатысының сипатымен өзара айырықшаланады.

Бір топтарда реакция жылдамдығы түйіршіктің пайда болуымен және өсуімен анықталса, екінші топтарда – түзіле бастаған реакция өнімінің қабаты арқылы жүретін реагенттердің көлемдік диффузиясымен анықталады. Кейбір жағдайларда реакциялардың жүруі бетте жүретін химиялық реакциялардың жылдамдығымен анықталады.

Бірінші топтың мысалына жоғарыда келтірілген әктасты өртеу процесі жатады. Мұнда реакция CO^{-2}_3 ионынан O^{-2} ионы жұлыну арқылы жүреді де, CO_2 газы бөлініп шығады. Сол кезде бірінші сатысында кальций оксидінің кальций карбонатындағы аса қаныққан ерітіндісі түзіледі.

Алғашында реакция бастапқы фазаның ($CaCO_3$) өте кіші көлемінде жүреді. Активті орталықтарда реакциялық бөліну бетінің түзілуі және жаңа фазаның (CaO) түйіршіктерінің пайда болуы іске асады (6.5-сурет).



6.5-сурет. Бастапқы фазаның активті орталықтары

Бұл түйіршіктер ары қарай өседі. Түйіршіктердің пайда болуы жаңа бет пайда болуымен байланысты, сондықтан ол системаның Гиббс энергиясының өсуімен қоса жүруі шарт. Мұндай процесс өз бетімен жүрмейді, белгілі бір барьерді (кедергіні) жеңумен байланысты жүреді. Бастапқы фаза мен реакция өнімінің кристалдық параметрлерінің арасындағы айырмашылық азайған сайын, бұл барьер де азырақ болады. Барьерден өту, кристалдану процесінде қарастырған түйіршіктердің түзілуі сияқты, флуктуация нәтижесінде іске асады.

Флуктуациялар. Термостатта жүргізілетін немесе оқшауланған реакциялар тепе-теңдік жағдайынан шығуы мүмкін. Мұндай өздігінен жүретін, бір күйден екінші күйге өту *флуктуация* (fluctuate – тербелу, тұрақсыз болу) деп аталады. Флуктуация кішкене тұйықталған системаларда немесе үлкен системаның кіші бөліктерінде жиі пайда болады және олар макроскопиялық өзгерістерге әкелуі мүмкін.

Жаңа фазаның тууы флуктуациямен байланысты. Шындығында да кіші көлемді конденсирленген фазаның тұрақтылығы үлкен көлемді фазамен салыстырғанда азырақ, себебі оның қосымша еркін беттік энергиясы болады. Белгілі жағдайларда үлкен көлемді фазаның термодинамикалық түзілу мүмкіндігі бар, бірақ ол кіші көлемді стадиядан өтпей түзіле алмайды. Сондықтан жаңа фазаның түйіршіктері флуктуация нәтижесінде ғана пайда бола алады. Ол түйіршіктердің өсуі термодинамикалық тұрақты фазаға әкеледі. Осындай жағдайлар конденсирленген системаларда жүретін *топохимиялық реакцияларда* орын алады.

Алғашында, *индукциялық период* деп аталатын кезеңде жаңа фазаның тек қана микроскопиялық түйіршіктері түзіледі және реакция жылдамдығы өте аз. Түйіршік түзілуі кристалдық тордың бұзылуын туғызады және жаңа түйіршіктердің түзілуіне мүмкіндік береді.

Реакция жылдамдығы уақыт бойынша тез өсе бастайды (гомогенді реакцияларда жылдамдық азаяды). Бұл түйіршіктердің өсу нәтижесінде фазалардың бөліну бетінің ұлғаюымен түсіндіріледі. Сонымен, реакция өнімінің түзілуі реакцияны жылдамдатады. Сондықтан мұндай реакциялар *автокатализді* деп те аталады. Реакция жылдамдығының өсуі реакция өнімдерінің зоналары біртұтас қосылып кеткенше жалғасады. Реакциялық зоналардың қосылуы бөліну бетінің кішіреюіне және процестің баяулауына әкеледі.

Қатты фазалық реакцияның кинетикасын түйіршіктер саны тұрақты және онша көп емес жағдай үшін қарастырайық. Мұндай жағдайда олар бір-бірімен тез қосылып кете алмайды. Түйіршіктің өсу жылдамдығы оның бетіне S пропорционал:

$$\frac{dm}{dt} = k_1 S \quad , \tag{6.42}$$

мұндағы m – заттың реакцияға жұмсалған массасы.

Сфералық түйіршіктің беті (S) $m^{2/3}$ дәрежесіне пропорционал болатындықтан, реакция жылдамдығы (6.43) - өрнекпен анықталады:

$$\frac{dm}{dt} = k' m^{2/3} \tag{6.43}$$

Бұл өрнекті интегралдасақ, m (заттың реакцияға жұмсалған массасы) уақыттың кубына t^3, ал бір түйіршіктің беті S – уақыттың квадратына t^2 пропорционал екенін көреміз, яғни:

$$m = k'' t^3 \quad S = k''' t^2 \tag{6.44}$$

Қарастырып отырған реакция үшін бастапқы уақытта жылдамдық $m^{2/3}$ -не пропорционал болатынын (6.43)-теңдеуден көреміз. Кейінгі уақытта түзілген өнімдердің зоналарының тұтасуы

реакция жылдамдығының азаюына әкеледі. Жылдамдық заттың әлі реакцияға түспеген массасының 2/3 дәрежесіне, яғни оның бетіне пропорционал болады. Егер заттың бастапқы массасын *a*, t – уақыттағы мөлшері (a-m) десек:

$$\frac{dm}{dt} = k(a-m)^{2/3} \tag{6.45}$$

Интегралдағаннан кейін

$$kt = a^{1/3} - (a-m)^{1/3}, \tag{6.46}$$

осыдан

$$m = a - (a^{1/3} - kt)^3 \tag{6.47}$$

Келтірілген кинетикалық теңдеулер тәжірибе жүзінде дәлелденеді. Сонымен кальций карбонатының ($CaCO_3$) термиялық ыдырау жылдамдығы өнімнің массасының 2/3 дәрежесіне пропорционал өседі. Өнімдердің бөлшектері активті орталық рөлін атқарады, олар фазалардың арасында бөліну бетін жасайды, сондықтан процесс жылдамдығы артады.

Жылдамдығы диффузиямен шектелетін қатты фазалық реакциялардың мысалына металдар мен құймалардың жоғары температуралық тотығу процестері жатады. Тотығу дамып, металл бетінде оксидті қабықша қалыңдаған сайын фазалардың бөліну шекарасында реагенттердің диффузиясы өседі және процесс жылдамдығы азаяды. Егер реакцияның жылдамдығы түзілген оксидтің қалыңдығы *h* қабығы арқылы өтетін оттектің диффузия жылдамдығымен анықталатын болса, онда оксидтік қабықтың стационарлық режимде өсу жылдамдығы оттек концентрациясының градиентіне және оның диффузия коэффициентіне пропорционал, яғни:

$$\frac{dh}{dt} = D_0 \frac{C_0 - C}{h}, \tag{6.48}$$

мұндағы C_0 – қабықтың сыртындағы оттектің концентрациясы; C – металмен шекарадағы концентрациясы.

Егер химиялық реакцияның (тотығу) жылдамдығы оттекті диффузиялық тасымалдау жылдамдығынан анағұрлым көбірек

болса және оттек атомдары оксид түзу барысында толық жойылып отырса, *C* шамасы нөлге жуық және (6.48) мынадай түр алады:

$$\frac{dh}{dt} = D_0 \frac{C_0}{h} \qquad (6.49)$$

Интегралдағаннан кейін

$$h^2 = 2D_0C_0t + const \ ;$$

$h = 0$ және $t = 0$ жағдайда интегралдау тұрақтысы нөлге тең, сонда:

$$h^2 = kt \ , \qquad (6.50)$$

мұндағы $k = 2D_0C_0$. Бұл Тамман заңы, тотығудың *параболалық заңы* деп аталады.

7-ТАРАУ

БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР

Беттік құбылыстарға кез келген фазааралық бөліну беттеріндегі құбылыстар жатады. Беттік қабаттағы заттардың қасиеттері көлемдегі заттардың қасиеттерінен өзгеше болады. Кез келген гетерогенді система, яғни фазаларының бөліну беті болатын система беттік энергияның белгілі қорымен сипатталады, яғни бөліну бетінде еркін энергияның артық мөлшері шоғырланады. Мұндай системалар өзінің беттік еркін энергиясын азайтып, тұрақты күйге көшуге тырысады.

Фазалардың бөліну беттері артқан сайын, беттік энергия да өседі. Беттің әсері заттың ұсақталу дәрежесі өскен сайын артады. Қабырғасының ұзындығы 1 см, толық бет ауданы 6 $см^2$ куб түріндегі затты алып, оны қабырғасының ұзындығы 1мм 1000 кіші кубиктерге кесетін болсақ, онда оның толық бет ауданы – 60 $см^2$, ал егер қабырғасының ұзындығы 1мк бөлшектерге ұсақталса, толық бет ауданы 60000 $см^2$ болады. 6 $см^2$ беті бар зат үшін анықтау мүмкін болмайтын беттік құбылыстардың ауданы бірнеше мың $см^2$ болатын ұсақталған бетте анық байқалатындығы күмәнсіз. Әртүрлі беттерге әртүрлі беттік энергиялар сәйкес болатындықтан, оларды өзара салыстыру үшін беттің бірлік ауданына келетін энергия, яғни *меншікті беттік энергия* түсінігі пайдаланылады.

Тұрақты көлем мен изотермиялық жағдайда беттің энергиясының өзгеруі изохорлық потенциалдың – F (Гельмгольц еркін энергиясының) өзгерісіне тең:

$$F = \sigma S , \qquad (7.1)$$

мұндағы S – бет ауданы; σ – меншікті (1 $м^2$ бетке келетін) беттік энергия.

Термодинамиканың екінші заңына сәйкес, F – потенциалының азаюымен жүретін процестер өздігінен жүреді. Гетерогенді системаларда бұл потенциалдың кемуі беттің (S) кішіреюімен немесе беттік энергияның (σ) азаюымен іске асады. Қатты денелердің беті өздігінен кішіреймейтіндіктен, бет тұрақты

болатын жағдайда, изохорлық потенциалдың кемуі беттік энергияның азаюы нәтижесінде іске асады. Беттік энергияның азаюы қатты дененің бетінде газдың немесе еріген заттың молекулаларының сіңірілуімен байланысты жүреді.

Заттың басқа бір затпен сіңірілуін *сорбция* деп атайды. Егер сорбция процесі заттың бетінде жүретін болса, оны *адсорбция* деп атайды. Адсорбция фазалардың бөліну шекарасында зат концентрациясының артуын немесе азаюын көрсетеді. Басқаша айтқанда, *адсорбция* – заттың беттік қабаттағы концентрациясының көлемдегі концентрациясымен салыстырғандағы өзгерісі. Егер заттың беттік қабаттағы концентрациясы көлемдегі мәнінен артық болса, онда *адсорбция – оң,* ал керісінше, заттың беттік қабаттағы концентрациясы көлемдегі мәнінен аз болса, онда *адсорбция – теріс* деп саналады.

Заттың беттік қабатынан көлемге өту құбылысын, яғни адсорбцияға кері процесті *десорбция* деп атайды. Сіңірілетін затты *адсорбат*, ал бетінде адсорбция жүретін затты *адсорбент* деп атайды.

Әдетте, адсорбцияны Г символымен («гамма» грек бас әріпі) белгілейді, ол адсорбенттің бірлік бетіне (*S)* келетін адсорбат мөлшерінің (*x)* қатынасымен анықталады:

$$Г = x/S \quad \text{кмоль/ м}^2.$$

Егер адсорбент ретінде бетін анықтау мүмкін болмайтын кеуекті қатты зат алынса, онда адсорбцияны адсорбенттің бірлік массасына қатысты есептейді:

$$Г = x/m \quad \text{кмоль/ кг}$$

Сіңірілетін зат сіңіретін затқа терең кіріп көлеміне таралатын болса, мұндай құбылысты *абсорбция* деп атайды.

Адсорбция өздігінен жүретін құбылыс болатындықтан, системаның жалпы еркін энергиясының азаюы адсорбцияның қозғаушы күші болып саналады. Адсорбент пен адсорбаттың агрегаттық күйіне байланысты, адсорбция әртүрлі фазалардың бөліну бетінде жүруі мүмкін:

а) *газдың қатты дене бетінде адсорбциясы (газ – қатты зат);*

б) еріген заттың қатты дене бетінде адсорбциясы (ерітінді – қатты зат);

б) газдың ерітінді бетінде адсорбциясы (газ – сұйықтық).

7.1. Адсорбциялық әрекеттесулердің табиғаты

Адсорбция шамасы адсорбент пен адсорбаттың табиғатына, яғни олардың арасындағы әрекеттесулерге тәуелді.

Адсорбент пен адсорбаттың әрекеттесу табиғатына байланысты адсорбция *физикалық және химиялық* болып екі түрге бөлінеді. Физикалық адсорбция кезінде еріген зат молекулалары бөліну бетімен әлсіз молекулааралық (Ван-дер-Ваальстік) күштер арқылы әрекеттеседі. Адсорбция құбылысын түсіндіретін молекулааралық Ван-дер-Ваальстік күштер 1.2.4 параграфта сипатталған.

Физикалық адсорбция қайтымды. Физикалық адсорбция кезінде адсорбат пен адсорбент молекулалары арасында химиялық әрекеттесулер болмайды және адсорбент бетінде адсорбцияланған адсорбат өзінің жекелік қасиеттерін жоғалтпайды.

Химиялық адсорбция барысында еріген заттың молекулалары мен бөліну беті арасында химиялық байланыс түзіледі. Химиялық адсорбция қайтымсыз процесс.

Молекулааралық күштер арқылы іске асатын физикалық адсорбция процесінің қарапайым түрі – *полярлы емес адсорбат полярлы емес адсорбент бетінде* адсорбцияланғанда бұл әрекеттесулер универсалдық дисперсиондық күштер арқылы жүреді. Дисперсиондық әрекеттесулер электрондары бар кез келген системаларға тән бола алады. Дисперсиондық күштердің маңызды қасиеті олардың аддитивтілігінде, яғни адсорбат молекулаларының өзіне жақын орналасқан адсорбент бетіндегі барлық молекулалармен әрекеттесу күштері өзара қосылады. Сондықтан, кеуекті адсорбенттердің бетіндегі адсорбцияда дисперсиондық күштердің жалпы әрекеттесулерге қосатын үлесі қомақты болады.

Полярлы емес адсорбат полярлы адсорбент бетінде (немесе полярлы адсорбат полярлы емес адсорбент бетінде) адсорбцияланғанда дисперсиондық тартылыс күштеріне

адсорбат молекуласында адсорбенттің электрстатикалық өрісімен индуцирленген дипольдің индукциялық тартылу күштері қосылады.

Полярлы молекулалардың полярлы адсорбент бетіндегі адсорбциясы адсорбаттың диполінің адсорбенттің электрстатикалық өрісімен ориентациялық (бағытталған) кулондық әрекеттесуін туындатады. Электрстатикалық сипаттағы ориентациялық та, индукциялық та әрекеттесулер аддитивті емес. Екі молекуланың әрекеттесу аймағына үшінші молекула кіріп кететін болса, ол молекулалардың ориентациясын өзгертіп, әрекеттесулерін әлсіретуі мүмкін. Нәтижесінде, адсорбат молекуласының адсорбент бетімен әрекеттесу энергиясы бет үстіндегі бір орталықпен әрекеттесу энергиясымен салыстырғанда азырақ болуы мүмкін. Ендеше, кеуекті адсорбентте адсорбция жүргенде ориентациялық және индукциялық әрекеттесулер әлсірейді. Көбінесе, дисперсиондық әрекеттесулер айтарлықтай рөл атқарады, полярлы емес немесе әлсіз полярлы молекулалар үшін оның қосатын үлесі 100 %-ке дейін жетуі мүмкін. Қорытып айтқанда, адсорбат пен адсорбент молекулаларының арасындағы әрекеттесулер энергиясы жоғарыда келтірілген эффектілердің суммасымен сипатталады.

Адсорбция кезінде жылу бөлінеді, яғни ол экзотермиялық процесс.

Физикалық адсорбция кезінде тепе-теңдік өте тез орнайды, қайтымды процесс. Температура артқанда физикалық адсорбция шамасы кемиді; оның жылу эффектісі булану жылуына жақын (10-80 кДж/моль).

Химиялық адсорбция (хемосорбция) тек қана химиялық әрекеттесулер арқылы жүреді, қайтымсыз процесс. Жылу эффектісі химиялық қосылыс түзілу энергиясына жақын. Хемосорбция 40-120 кДж/моль активтену энергиясын қажет ететін химиялық процесс болғандықтан, температураның жоғарылауы хемосорбцияны арттырады. Мұндай адсорбцияның мысалы ретінде жоғары температурада оттектің вольфрамдағы адсорбциясын келтіруге болады.

Физикалық адсорбция өздігінен жүретін процесс және ол динамикалық сипатта болады: адсорбция мен қатар адсорбцияға кері процесс – десорбция да жүреді. Десорбция кезінде

адсорбенттің бетінен адсорбцияланған молекулалардың қайтадан ұшып кетуі орын алады. Уақыт өткен сайын адсорбция жылдамдығы азаяды да, десорбция жылдамдығы артып отырады. Бұл өзгерістер екі процестің жылдамдықтары теңескенше, яғни адсорбциялық тепе-теңдік орнағанша жүреді:

Адсорбция ↔ десорбция

Физикалық адсорбцияға температураның әсері Ле-Шателье принципімен анықталады, адсорбция экзотермиялық процесс болатындықтан, оған кері процесс десорбция эндотермиялық болатыны белгілі.

Физикалық және химиялық адсорбциялар аралығында жататын адсорбция түріне адсорбция кезіндегі сутектік байланыс түзілуі жатады. Гидроксил тобы бар адсорбенттер бетінде (силикагель, алюмогель және т.б.) сутектік байланыс түзуге бейім заттар (аммиак, аминдер және спирттер) адсорбцияланғанда сутектік байланыс түзіледі. Сутектік байланыс арқылы жүретін адсорбция физикалық және химиялық адсорбцияның арасынан орын алады. Оның жылу эффектісі 20-40 кДж/моль.

7.2. Адсорбцияның термиялық теңдеулері

Берілген адсорбент пен адсорбат үшін адсорбция шамасы – a (А) немесе Γ – екі негізгі термодинамикалық күй параметрлерімен- температура T және қысыммен P (адсорбат газ күйде болса) немесе температура және концентрациямен C (ерітіндіден адсорбцияланғанда) анықталады. Бұл үш шама – адсорбция Γ, температура T және қысым p (концентрация c) өзара функционалдық тәуелділікте болады.

$$f(\Gamma, P, T)= 0 \text{ немесе } f(\Gamma, C, T)= 0 \qquad (7.2)$$

Мұндай тәуелділік теңдеуін қайтымды адсорбцияның *термиялық теңдеуі* деп атайды. Мұндағы Γ – 1м^2 адсорбент бетінде (немесе 1 кг адсорбентте) адсорбцияланған заттың мөлшері (кмоль); C – газдың тепе-теңдік орнағандағы концентрациясы; T – температура.

Адсорбцияланған газ мөлшерінің концентрация мен температураға тәуелділігін (7.2)- теңдеу бойынша мына түрде бейнелеуге болады:

$$Г = f(C, T) \qquad (7.3)$$

Адсорбция теориясында адсорбциялық тепе-теңдікті термиялық теңдеуге кіретін бір параметр тұрақты ұсталатын жағдайда қарастырады.

Егер газдың тепе-теңдік қысымы (немесе концентрациясы) тұрақты болса, адсорбцияланған зат мөлшері температураның функциясы болады:

$$Г = f(T) \qquad p = \text{const} \qquad (7.4)$$

(7.4)- теңдеуді *адсорбция изобарасы* деп атайды.

Егер температура тұрақты ұсталынатын болса, адсорбцияланған зат мөлшері газдың тепе-теңдік концентрациясының функциясы болады:

$$Г = f(C) \qquad T = \text{const} \qquad (7.5)$$

(7.5)-теңдеуді *адсорбция изотермасы* деп атайды.

7.3. Адсорбция теориялары

Қазіргі кезде әртүрлі адсорбент беттерінде және әртүрлі фазалардың бөліну беттерінде адсорбцияның барлық түрлерін дәл сипаттайтын жалпы теория жоқ деп айтуға болады. Сондықтан адсорбция күрделі процесі туралы сапалы деңгейде түсінік беретін, кеңірек тараған теорияларды қарастырамыз.

Адсорбция изотермасының ең алғашқы теориялық теңдеуін 1914 ж. Ленгмюр ұсынды.

7.3.1. Ленгмюрдің мономолекулалық адсорбция теориясы

Ленгмюр теориясының басты алғы шарттары

1) Адсорбция локалданған сипатта жүреді, яғни адсорбцияланған молекулалар адсорбциялық орталықтармен берік байланысқан және адсорбция табиғаты химиялыққа жақын күштер арқылы іске асады.

2) Адсорбат молекулаларының адсорбциясы адсорбент бетінің активті орталықтарында жүреді. Активті орталық энергетика тұрғысынан біртекті, тек бір ғана адсорбат молекуласымен әрекеттесе алады. Сондықтан фазааралық бөліну бетінде тек мономолекулалық адсорбциялық қабат түзіледі.

3) Адсорбцияланған зат молекулалары беттік қабатта өзара әрекеттеспейді.

Осындай қағидалар негізінде Ленгмюр адсорбция изотермасының теңдеуін қорытындылады. Бұл адсорбция изотермасы газдардың да, еріген заттардың да адсорбциясын сипаттауға қолданылады.

Тұрақты температурада газбен жанасқан біртекті адсорбент беті бар делік. Уақыт бірлігінде адсорбаттың адсорбент бетінде қалатын молекулаларының саны сол уақыт бірлігінде беттен ұшып шығатын молекулалар санына теңескенде адсорбциялық тепе-теңдік орнайды. Тепе-теңдік орнағанда адсорбция жылдамдығы $\upsilon\downarrow$ десорбция жылдамдығына $\upsilon\uparrow$ тең болуы шарт. Молекула адсорбциялануы үшін бетке соғылуы және бос орынға түсуі керек. Соғылу саны концентрацияға (c) және бетте қалған бос орындар үлесіне тура пропорционал. Егер қарастырып отырған бет ауданын бірге тең және бос емес орындар үлесін Θ деп белгілесек, онда бос орындар үлесі $(1-\Theta)$ болады. Ендеше, адсорбция жылдамдығы, яғни бетпен молекулалардың байланысуы:

$$\upsilon\downarrow = k_1 c(1-\Theta)$$

Молекуланың десорбциялануы үшін оның энергиясы беттен жұлынып кетуге жеткілікті болуы қажет. Мұндай молекулалардың саны адсорбцияланған молекулалардың жалпы санына пропорционал болады, сондықтан десорбция жылдамдығы:

$$\upsilon\uparrow = k_2 \Theta$$

мұндағы k_1, k_2 – адсорбция мен десорбцияның жылдамдық константалары.

Тепе-теңдік орнағанда адсорбция жылдамдығы десорбция жылдамдығына тең болатындықтан:

$$k_1 c(1-\Theta) = k_2 \Theta$$

Соңғы теңдеуді Θ бойынша шешкенде:

$$\Theta = k_1 c / (k_2 + k_1 C) \qquad (7.6)$$

$k_2 / k_1 = b$ деп белгілейік. Сонда, $\Theta = bc / (1 + bc)$ (7.7)

Егер адсорбент бетіндегі орындардың саны z болса, онда адсорбция шамасы

$$\Gamma = \Theta z$$

(7.7)-теңдеуден Θ мәнін соңғы теңдікке қойсақ:

$$\Gamma = zbc/(1+bc) \qquad (7.8)$$

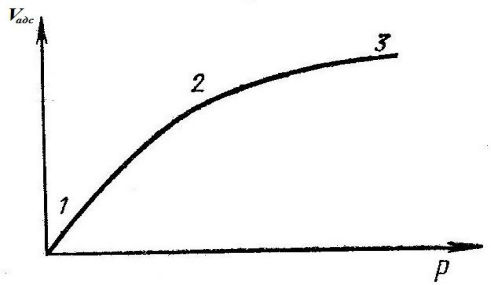
Бет толып болғанда, Θ шамасы адсорбцияланған зат мөлшерінің (Γ) максималь адсорбция (Γ_∞) қатынасына тең болатындықтан (яғни $\Theta = \Gamma / \Gamma_\infty$),

$\Gamma = \Gamma_\infty bc / (1+bc)$; $\Gamma = \Gamma_\infty bp/(1+bp)$ немесе $V = V_\infty \dfrac{b \cdot P}{1+bP}$, (7.9)

мұндағы Γ және V – газдың адсорбцияланған мөлшері және көлемі; с (Р) – газдың тепе-теңдік концентрациясы (қысымы); Γ_∞ және V_∞ – газдың адсорбцияланған максималь мөлшері немесе максималь көлемі; b – десорбция және адсорбция жылдамдық константаларының қатынасы.

(7.8), (7.9) – теңдеулер бір компоненттің адсорбциясы үшін *Ленгмюрдің мономолекулалық адсорбция изотермасының теңдеулері.*

7.1-суретте Ленгмюрдің (7.8) – изотерма теңдеуіне сәйкес гипербола қисығы келтірілген.



7.1-сурет. Ленгмюрдің адсорбция изотермасы

Ленгмюр теңдеуінен көретініміз – қысымның (немесе концентрацияның) аз шамасында *b*p<<1 болады да, адсорбция теңдеуі сызықты теңдеуге айналады (7.1-сурет, 1-аймақ):

$$\Gamma = zbp \qquad (7.10)$$

яғни, изотерма Генри заңына айналады: $\Gamma = кр$, (7.11)

мұндағы к= zb.

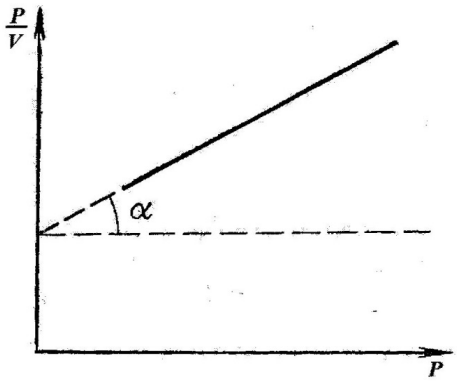
Ал концентрацияның өте жоғары шамасында *b*p>>1 болады да, адсорбцияланған газ көлемі тұрақты шамаға ие болады, яғни қаныққандық байқалады (3-аймақ):

$$\Gamma = z \quad \text{немесе} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \qquad (7.12)$$

Лэнгмюр теңдеуіндегі тұрақты шамаларды анықтау үшін көбінесе (7.9)- теңдеуді сызықты түрге келтіреді:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{b \cdot V_{макс}} + \frac{P}{V_{макс}} \qquad (7.13)$$

Сонда (P/V)-ның қысымға тәуелділігі түзу сызықты болады (7.2-сурет). Осы түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі $1/bV_{макс}$- шамасына, ал оның абсцисса өсімен жасайтын бұрышының тангенсі $tga=1/V_{макс}$-ға тең, яғни бұл әдіс адсорбция тұрақтыларын *b* мен $V_{макс}$ анықтауға мүмкіндік береді.



7.2-сурет. Сызықты түрдегі Лэнгмюр изотермасы

Лэнгмюр теңдеуі бойынша адсорбцияланған газдың максималь көлемін біле отырып, адсорбент бетінің меншікті ауданын ($S_{мен}$) анықтауға болады:

$$S_{мен.} = \frac{V_{макс.} \cdot N_A \cdot S_0}{V_0}, \qquad (7.14)$$

мұндағы V_0 – газдың бір моль мөлшерінің қалыпты жағдайда алатын көлемі, 22400 см^3; N_A-Авогадро тұрақтысы; S_0-қанықкан моноқабаттағы адсорбцияланған заттың 1 молекуласы алатын бетінің ауданы.

7.3.2. Фрейндлих теңдеуі

Ленгмюр дамытқан түсініктер адсорбция процесін идеал қарапайым деп қарастырады. Шындығында, көптеген адсорбенттердің беті біртекті емес, адсорбцияланған бөлшектер өзара әрекеттесуі мүмкін және адсорбция мономолекулалық қабатпен шектеліп қалмайды. Мұндай жағдайларда адсорбция изотермасының теңдеуі күрделенеді.

Г. Фрейндлихтің болжауынша, адсорбенттің масса бірлігіне келетін адсорбцияланған газдың немесе еріген заттың массасы белгілі бөлшек дәрежеде алынған тепе-теңдік қысымына (газ үшін) немесе тепе-теңдік концентрациясына (ерітіндіден адсорбцияланатын қатты зат үшін) пропорционал болады. Басқаша айтқанда, қысым және еріген заттың концентрациясы жоғары болған сайын, бетте адсорбцияланатын заттың мөлшері де көбірек болады. Бірақ, бұл пропорционалдық түзу сызықты емес, экспоненциалдық сипатта болуы шарт. Бұл қағида мына эмпирикалық теңдеумен өрнектеледі:

$$x = Kp^{1/n} \quad \text{немесе} \quad x = Kc^{1/n}, \qquad (7.15)$$

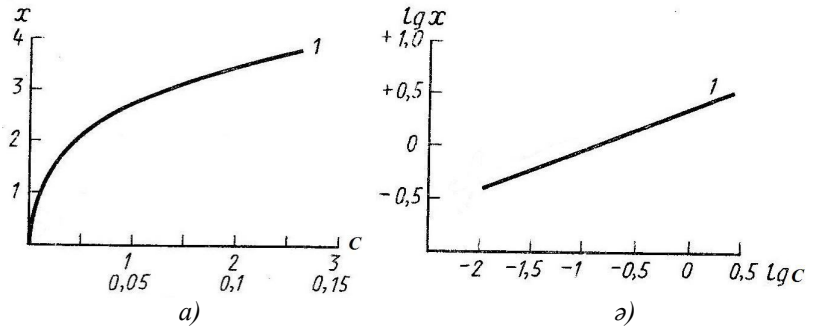
мұндағы x – 1 г адсорбентке шаққандағы адсорбцияланған заттың массасы, г;

p – тепе-теңдік қысым; c – тепе-теңдік концентрация; K және n – константалар.

Бұл (7.15) – теңдеудің графигі 7.3*а*-суретте берілген. Енді (7.15)-теңдеуді логарифмдік түрде жазсақ, алатынымыз:

$$\lg x = \frac{1}{n}\lg c + \lg K \qquad (7.16)$$

Алынған (7.16)-теңдеу түзу сызықтың теңдеуі: lg*x*-тің lgc шамаларына тәуелділігі түзу сызықпен бейнеленеді, оның абсцисса өсімен жасайтын бұрышының тангенсі 1/n, ал ордината өсін қиып өтетін кесіндісі lgK мәнін береді (7.3*ә*-сурет).



а) *ә)*

7.3-сурет. *а*) 7.15-,*ә*) 7.16-теңдеулер бойынша алынған Фрейндлихтің адсорбция изотермалары

7.3.3. Газ қоспасының адсорбциясы

Көптеген практикалық қолданыстарда жеке заттардың адсорбциясынан гөрі, газдар қоспасының адсорбциясы жиі кездеседі. Жоғарыда қарастырылған адсорбция теңдеуі адсорбент бетін жеке газдың молекулалары толтыратын жағдай үшін қорытындыланған. Ал, газдардың қоспасының адсорбция теңдеуін қорытындылау үшін, Ленгмюрдің адсорбция теориясын қолданып, *i*-ші компоненттің адсорбциясы (7.17-теңдеу) мен десорбция жылдамдықтарының (7.18-теңдеу) тепе-теңдігін қарастырамыз:

$$\upsilon_i\downarrow = k_i c_i(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \ldots..) \qquad (7.17)$$

$$\upsilon_i\uparrow \;= k'_i\,\Theta_i, \qquad (7.18)$$

мұндағы c_i – *i*-ші компоненттің концентрациясы, Θ_i – осы компоненттің бетті толтырудағы (бос емес орындардың) үлесі, $(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \ldots..)$ – беттегі бос орындардың үлесі, k_i және k'_i – тұрақтылар.

Осындай белгілеулер бойынша газ қоспасының изотерма теңдеуі жеке газ үшін жоғарыда шығарылған (7.3.1-параграф) Ленгмюрдің адсорбция изотермасы сияқты қорытындыланады:

$$\Theta_i = b_i c_i /(1+\sum b_i c_i) \qquad (7.19)$$

Егер газ қоспасы екі компоненттен тұратын болса, онда адсорбциялық орындардың бір бөлігінде бірінші компоненттің молекулалары адсорбцияланса, екінші бөлігінде екінші компоненттің молекулалары адсорбцияланады. Нәтижесінде, (7.19)-теңдеу бойынша:

$$\Theta_1 = b_1 c_1 /(1+ b_1 c_1 + b_2 c_2) ; \quad \Theta_2 = b_2 c_2 /(1+ b_1 c_1 + b_2 c_2),$$

және газ қоспасы компоненттерінің адсорбцияланған көлемдері:

$$V_1 = V_{макс} (b_1 p_1/ (1+b_1 p_1 + b_2 p_2) ; \quad V_2 = V_{макс} (b_2 p_2/ (1+b_1 p_1 + b_2 p_2)$$

Демек, газ қоспасының *i*-компонентінің адсорбцияланған көлемі жалпы түрде мына теңдеу арқылы анықталады:

$$V_i = V_{макс} \frac{в_i \cdot P_i}{\left(1+\sum_{i=1}^{n} в_i \cdot P_i\right)} \qquad (7.20)$$

Бұл теңдеуге сәйкес, компоненттің газ қоспасындағы парциал қысымы артқан сайын, оның адсорбент бетіндегі адсорбцияланған көлемі (мөлшері) өсе түседі.

(7.7)- және (7.19)-теңдеулерді салыстыру нәтижесінде қоспаға жаңа компоненттердің қосылуы басқа компоненттердің адсорбциясын азайтатынын көруге болады. *Адсорбциялық ығыстырып шығарудың* мәні осыдан айқын көрінеді.

7.3.4. Сұйық ерітінділердің адсорбциясы (қатты дене – ерітінді) шекарасындағы адсорбция

Еріген заттың ерітіндіден адсорбциясының изотермасы жалпы алғанда газдардың адсорбция изотермиясына ұқсас болады. Бұл изотермалар ерітіндідегі еріген заттың тепе-теңдік

концентрацияларын қолданған кезде Ленгмюр мен Фрейндлих теңдеулеріне жақсы бағынады. Бірақ, газдың адсорбциясымен салыстырғанда ерітіндіден адсорбция жүруі күрделірек болады. Оның себебі, адсорбент бетінде еріген затпен (адсорбат) қатар еріткіштің де молекулалары адсорбциялануы мүмкін. Осының салдарынан адсорбат пен еріткіштің арасында адсорбент бетін толтыру үшін бәсеке орын алады. Бұл жағдайда еріткіш нашарлау адсорбцияланатын болса, ерітіндіден еріген зат жақсырақ адсорбцияланады. Нәтижесінде, адсорбция изотермасының әртүрлі өзгерісі жиі орын алады.

Ерітіндіден еріген заттың адсорбциясы газдың адсорбциясына қарағанда баяуырақ жүреді, себебі адсорбенттің кеуектеріне еріген зат диффузия арқылы жеткізіліп тұрады, ал диффузияның баяу жүретіні белгілі. Адсорбциялық тепе-теңдік тезірек орнау үшін, көбінесе системаны араластыру тәсілі қолданылады. Қатты дене бетіне ерітіндіден адсорбциялану құбылысын екі топқа бөліп қарастырады:

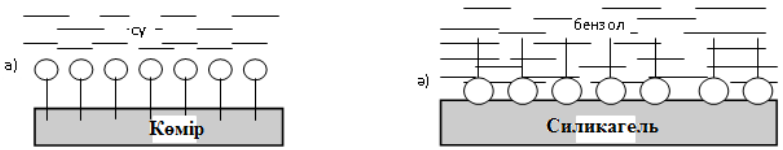
1) электролит емес заттардың адсорбциясы; 2) электролиттердің адсорбциясы. Біріншісінде адсорбат қатты дене бетіне молекулалар түрінде адсорбцияланады, ал екіншісінде адсорбент бетіне электролиттің құрамына кіретін иондардың біреуі таңдамалы түрде адсорбцияланады.

Электролит емес заттардың ерітіндіден адсорбциясы (молекулалық адсорбция). Молекулалық адсорбцияда система ең кемінде үш компоненттен тұрады: адсорбент және ерітінді түзетін екі зат. Бұл компоненттердің қайсысы жақсырақ адсорбциялануы олардың арасындағы әрекеттесу түрлерінің интенсивтігіне (қарқындылығына) байланысты болады (компоненттердің өзара және адсорбенттің әр компонентпен әрекеттесуі).

Ерітіндіден адсорбция жүргенде *Ребиндердің полярлықты теңестіру ережесі* орындалады: полярлығы адсорбент пен ерітіндінің басқа компоненттері полярлықтарының арасында жататын ерітінді компоненті жақсы адсорбцияланады. Адсорбент пен еріткіштің полярлығының айырмасы көп болған сайын еріткіштің адсорбциялық орындарға таласу рөлі азаяды. Еріткіш пен еріген зат полярлықтары айырмашылығының көбеюі (ерігіштіктің азаюы) адсорбцияның жақсы жүруін қамтамасыз етеді.

Адсорбцияның адсорбат молекуласының құрылысына тәуелділігі өте күрделі болуы мүмкін. Органикалық заттардың көпшілігінің молекулалары екі бөліктен тұрады: полярлық топтан және полярлы емес көмірсутек радикалынан. Мұндай молекулалар *дифильді* деп аталады (органикалық қышқылдар, спирттер, аминдер). Полярлық топтарға - COOH, - OH, - NH_2, - SH, - NO_2, - CN, - SO_2OH жатады. Бұл топтар сумен жақсы әрекеттесіп, гидраттанады, яғни олар – гидрофильді. Көмірсутек радикалдары, керісінше, гидрофобты; олар сумен әрекеттеспейді, бірақ полярлы емес еріткіштің молекулаларымен әрекеттесіп, сольваттанады.

Схемалық түрде *дифильді* молекулаларды символ түрінде бейнелеп, оның *көмірсутек радикалын сызықпен, ал полярлы тобын – дөңгелекпен* белгілейді (7.4-сурет). Қатты адсорбентте еріген заттың дифильдік молекулалары фазааралық бөліну бетінде полярлы функционалдық тобын полярлы фазаға, ал полярлы емес бөлігін полярлы емес фазаға карай бағыттап адсорбцияланады. Мысалы, сулы ерітіндісінен карбон қышқылы полярлы емес адсорбент-көмір бетінде адсорбцияланғанда оның молекулалары полярлы емес жағымен адсорбентке бағытталады (7.4 *а*-сурет). Енді осы карбон қышқылы бензолдағы ерітіндісінен (полярлы емес еріткіш) полярлы адсорбент-силикагельде адсорбцияланғанда бағытталу басқаша болады (7.4 *ә*-сурет).



7.4-сурет. Дифильді молекулалардың адсорбент бетіне бағытталуы

Адсорбенттің 1кг массасына молекулалық түрде адсорбцияланған заттың мөлшерін *а* (моль/кг) әдетте мына теңдеу көмегімен есептейді:

$$a = \frac{(C_0 - C_1)}{m} V, \qquad (7.21)$$

мұндағы C_0 мен С – адсорбцияланатын заттың ерітіндідегі бастапқы және адсорбциядан кейінгі концентрациялары, кмоль/м^3; V-адсорбция жүрген ерітіндінің көлемі, м^3; m – адсорбент массасы, кг.

Адсорбент бетінің ауданын анықтау мүмкін болса, онда адсорбцияланған заттың мөлшерін (*а*) (7.21)-теңдеу бойынша, қатты дене бетінің бірлік ауданына (м^2) қатысты есептеп шығаруға болады (кмоль/м^2).

7.4. Электролиттердің адсорбциясы

Электролит ерітіндісінен адсорбциялану кезінде көбінесе адсорбент бетіне электролит молекуласы емес, оның құрамына кіретін иондар (беттің зарядына қарама-қарсы зарядталған) адсорбцияланады. Адсорбцияланған катиондар немесе аниондар бетті электрлік зарядтайды; беттің зарядына қарсы иондар электростатикалық тартылыс күштерінің нәтижесінде адсорбент бетінің маңайында белгілі бір ретпен шоғырланады, нәтижесінде қатты дене – ерітінді шекарасында қос электрлік қабат түзіледі.

Ионның адсорбент бетіне адсорбциялану қабілетіне оның радиусы мен валенттігі үлкен әсер етеді. Валенттігі артқан сайын, ионның адсорбциялану қабілеті де артады Сондықтан, валенттіктері әртүрлі иондарды адсорбциялану қабілеттер өсуі бойынша орналастырса, мынадай қатар шығады:

$$Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}.$$

Валенттігі бірдей аттас зарядталған иондар қатарында ионның радиусы артқан сайын оның адсорбциялану қабілеті өседі. Ионның радиусы артқан сайын оның поляризациялануы артып, гидратациялануы кемиді. Бұл екі фактор ионның адсорбциялануын арттырады.

Периодтық жүйенің 1- тобы элементтері иондарының адсорбциялық қабілеттері мына қатар бойынша өседі:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+.$$

Екі валентті катиондар үшін де осыған ұқсас қатар аламыз:

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2i} < Ba^{2+}.$$

Бір валентті аниондар да адсорбциялану қабілеттері өсуі бойынша мына қатарға орналасады:

$$Cl^{-} < Br^{-} < NO^{-}_{3} < I^{-} < NCS;$$

Радиусы кішірек иондар оңай гидратацияланып, қалың гидраттық қабат түзеді, бұл ионның адсорбент бетімен электрстатикалық тартылыс күштері арқылы әрекеттесуін қиындатады.

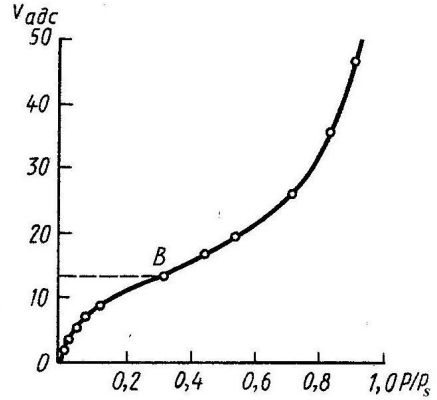
Гидраттық қабат түзу мүмкіншіліктерінің артуы бойынша орналастырылған иондар қатарын *лиотроптық* немесе *Гофмейстер қатары* деп атайды.

Адсорбент құрамына электролит молекуласын құрайтын иондардың біреуі кіретін болса, мұндай жағдайда қай ионның қатты дене бетіне адсорбцияланатындығы *Панет пен Фаянс ережесі* арқылы анықталады. Бұл ережеге сәйкес, адсорбент бетіне оның құрамына кіретін ион таңдамалы түрде басымырақ адсорбцияланады.

7.5. Полимолекулалық адсорбция теориясы

Тәжірибе жүзінде, әсіресе будың адсорбциясында, изотерма сызығының оң жағы кенет жоғары көтеріліп кететін жағдайлар кездеседі (7.5-сурет). Бұл құбылыс адсорбцияланған молекулалар адсорбатпен әрекеттесіп, тағы да адсорбция қабаттары түзілетінін көрсетеді (7.6-сурет). Мұндай құбылысты түсіндіру үшін 1915 ж. М. Поляни полимолекулалық адсорбция теориясын ұсынды. Бірақ бұл теорияның қағидалары мұндай күрделі процесті толық түрде сипаттауға жеткіліксіз болды.

Брунауэр, Эммет және Теллер теориясы. Ленгмюр және Поляни теорияларының негізінде адсорбция изотермасының кез келген түрін сипаттай алатын жалпы теорияны газдардың адсорбциясы үшін дамытқан С. Брунауэр, П. Эммет және Е. Теллер болды (1935-1940). Теория авторларының тектерінің бірінші әріптері бойынша БЭТ теориясы деп аталады. БЭТ теориясының негізгі шарттары мынадай:



7.5-сурет. Полимолекулалық БЭТ адсорбция изотермасы

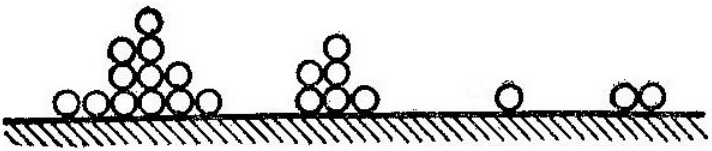
1) адсорбент бетіндегі активті орталықтар энергетикалық тұрғыдан біртекті;

2) адсорбент бетіне адсорбцияланған газ молекулалары өзара әрекеттеспейді;

3) алдында түзілген қабаттың әр молекуласы келесі қабаттың адсорбциясы үшін активті орталық бола алады; адсорбент бетінде бірнеше адсорбциялық қабаттар түзілуі мүмкін, яғни газдың қатты дене бетіндегі адсорбциясы полимолекулалық;

4) бірінші адсорбциялық қабат түзіліп болмай тұрып екінші және үшінші қабаттар түзілуі мүмкін.

БЭТ теориясы бойынша адсорбциялық қабаттың құрылысы 7.6-суретте келтірілген.



7.6-сурет. БЭТ теориясы бойынша адсорбциялық қабаттың құрылысы

Теорияның негізгі шарттарына сүйене отырып, авторлар әр адсорбциялық қабат үшін адсорбциялық тепе-теңдік теңдеулерін

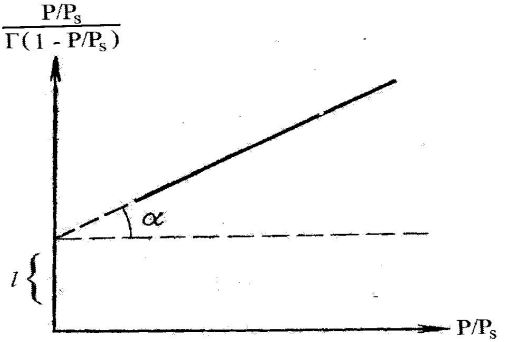
құрып және құрылған теңдеулердің қосындысы негізінде полимолекулалық адсорбция изотермасын қорытып шығарды:

$$\Gamma = \frac{zbP}{(1-\frac{P}{P_S})(1+bP-\frac{P}{P_S})} \qquad (7.22)$$

мұндағы P_S – газдың қаныққан буының қысымы; b – тұрақты шама.

(7.22) – теңдеуді *БЭТ полимолекулалық адсорбция теңдеуі* деп атайды. Бұл теңдеудегі z – адсорбент беті адсорбаттың мономолекулалық қабатымен толғандағы адсорбция шамасы. Газ қысымының аз шамасында, яғни $P << P_S$ ($P/P_S << 1$) болса, онда БЭТ теңдеуі Лэнгмюр теңдеуіне (7.9-теңдеу) айналады. Олай болса, Лэнгмюр изотермасын БЭТ теңдеуінің жеке түрі деп қарастыруға болады.

Практикада БЭТ теңдеуі ұсақ қатты заттардың меншікті бетінің ауданын (дисперстігін) анықтау үшін кеңінен қолданылады. Ол үшін (7.22)-БЭТ теңдеуінің төмендегі сызықты түрін пайдаланып, график тұрғызады (7.7-сурет).



7.7-сурет. Сызықты түрдегі БЭТ изотермасы

$$\frac{P/P_S}{\Gamma(1-\frac{P}{P_S})} = \frac{1}{bz} + \frac{b-1}{bz}\cdot\frac{P}{P_S}$$

түзу сызықтың ордината өсінде қиятын кесіндісі $l = \frac{1}{bz}$-ке тең, ал абсцисса өсімен жасайтын бұрышының тангенсі $tg\alpha = \frac{b-1}{zb}$ мәнін береді.

Бұл мәндерден z – шамасын тауып, және оның табылған шамасы бойынша адсорбенттің меншікті бетін анықтауға болады:

$$S_{мен} = z\, N_A S_0,$$

мұндағы N_A – Авогадро тұрақтысы, S_0 – бірінші адсорбциялық қабаттағы адсорбаттың бір молекуласының ауданы.

Стандартты методика бойынша адсорбенттің меншікті бетінің ауданын анықтау үшін 77 К температурада азот адсорбциясының изотермасын есептеу келісілген. Бұл жағдайда $S_0 = 0{,}162$ нм^2.

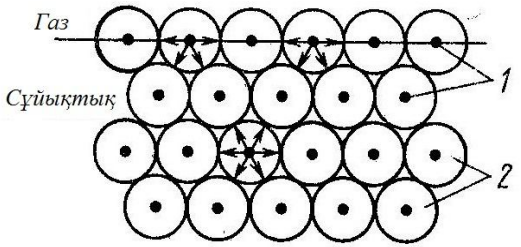
БЭТ изотермасының Ленгмюр изотермасынан айырмашылығы мұнда адсорбциялық қанығу байқалмайды. БЭТ теориясы бойынша *B* нүктесінен бастап екінші қабаттың толуы басталады (7.5-сурет).

.

7.6. Ерітінділердің беттік керілуі. Ерітінді – газ фазааралық бөліну беттеріндегі адсорбция

Беттік керілу. Басқа фазамен жанасқан сұйықтықтан (мысалы, сұйықтық өзінің буымен жанасқан) тұратын гетерогенді системаның беткі қабаты сұйықтықтың көлемімен салыстырғанда ерекше жағдайда болады. Сұйықтық көлеміндегі әр молекула оны қоршап тұрған молекулалардың бірдей әсеріне ұшырайды. Сондықтан молекулалық әрекеттесу күштері өзара тең болады.

Сұйықтықтың беткі қабатындағы молекуланың жанасқан газ молекуласымен әрекеттесуі сұйықтықтың көлеміндегі молекуласының әрекеттесуіне қарағанда едәуір әлсіз болады (7.8-сурет).



7.8-сурет. Сұйықтықтың көлеміндегі (2) және бетіндегі (1) молекулааралық күштердің әрекеттесу схемасы (сызбасы)

Соның нәтижесінде, газбен шекарадағы молекулалар сұйықтықтың ішіне қарай тартылуға тырысады, бұл құбылыс сұйықтық-газ бөліну бетінің кішіреюіне әкеледі. Мұны дәлелдейтін мысал ретінде сұйықтық тамшысының шар түрінде болатынын келтіруге болады. Барлық геометриялық фигуралардың ішінде берілген көлемде шар ғана минималь бетке ие болатыны белгілі.

Термодинамиканың заңына сәйкес, өздігінен жүретін процестерде еркін энергияның кемуі орын алады. Молекулалар бөліну бетінен өздігінен сұйықтық ішіне тартылатын болса, онда кері процесс- көлемнің ішінен молекулалардың бетке көшуі, яғни сұйықтық бетінің ұлғаюы энергия жұмсауды қажет етеді. Бұл энергия сан жағынан беттік керілудің (σ) шамасы арқылы сипатталады.

Системаның күйі көбінесе қысым мен температура тұрақты жағдаймен сипатталатындықтан, беттік керілуді Гиббс энергиясы арқылы жиі белгілейді. Сонымен қатар, беттің Гиббс энергиясын оның бірлік бетке (мысалы, 1 $м^2$-қа) келетін мәні (меншікті Гиббс энергиясы (G_s)- Дж/$м^2$) арқылы да жазуға болады:

$$G = G_S \cdot S \quad \text{немесе} \quad G = \sigma \cdot S \ , \qquad (7.23)$$

мұндағы S – бөліну бетінің ауданы, $м^2$; σ – беттік керілу.

Беттік керілу сан жағынан бірлік бетке сәйкес келетін энергияға, немесе бірлік бетті жасау үшін істелетін жұмыстың

шамасына тең. Олай болса, оның халықаралық жүйедегі (СИ) өлшем бірлігі Дж/м^2.

Беттік керілудің шамасы заттағы молекулааралық байланысқа тәуелді. Молекулааралық байланыс берік болған сайын, беттік керілудің шамасы арта түседі.

7.1-кестеде кейбір сұйықтықтардың 20^0 С температурадағы беттік керілулерінің мәндері келтірілген. Барлық сұйықтықтардың беттік керілулері бірдей болмайды, олардың мәні молекуланың полярлығына, молекулалардың өзара сутектік байланыс түзу қабілетіне және т.б. факторларға тәуелді. Басқа сұйықтықтармен салыстырғанда судың беттік керілу мәні айтарлықтай үлкен болатыны көңіл аударады.

Сұйықтықтардың беттік керілулері олардың көп қасиеттеріне әсер етеді.

7.1-кесте

20^0 С температурада кейбір сұйықтықтардың беттік керілулері (Дж/м^2)

Сұйықтық	σ	Сұйықтық	σ
Этил спирті – C_2H_5OH	22,03	Бензол - C_6H_6	28,88
Ацетон – $(CH_3)_2CO$	23,70	$AlCl_3$	39,50
Гексан – C_6H_{12}	26,54	H_2O	72,58
Хлорформ – $CHCl_3$	27,1	Hg	471,60

Ерітінділердің беттік керілуі

Ерітіндінің беттік қабатында еріткіштің де, еріген заттың да молекулалары болады. Сондықтан ерітіндінің беттік керілуі (σ) таза еріткіштің беттік керілуінен (σ_0) өзгеше болатыны түсінікті. Егер еріген заттың беттік керілуі еріткішке қарағанда көбірек болса, онда ерітіндінің беттік керілуі өседі. Егер еріген заттың беттік керілуі еріткішке қарағанда азырақ болса, онда беттік қабатта еріген зат молекулаларының болуы ерітіндінің беттік керілуін төмендетеді. Ерітіндідегі еріген зат молекулалары орын ауыстыруға қабілетті болатындықтан, ерітіндінің көлемі мен беттік қабатының арасында концентрацияның әртүрлі

таралуы орын алады және мұндай концентрация өзгерісі системаның беттік Гиббс энергиясының кемуін қанағаттандырады.

$\sigma<\sigma_0$ болатын жағдайда, еріген зат молекулалары беттік қабатта шоғырлануға ұмтылса, керісінше, $\sigma>\sigma_0$ жағдайда олар ерітіндінің тереңірек көлеміне ұмтылады. Екі жағдайда да еріген заттың концентрациясы ерітіндінің көлемі мен беткі қабатында тең емес. Ал, *фазалардың бөліну бетінде еріген зат концентрациясының өзгерісі адсорбция* деп аталатыны жоғарыда айтылды. (7.23) - өрнекке сәйкес, беттік еркін энергияның кемуі беттік керілу шамасының (σ) азаюы нәтижесінде орын алады. Ерітіндінің беттік керілуінің өзгеруі оның құрамына байланысты болады.

Егер ерітінді құрамындағы еріген затты беткі қабатқа көшіру үшін, еріткіштің молекуласымен салыстырғанда, азырақ энергия жұмсалатын болса, онда осы еріген заттың беттік қабатта жинақталуы орын алады ($\sigma< \sigma_0$). Басқаша айтқанда, адсорбция жүреді, яғни еріген зат ерітіндінің көлеміне қарағанда оның беткі қабатында көбірек болады.

Ерітіндіге қосымша зат кіргізу арқылы еріткіштің беттік керілуін (σ_0) төмендетудің практикалық маңызы зор. Еріткіштің (мысалы, судың) беттік керілуін кемітетін заттарды *беттік – активті заттар* (БАЗ) деп атайды.

Егер ерітіндінің құрамындағы затты беткі қабатқа көшіру үшін, еріткіштің молекуласымен салыстырғанда, көбірек энергия жұмсалатын болса, онда осы заттың мөлшері ерітіндінің көлеміне қарағанда беткі қабатында азырақ болады ($\sigma >\sigma_0$).

Еріткіштің беттік керілуін арттыратын заттар *беттік-инактивті заттар* (БИАЗ) деп аталады.

Еріген заттың адсорбциясы (Г) (1 $м^2$ беттегі моль саны) мен беттік керілу (ерітіндінің концентрациясы бойынша) өзгерісінің арасындағы байланыс Гиббс теңдеуімен анықталады (1878):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} \qquad (7.24)$$

Бұл (7.24) – өрнек *Гиббстің адсорбция теңдеуі* деп аталады.

Мұндағы Г – ерітіндідегі еріген заттың беттік қабаттағы (көлемдегі мөлшерімен салыстырғанда) артық мөлшері, өлшем бірлігі моль/$м^2$.

Г – шамасын Гиббс бойынша, *артық (үстеме) адсорбция* деп те атайды.

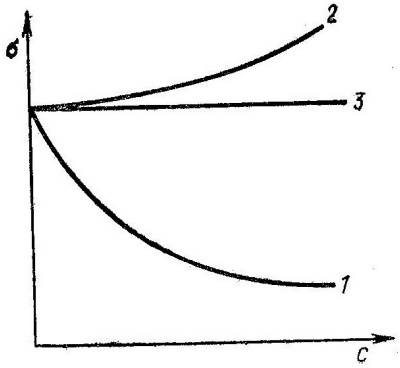
Бұл теңдеудегі беттік керілудің концентрация бойынша туындысы еріген заттың ерітіндінің беттік керілуін төмендету қабілетінің өлшемі болып табылады, сондықтан dσ/dc *беттік-активтілік* деп аталады.

(7.24)–теңдеуден процестің бағыты, яғни заттың беттік қабатта жинақталатыны немесе, керісінше, сұйық фазаның көлеміне көшетіні dσ/dc туындының таңбасымен анықталатынын көреміз. Ерітіндінің беттік керілуінің концентрацияға байланысты өзгерісі (беттік керілу изотермасы) белгілі болса, онда фазааралық бөліну бетіндегі адсорбцияны Гиббс теңдеуінің көмегімен есептеуге болады. $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0} < 0$ болса, онда Г>0; заттың беттік қабатта жинақталуы жүреді, *оң адсорбция* байқалады. Бұл жағдайда ерітіндінің концентрациясы артқан сайын σ – шамасы кемиді.

$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0} > 0$ болса, онда Г<0; теріс адсорбция, беттік қабатта зат концентрациясы азаяды және ерітіндінің концентрациясы артқан сайын σ- шамасы өседі.

7.9-суретте концентрация артқанда беттік керілудің өзгерісінің үш жағдайы көрсетілген. Графиктегі қисықтардың үшеуі де таза еріткішке (су) сәйкес келетін бір нүктеден басталады. (1)-еріген зат еріткіштің беттік керілуін төмендетеді; (2)-еріген зат еріткіштің беттік керілуін аздап арттырады; (3)-еріген зат беттік керілуге әсер етпейді.

Полярлы еріткіш – суға байланысты, беттік активті заттарға құрамында көмірсутек радикалы (гидрофобтық немесе олеофильдік бөлік) және полярлы (гидрофильдік) тобы бар органикалық заттар жатады: спирттер, аминдер, карбон қышқылдары және олардың тұздары, т.б. Молекулаларының құрылысы *дифильді* болып келетін органикалық қосылыстар БАЗ-дың сипаттаушы белгісі болып саналады. Көмірсутек тізбектері гидрофобтық, сумен әрекеттесуі әлсіз болатындықтан су бетіне ығыстырылып шығарылады. Сондықтан полярлы тобы жоқ органикалық заттар, мысалы, парафиндер, нафтендер суда ерімейді.



7.9-сурет. Беттік керілудің ерітіндінің концентрациясына тәуелділігі

OH-, NH_2-, COOH- және т.б. гидрофильдік полярлы топтар сумен әрекеттесуге бейім болғандықтан БАЗ-дың суда ерігіштігін қамтамасыз етеді. Ендеше БАЗ-дың суда ерігіштігі көмірсутек радикалының ұзындығына тәуелді болады (гомологтық қатарда ұзындығы өскен сайын ерігіштігі кемиді).

Беттік активті заттардың сулы ерітінділері үшін беттік керілудің концентрацияға тәуелділігі Шишковскийдің эмпирикалық теңдеуіне бағынады:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = B\ln(c/A+1), \qquad (7.25)$$

мұндағы $\Delta\sigma$ – еріткіш пен ерітіндінің беттік керілулерінің айырымы, А мен В – тәжірибе жүзінде табылатын тұрақты шамалар. В мәні белгілі бір гомологтық қатарда тұрақты шама; А тұрақтысы – адсорбциялық активтілік деп аталады. БАЗ молекуласындағы көмірсутек радикалы бір CH_2-тобына ұзарғанда оның адсорбциялық беттік активтілігі 3,2-3,5 есе артады. Бұл ережені *–Дюкло-Траубе ережесі* деп атайды.

7.9-суреттегі 2-қисық беттік-инактивті заттарды сипаттайды. Беттік –инактивті заттарға анорганикалық электролиттер – минерал қышқылдар, негіздер, тұздар жатады. Беттік керілудің мәні, әдетте, соншалықты көп жоғарыламайды, жоғарылауы салыстырмалы жоғары концентрацияларда ғана байқалады.

Жаттығулар

1. Адсорбция дегеніміз не және оның өлшем бірлігі қандай?
2. Молекулалық адсорбция мен хемосорбцияның айырмашылығы неде?
3. Ленгмюр теңдеуін қорытындылау. Оның тұрақтыларын қалай анықтауға болады?
4. Полимолекулалық адсорбция. БЭТ теориясының негіздері.
5. Гиббстің мономолекулалық адсорбция теңдеуі. Беттік-активтілік дегеніміз не?
6. Беттік-активті заттарға кандай заттар жатады? Беттік-инактивті заттарға қандай заттар жатады?
7. Шишковский тендеуі. Дюкло-Траубе ережесі.
8. Капиллярлық конденсация деп қандай құбылысты айтады?

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

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. Физическая химия. /Под ред. *К. С. Краснова*. – М.: Высшая школа,1982 г. – 687 С.

4. *Эткинс П.* Физическая химия. пер. с англ. – М.: Мир, 1980 г. – 580 С.

5. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. – //пер. с англ. – М.: Высшая школа, 1967 г. – 783 С.

6. *Кудряшов И. В., Каретников Г.С.* Сборник примеров и задач по физической химии. –М.: Высшая школа, 1991. –527с.

7. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. *А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.* –Л.: Химия, 1983 г. – 231 С.

8. *Шәбікова Г. Х.* Электрхимия дәрістері. –А: ҚазМУ баспасы, 1992 ж. –193 бет.

9. *Шайхутдинов Е. М., Хұсайынова С. Х.* – Органикалық химия. – А.: ҚазҰТУ, 2001 ж. –262 бет

10. *Харитонов Ю. Я.* Физическая химия. – М.: «ГЭОТАР-МЕДИА», 2009 ж. – 608 С.

11. *Әбдиев Қ. Ж.* Беттік құбылыстар. Адсорбция. –А.: ҚазҰТУ, 2001 ж. –103 б.

12. *Хмельницкий Р. А.* Физическая и коллоидная химия – М.: Высшая школа», 1988 г. – 400 С.

13. *Добычин Д. П., Каданер Л. И. и др.* Физическая и коллоидная химия. – М.: «Просвещение», 1986 г. – 463 С.

14. *Рэмсден Э. Н.* Начала современной химии.– пер. с англ. Л.: «Химия», 1989 г. – 784 С.

15. *Зайцев О. С.* Химия. Современный краткий курс. –М.: Агар, 1997 г. – 416 С.

16. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. //пер. с англ. М.: – «Мир», 1976 г. – 600 С.

17. *Эткинс П., Де Паула Дж.* Физикалық химия. 1-бөлім: Тепе-теңдік термодинамика. – пер. с англ. А.:, 2012. – 596 б.

18. *Шәбікова Г. Х., Оспанова А. Қ., Ашимхан Н. С.* Физикалық химия бойынша есептер мен мысал есептер. –А.: «Қазақ университеті», 2013 ж. – 271 б.

19. *Оспанов Х. К., Қамысбаев Д. Х., Абланова Е. Х., Шәбікова Г. Х.* Физикалық химия.– А.: «Қазақ университеті», 2002 ж. – 689 б.

1-қосымша

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯДА ҚОЛДАНЫЛАТЫН МАТЕМАТИКАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАР

Мұнда физикалық химияның бастапқы курсында қолданылатын негізгі математикалық қатынастар келтірілген.

Алгебра

$ax^2 + bx + c = 0$ квадрат теңдеудің шешімі:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad (1)$$

Егер $(b^2 - 4\ ac) > 0$ болса, онда түбірлері нақты және олар бір-біріне тең емес; бірақ есептің шешімін тек бір ғана түбір беруі мүмкін. Егер $(b^2 - 4\ ac)=0$ болса, онда түбірлер нақты және бір-біріне тең. Егер $(b^2 - 4\ ac) < 0$ болса, онда түбірлер нақты емес және олар бір-біріне тең емес.

Логарифмдер. N санының логарифмі деп N санын алу үшін негіздің (әдетте 10 немесе e=2,718) дәреже көрсеткішін айтамыз. Негізі 10-ға тең логарифмді lg x, ал негізі *e* болатын логарифмді ln x деп жазады.

$$x = 10^{\lg x} \qquad (2)$$

$$x = e^{\ln x} \qquad (3)$$

Негізі *e*-ге тең логарифмдер dx/x өрнегін интегралдағанда пайда болады, ал негізі 10-ға тең логарифмдер көбінесе сандық есептеулерде қолданылады.

Логарифмдердің бір түрінен екінші түріне көшу үшін (2) және (3) теңдеулерді теңестіріп, теңдеудің екі жағынан да ондық логарифм алу керек.

$$\lg x \lg 10 = \ln x \lg e$$

lg 10 = 1 болғандықтан, ал $\lg e = \lg 2{,}718 = 0{,}4343$, онда

$$\lg x = 0{,}4343 \ln x, \qquad (4)$$

$$\ln x = 2{,}303 \lg x. \qquad (5)$$

(5) –қатынас өте маңызды, себебі сандық есептеулерде ln x-тан lg x-ке көшу қажеттілігі жиі туындайды. Логарифмдер – тек сандар және олар тек сандардан ғана алынады. Логарифм өлшемді физикалық шамадан алынатын болса, шын мәнісінде логарифм санның қасындағы өлшемді есептемей-ақ алынатыны айқын.

Жалпы логарифм *сипаттама* деп аталатын бүтін саннан және *мантисса* деп аталатын ондық бөліктен тұрады.

1-мысал. Мына логарифмдер нешеге тең? а) lg 102,5; ln 102,5; lg 0,0025; ln 0,0025.

lg 102,5 = 2,0107; ln 102,5 = 2,303·2,0107 = 4,64,

lg 0,0025 = 0,3979 – 3 = -2,6021; ln 0,0025 = 2,303·(-2,6021) = -6,00.

б) антилогарифмдер нешеге тең?

lg x = 3,570, $x = 10^{3,570}$, $x = 3{,}72 \cdot 10^3$;

lg x = -1,230 = 0,770 – 2, $x = 10^{0,770} \cdot 10^{-2} = 5{,}89 \cdot 10^{-2}$.

Логарифмдердің кейбір қасиеттері келесі теңдеулермен беріледі:

$$\lg ab = \lg a + \lg b \qquad (6)$$

$$\lg \frac{a}{b} = \lg a - \lg b \qquad (7)$$

$$\lg a^n = n \cdot \lg a \qquad (8)$$

$$\lg a^{\frac{1}{n}} = \frac{1}{n} \lg a \qquad (9)$$

Көрсеткіштік функциялар. Физикалық химияда көрсеткіштік теңдеулер жиі қолданылады. Логарифмдік теңдеулер экспоненциалдық түрде де жазылады.

$$\ln x = z, \qquad (10)$$

$$x = e^z. \qquad (11)$$

Көрсеткіштік функциялардың кейбір қасиеттері:

$$a^x a^y = a^{(x+y)}, \quad (12)$$

$$(a^x)^y = a^{xy}, \quad (13)$$

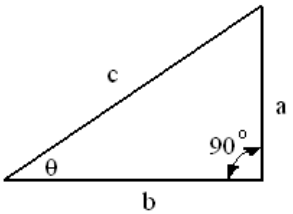
$$a^{-x} = \frac{1}{a^x}, \quad (14)$$

$$a^{\frac{1}{x}} = \sqrt[x]{a}, \quad (15)$$

$$\frac{a^x}{a^y} = a^{x-y}, \quad (16)$$

$$(ab)^x = a^x b^x, \quad (17)$$

Тригонометрия. Мынадай қарапайым тригонометриялық функциялармен жиі кездесеміз:



$$\sin\theta = a/c, \quad (18)$$

$$\cos\theta = b/c, \quad (19)$$

$$\mathrm{tg}\theta = a/b, \quad (20)$$

$$a^2 + b^2 = c^2, \quad (21)$$

$$\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1. \quad (22)$$

Аналитикалық геометрия. Түзу сызықтың теңдеуі

$$y = mx + b, \quad (23)$$

мұндағы m түзудің x-осіне қатысты көлбеулігін сипаттайды; b – мүшесі x=0 болғандағы түзудің y-өсін қиятын кесіндісі.

Егер түзудің кез келген екі нүктесі (x_1, y_1 және x_2, y_2) берілсе, онда көлбеулікті былайша есептеуге болады

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad (24)$$

b кесіндісінің мәнін $x = 0$ болғанда табуға болады немесе белгілі *m* мәнін және түзудегі кез келген нүктенің (x_1, y_1) координатасының мәндерін (23)-теңдеуге қойып, *b* мәнін есептейді.

Жалпы, *x* тәуелсіз айнымалы деп саналады және ол горизонтальдық осьте белгіленеді, ал *y* тәуелді айнымалы деп саналып, вертикаль оське салынады.

Дербес туындылар. Дифференциалдар мен туындыларды қарастырғанда егер функция бірнеше айнымалыларға тәуелді болса, онда дербес туындыларды қолдану қажеттілігі туындайды. Мысалы, егер $u = f(x,y)$ функциясы берілсе, онда *u*-дың *x* бойынша дербес туындысы, яғни $(\frac{\partial u}{\partial x})_y$ – *y* тұрақты болғанда *x*-тің өзгеруіне сәйкес *u*-дың өзгеру жылдамдығы. Дербес туындыдағы *y* индексі *y* – айнымалының тұрақты болып қалатынын көрсетеді. Толық дифференциалы:

$$du = (\frac{\partial u}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial u}{\partial y})_x dy \tag{24}$$

Интегралдар. Физикалық химияда кейбір қарапайым интегралдар қолданылады. Мына интегралдар жиі кездеседі:

$$\int dx = x + C\,, \tag{26}$$

$$\int a\,dx = ax + C, \tag{27}$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C, \tag{28}$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C\,, \tag{29}$$

$$\int e^x\,dx = e^x + C \tag{30}$$

2-қосымша

ЕРІТІНДІЛЕР ДАЙЫНДАУ.

Молярлық – (с) 1л ерітіндідегі еріген заттың моль саны (моль/л).

Молялдық (в) – 1000 г еріткіштегі еріген заттың моль саны (моль/кг).

Мольдік үлес (х) – 1моль ерітіндідегі еріген заттың моль саны.

Массалық үлес **(ω) -**100 г ерітіндідегі еріген заттың грамм саны.

Концентрацияны өрнектеудегі түрлі тәсілдердің есептеулерін келесі мысалмен көрсетуге болады.

Мысал: 1литр ерітіндіде 80,8 г сірке қышқылы (М = 60,1) бар ерітіндінің 20°С температурадағы тығыздығы 1,0097 г·см$^{-3}$.

Молярлық концентрациясы:

$$\frac{80{,}8\ \text{г} \cdot \text{л}^{-1}}{60{,}1\ \text{г} \cdot \text{л}^{-1}} = 1{,}34\ \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$$

Молялдық концентрациясы:

$$\frac{\frac{80{,}8}{60{,}1}}{1009{,}7 - 80{,}8} \cdot 1000 = 1{,}45\ \text{моль}\ \ 1000\ \text{г}\ H_2O - \text{да}$$

Мольдік үлесі:

$$\frac{\frac{80{,}8}{60{,}1}}{\frac{80{,}8}{60{,}1} + \frac{1009{,}7 - 80{,}8}{18}} = 0{,}025$$

0,025 -сірке қышқылының мольдік үлесі,

1,000 – 0,025 = 0,975 - судың мольдік үлесі.

Массалық проценттері:

$$\frac{80,8}{1009,7} \cdot 100 = 8,00\%$$

$$\frac{1009,7 - 80,8}{1009,7} \cdot 100 = 92\% \text{ су}$$

8,00% - сірке қышқылы; 92,00 % -су

3-қосымша

ГРЕК ӘЛІПБИІ

Баспа әріптері	Жазба әріптері	Аталуы	Баспа әріптері	Жазба әріптері	Аталуы
Αα	$\mathcal{A}\alpha$	альфа	Νν	$\mathcal{N}\nu$	ни (ню)
Ββ	$\mathcal{B}\beta$	бэта	Ξξ	$\Xi\xi$	кси
Γγ	$\mathcal{T}r$	гамма	Οο	$\mathcal{O}o$	омикрон
Δδ	$\Delta\delta$	дельта	Ππ	$\mathcal{P}\pi$	пи
Εε	$E\varepsilon$	эпсилон	Ρϱ	$\mathcal{P}\rho$	ро
Ζζ	$Z\zeta$	дзета	Σσ	$\Sigma\sigma\varsigma$	сигма
Ηη	$\mathcal{H}\eta$	эта	Ττ	$T\tau$	тау
Θϑ	$\Theta\vartheta$	тэта	Υυ	$\mathcal{Y}\upsilon$	ипсилон
Ιι	$\mathcal{J}\iota$	иота	Φφ	$\Phi\varphi$	фи
Κκ	$\mathcal{K}\varkappa$	каппа	Χχ	$X\chi$	хи
Λλ	$\Lambda\lambda$	ламбда	Ψψ	$\Psi\psi$	пси
Μμ	$\mathcal{M}\mu$	ми	Ωω	$\Omega\omega$	омега

4-қосымша

ЖАЙ ЗАТТАРДЫҢ, ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЖӘНЕ ИОНДАРДЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ және $\Delta G^{\circ}_{f,298}$ – берілген заттың 101,325 кПа (1атм) қысым мен 298К температурада термодинамикалық тұрақты жай заттардан түзілуінің стандартты энтальпиясы (түзілу жылулығы) және стандартты Гиббс энергиясы (индекс f – formation (түзілу)), $S°_{298}$ және $C°p,_{298}$ – 298 К температурада заттың энтропиясы мен изобарлық жылусыйымдылығының стандартты мәндері.

Кестеде көрсетілген температуралар интервалында жататын T температурасындағы жылусыйымдылық [Дж/(моль*К)] мына теңдеулермен өрнектеледі:

$$C^{\circ}_{p} = a + bT + c'/T^{2} \quad \text{немесе} \quad C^{\circ}_{p} = a + bT + cT^{2}$$

Сәйкес сипаттамалары нөлге тең деп есептелінетін сутек ионына H^{+} қатысты ерітінділердегі иондардың қасиеттері $a=1$ мәнінде берілген.

Зат	ΔH_f^0,298, кДж / моль	S_{298}^0, Дж/ моль· К	$\Delta G_{f,298}^0$ кДж / моль	C_p^0,298 Дж / моль ·К	$C_p^0 = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273-1234
Al (кр.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	-	273-932
As (сұр)	0	35,61	0	24,74	23,28	5,74	-	298-800
Au (кр.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	-	298-1336
B (кр.)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	-7,49	298-1700
Ba-α	0	60,67	0	28,28	22,26	13,81	-	298-643
Ba-β	$\Delta H_{643}^{\alpha\to\beta}=0{,}63$	-	-	-	10,46	29,29	-	643-983
Be (кр.)	0	9,54	0	16,44	19,16	8,87	-4,77	298-1556
Bi (кр.)	0	56,90	0	26,02	18,79	22,59	-	298-544,5
Br (г.)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98 18,33	1,34 3,88	0,36 -0,84 ($c\cdot10^6$)	298-1000 1000-2500
Br^- (г.)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
Br_2 (с.)	0	152,21	0	75,69	75,69	-	-	298-332
Br_2 (г.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298-1600
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11	9,12	13,22	-6,19	298-1200
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298-2500
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,84	20,80	-	-	298-1600
C_2 (г.)	830,86	199,31	774,86	43,21	30,67	3,97	10,19	298-2000
Ca-α	0	41,63	0	26,36	22,22	13,93	-	273-713
Cd-α	0	51,76	0	25,94	22,22	12,30	-	273-594
Cl (г.)	121,34	165,08	105,35	21,84	23,14	-0,67	-0,96	298-2000

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж / моль	S^0_{298}, Дж / моль · К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	$C^0_{p,298}$ Дж / моль · К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Cl (г.)	-233,63	153,25	-239,86	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
Cl_2(г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298-3000
Co-α	0	30,04	0	24,81	19,83	16,75	-	298-700
Cr(кр.)	0	23,64	0	23,35	24,43	9,87	-3,68	298-2000
Cs(кр.)	0	84,35	0	31,38	31,38	-	-	273-301,8
Cu(кр.)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	-	298-1357
D(г.)	221,67	123,24	206,52	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
D_2(г.)	0	144,86	0	29,20	28,58	0,88	1,96($c \cdot 10^6$)	298-1500
F(г.)	79,38	158,64	62,30	22,75	23,70 21,08	-3,21 -0,10	- 2,67	298-500 500-3000
F (г.)	-259,68	145,47	-266,61	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
F_2(г.)	0	202,67	0	31,30	34,56	2,51	-3,51	298-2000
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24 -159,80	24,77 181,00	- 332,36	298-700 700-1000
Ga (кр.)	0	41,09	0	26,07	26,07	-	-	298-302,9
Ge(кр.)	0	31,09	0	23,35	25,02	3,43	-2,34	298-1210
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
H^+(г.)	1536,21	108,84	1517,00	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
H (г.)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
H_2 (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000
Hg (с.)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298-629,9
Hg (г.)	61,30	174,85	31,80	20,79	20,79	-	-	4000 К-ге дейін
I (г.)	106,76	180,67	70,21	20,79	20,07	0,68	0,46	298-3000
I (г.)	-195,02	169,15	-221,92	20,79	20,79	-	-	20 000 К-ге дейін
I_2 (кр.)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	-	298-385
I_2 (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71	298-3000
In (кр.)	0	57,82	0	26,74	20,25	21,59	-	298-430
K (кр.)	0	64,18	0	29,58	5,61	81,17	-	298-335
La (кр.)	0	56,90	0	27,82	25,8	6,70	-	298-1153
Li (кр.)	0	28,24	0	24,73	6,86	46,44	3,51	298-450
Mg (кр.)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	-0,42	298-920
Mn-α	0	32,01	0	26,28	23,85	14,14	-1,59	298-980

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, кДж / моль	S^0_{298}, Дж / моль· К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	C^0_p,298 Дж / моль · К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
Mo (кр.)	0	28,62	0	24,06	21,67	6,95	-	298-2890
N_2(г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	-	298-2500
Na (кр.)	0	51,21	0	28,24	16,82	37,82	-	298-371
Na (с.)	$\Delta H^{бал}_{371} = 2{,}60$	-	-	-	-	-	-	-
Ni-α	0	29,87	0	26,07	16,99	29,46	-	298-633
Ni-β	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{633} = 0{,}38$	-	-	-	25,10	7,53	-	633-1725
O (г.)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298-3000
O^+ (г.)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	-	-	298-2500
O^- (г.)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	-0,02	0,75	298-3000
O_2 (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
O_3 (г.)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298-1500
P (ақ)	0	41,09	0	23,82	23,82	-	-	273-317
P (с.)	$\Delta H^{бал}_{317,3} = 0{,}66$	-	-	-	26,33	-	-	317-550
P (қызыл)	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	-	298-870
P_2 (г.)	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	-4,31	298-2000
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	-	298-01
Pb (с.)	$\Delta H^{бал}_{601} = 4{,}77$	-	-	-	32,49	-3,09	-	601-1200
--Pt (кр.)	0	41,55	0	25,86	24,02	5,61	-	298-2000
Ra (кр.)	0	(71,2)	0	(27,2)	-	-	-	-
Rb (кр.)	0	76,23	0	30,88	30,88	-	-	298-310
S (монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	-	-	368-392
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-	273-368
S (г.)	278,81	167,75	238,31	23,67	-	-	-	-
S_2 (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298-2000
Sb (кр.)	0	45,69	0	25,23	23,10	7,28	-	273-900
Se (кр.)	0	42,44	0	25,36	18,95	23,01	-	273-490
Si (кр.)	0	18,83	0	19,99	22,82	3,86	-3,54	298-1685
Sn (ақ)	0	51,55	0	26,99	21,59	18,10	-	298-505
Sn (с.)	$\Delta H^{бал}_{505} = 7{,}03$	-	-	-	21,54	6,15	12,88	505-800

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, кДж / моль	S^0_{298}, Дж / моль· К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	C^0_p,298 Дж / моль · К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
Sr (кр.)	0	55,69	0	26,36	22,22	13,89	-	298-830
Te (кр.)	0	49,50	0	25,71	19,12	22,09	-	298-720
Th-α	0	53,39	0	27,32	*23,56*	*12,72*	-	298-1600
Ti-α	0	30,63	0	25,02	21,10	10,54	-	298—1155
Ti-α	0	64,18	0	26,32	22,01	14,48	-	273—500
U-α	0	50,29	0	27,66	16,19	30,63	2,05	298—940
W (кр.)	0	32,64	0	24,27	22,91	4,69	-	298—2500
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	-	273—690
Zr-α	0	38,99	0	24,44	21,97	11,63	-	298-1135
Аноргаикалық қосылыстар								
AgBr (кр.)	-100,42	107,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	-	298-700
AgCl (кр.)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298-725
AgI-α	-61,92	115,48	-66,35	54,43	24,35	100,83	-	298-420
$AgNO_3$-α	-124,52	140,92	-33,60	93,05	36,65	189,12	-	298-433
Ag_2O (кр.)	-30,54	121,75	- 10,90	65,86	55,48	29,46	-	298-500
Ag_2S-α	-31,80	143,51	-39,70	76,53	64,60	39,96	-	298-449
Ag_2SO_4(кр.)	-715.88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
$AlBr_3$(кр.)	-513,38	180,25	-490,60	100,50	49,95	169,58	-	298-370
$AlCl_3$(кр.)	-704,17	109,29	-628,58	91,00	77,12	47,83	-	273-453
AlF_3-α	-1510,42	66,48	-1431,15	75,10	72,26	45,86	-9,62	298-727
Al_2O_3(корунд)	-1675,69	50,92	- 1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298-1800
$Al_2(SO_4)_3$(кр.)	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41	366,31	62,59	-112,47	298-1100
$AsCl_3$ (с.)	-305,01	216,31	-259,16	133,47	-	-	-	-
$AsCl_3$ (г.)	-270,34	328,82	-258,04	75,48	82,09	1,00	-5,94	298-2000
As_2O_3(клаудетит)	-653,37	122,72	-577,03	112,21	59,83	175,73	-	298-582
As_2O_3(арсенолит)	-656,89	108,32	-576,16	95,65	35,02	203,34	-	298-548
As_2O_5(кр.)	-921,32	105,44	-478,69	116,52	-	-	-	-
BCl_3 (г.)	-402,96	290,08	-387,98	62,63	70,54	11,97	-10,21	298-1000
BF_3 (г.)	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46	52,05	28,03	-8,87	298-1000

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж / моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	$C^0_{p,298}$ *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
B_2O_3 (кр.)	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76	36,53	106,32	-5,48	298-723
$BaCO_3$ (кр.)	-1210,85	112,13	-1132,77	86,35	86,90	48,95	-11,97	298-1040
$BaCl_2$ (кр.)	-859,39	123,64	-811,71	75,31	71,13	13,97	-	298-1195
Ba(NO3)2(кр.)	-992,07	213,80	-797,23	151,63	*125,73*	149,37	-16,78	298-868
BaO (кр.)	-553,54	70,29	-525,84	46,99	53,30	4,35	-8,28	298-1270
$Ba(OH)_2$ (кр.)	-943,49	100,83	-855,42	97,91	70,71	91,63	-	298-681
$BaSO_4$ (кр.)	-1458,88	132,21	-1348,43	102,09	141,42	0,0	-35,27	298-1300
BeO (кр.)	-598,73	14,14	-569,54	25,56	35,35	16,74	-13,26	298-1175
$BeSO_4$ (кр.)	- 1200,81	77,97	-1089,45	85,69	71,78	99,69	-13,78	298-863
Bi_2O_3 (кр.)	-570,70	151,46	-490,23	113,8	103,51	33,47	-	298-978
CO (г.)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
CO_2 (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37, 11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
$COCl_2$(г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
COS (г.)	- 141,70	231,53	-168,94	41,55	48,12	8,45	-8,20	298-1800
CS_2(с.)	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
CS_2(г.)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800
CaC_2-α	-59,83	69,96	-64,85	62,72	68,62	11,88	-8,66	298-720
$CaCO_3$ (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
$CaCl_2$ (кр.)	-795,92	108,37	-749,34	72,59	71,88	12,72	-2,51	298-1055
CaF_2-*a*	-1220,89	68,45	-1168,46	67,03	59,83	30,46	1,97	298-1000
$CaHPO_4$(кр.)	-1808,56	111,38	-1675,38	110,04	138,41	55,10	-40,38	298-1000
$CaHP0_4 \cdot 2H_2O$	-2397,46	189,45	-2148,60	197,07	-	-	-	-
Ca $(H_2PO_4)_2$	-3114,57	189,54	-2811,81	-	-	-	-	-
Ca $(H_2PO_4)_2$	-3408,29	259,83	-3057,00	258,82	-	-	-	-
Ca $(NO_3)_2$	-938,76	193,30	-743,49	149,33	122,88	153,97	-17,28	298-800
CaO (кр.)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298-1800
$Ca(OH)_2$ (кр.)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00	298-600
CaS (кр.)	-476,98	56,61	-471,93	47,49	42,68	15,90	-	298-1000
$CaSO_4$ (ангидрит)	-1436,28	106,69	-1323,90	99,66	70,21	98,74	-	298-1400

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/моль·К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж/моль	$C^0_{p,298}$ Дж/моль·К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
$Ca_3(PO_4)_2$-α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	201,84	166,02	-20,92	298-1373
$CdCl_2$(кр.)	-390,79	115,27	-343,24	73,22	61,25	40,17	-	298-841
CdO (кр.)	-258,99	54,81	-229,33	43,64	48,24	6,38	-4,90	298-1500
CdS (кр.)	-356,90	71,13	-153,16	47,32	53,97	3,77	-	298-1273
$CdSO_4$(кр.)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,40	-	298-1273
ClO_2 (г.)	104,60	257,02	122,34	41,84	48,28	7,53	-7,74	298-1500
Cl_2O (г.)	75,73	266,23	93,40	45,44	53,18	3,35	-7,78	298-2000
$CoCl_2$ (кр.)	-312,54	109,29	-269,69	78,49	60,29	61,09	-	298-1000
$CoSO_4$(кр.)	-867,76	113,39	-760,83	103,22	-	-	-	-
$CrCl_3$ (кр.)	-556,47	123,01	-486,37	91,80	79,50	41,21	-	298-1218
CrO_3(кр.)	-590,36	73,22	-513,44	69,33	82,55	21,67	-17,49	298-470
Cr_2O_3 (кр.)	-1140,56	81,17	-1058,97	104,52	119,37	9,20	-15,65	298-1800
CsCl (кр.)	-442,83	101,18	-414,61	52,63	49,79	9,54	-	298-918
CsI (кр.)	-336,81	125,52	-331,77	51,88	48,53	11,21	-	298-894
CsOH (кр.)	-406,68	77,82	-354,71	-	-	-	-	-
CuCl (кр.)	-137,24	87,02	-120,06	48,53	38,27	34,38	-	298-703
$CuCl_2$ (кр.)	-205,85	108,07	-161,71	71,88	67,44	17,56	-	298-766
CuO (кр.)	-162,00	42,63	- 134,26	42,30	43,83	16,77	-5,88	298-1359
CuS (кр.)	-53,14	66,53	-53,58	47,82	44,35	11,05	-	298-1273
$CuSO_4$(кр.)	-770,90	109,20	-661,79	98,87	78,53	71,96	-	298-900
Cu_2O (кр.)	-173,18	92,93	-150,56	63,64	56,57	29,29	-	298-1500
Cu_2S (кр.)	-79,50	120,92	-86,27	76,32	39,25	130,54	-	298-376
D_2O (с.)	-294,60	75,90	-243,47	84,31	-	-	-	-
D_2O (г.)	-249,20	198,23	-234,55	34,27	-	-	-	-
$FeCO_3$ (кр.)	-738,15	95,40	-665,09	83,26	48,66	112,13	-	298-855
FeO (кр.)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31	298-1650
FeS-α	- 100,42	60,29	- 100,78	50,54	0,502	167,36	-	298-411
FeS-β	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{411} = 4,39$	-	-	-	50,42	11,42	-	411- 1468
$FeSO_4$(кр.)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж / моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	$C^0_{p,298}$ *Дж / моль · К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
FeS_2(кр.)	- 177,40	52,93	- 166,05	62,17	74,81	5,52	- 12,76	298-1000
Fe_2O_3(кр.)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-32,89	298-1000
Fe_3O_4(кр.)	-1117,13	146,19	- 1014,17	150,79	86,27	208,92	-	298-866
Ga_2O_3(кр.)	-1089,10	84,98	-998,24	92,05	112,88	15,44	-21,00	298-2068
GeO_2(гексаг.)	-554,71	55,27	-500,79	52,09	68,91	9,83	-17,70	298-1390
GeO_2(тетраг.)	-580,15	39.71	-521,59	50,17	66,61	11,59	-17,74	298-1300
HBr (г.)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298-1600
HCN (г.)	132,0000	201,71	121,58	35,90	39,37	11,30	-6,02	298-2500
HCl (г.)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298-2000
HD (г.)	0,32	143,70	-1,47	29,20	29,25	-1,15	2,50 ($c \cdot 10^6$)	298-1500
HF (г.)	-273,30	173,67	-275,41	29,14	26,90	3,43	1,09	298-2500
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298-2000
HNCS (г.)	127,61	248,03	112,89	46,40	26,48	76,99	-34,18 ($c \cdot 10^6$)	298-1000
HNO_3(с.)	-173,00	156,16	-79,90	109,87	-	-	-	-
HNO_3(г.)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-	-
H_2O (кр.)	-291,85	(39,33)	-	-	4,41	109,50	46,47 ($c \cdot 10^6$)	100-273
H_2O(с.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
H_2O(г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500
H_2O_2(с.)	-187.86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	-	298-450
H_2O_2(г.)	- 135.88	234,41	- 105,74	42,39	52,30	11,88	- 11,88	298-1500

кестенің жалғасы

Зат	ΔH_f^0,298, *кДж / моль*	S_{298}^0, *Дж/ моль· К*	$\Delta G_{f,298}^0$ *кДж / моль*	C_p^0,298 *Дж / моль · К*	$C_p^0 = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
H_2S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	-	298-1800
H_2SO_4 (с.)	-813,99	156,90	-690,14	138,91	156,90	28,30	-23,46	298-553
H_3PO_4 (кр.)	-1279,05	110,50	- 1119,20	106,06	49,83	189,24	-	298-316
H_3PO_4 (с.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	-	-	-	-
$HgBr_2$(кр.)	-169,45	170,31	- 152,22	75,32	66,58	29,29	-	298-514
$HgCl_2$(кр.)	-228,24	140,02	- 180,90	73,91	69,99	20,28	-1,89	298-550
HgI_2-α	-305,44	184,05	- 103,05	78,24	72,84	16,74	-	273-403
HgO (қызыл)	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	-	298-800
HgS (қызыл)	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	-	298-800
Hg_2Br_2(кр.)	-207,07	217,70	-181,35	-	-	-	-	-
Hg_2 CL_2(кр.)	-265,06	192,76	-210,81	101,70	92,471	30,96	-	273-798
Hg_2 SO_4(қызыл)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	-	-	-	-
In_2O_3(кр.)	-925,92	107,95	-831,98	92,05	-	-	-	-
$In_2(SO_4)_3$(кр.)	-2725,50	302,08	-2385,87	275,00	200,20	251,04	-	298-943
$KA1(SO_4)_2$(кр.)	-2465,00	204,50	-2235	193,00	234,10	82,34	-58,41	298-1000
KBr (кр.)	-383,80	95,94	-380,60	52,30	48,37	13,89	-	298-543
KC1 (кр.)	-436,68	82,55	-408,93	51,49	41,38	21,76	3,22	298-1000
$KC1O_3$ (кр.)	-391,20	142,97	-289,80	100,25	-	-	-	-
$KC1O_4$ (кр.)	-430,12	151,04	-300,58	112,40	-	-	-	-
KI (кр.)	-327,90	106,40	-323,18	53,00	38,84	28,92	4,93	298-955
$KMnO_4$ (кр.)	-828,89	171,54	-729,14	117,57	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж / моль	S^0_{298}, Дж / моль·К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	$C^0_{p,298}$ Дж / моль ·К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
KNO_3-α	-492,46	132,88	-392,75	96,29	60,88	118,83	-	273-401
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	-	298-522
K_2CO_3 (кр.)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44	80,29	109,04	-	630-1171
K_2CrO_4 (кр.)	-1385,74	200,00	-1277,84	146,00	123,72	74,89	-	298 - 939
$K_2Cr_2O_7$ (кр.)	-2067,27	291,21	-1887,85	219,70	153,38	229,29	-	298 - 671
K_2SO_4 (кр.)	-1433,69	175,56	-1316,04	130,01	120,37	99,58	-17,82	298-856
$LaCl_3$(кр.)	-1070,68	144,35	-997,07	103,60	97,19	21,46	-	298 - 1128
LiCl (кр.)	-408,27	59,30	-384,30	48,39	41,42	23,40	-	298 - 883
$LiNO_3$(кр.)	-482,33	71,13	-374,92	83,26	38,37	150,62	-	273 - 523
LiOH (кр.)	-484,67	42,78	-439,00	49,58	50,17	34,48	9,50	298 - 744
Li_2CO_3(кр.)	-1216,00	90,16	-1132,67	96,20	42,53	177,34	-	298-623
Li_2SO_4(кр.)	-1435,86	114,00	-1321,28	117,60	118,95	93,34	-27,20	298 - 505
$MgCO_3$(кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298 - 750
$MgCl_2$(кр.)	-644,80	89,54	-595,30	71,25	79,08	5,94	-8,62	298 - 900
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	- 11,44	298 - 3000
$Mg(OH)_2$(кр.)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	-	298 - 541
$MgSO_4$(кр.)	-1287,42	91,55	-1173,25	95,60	106,44	46,28	-21,90	298- 1400
$MgSO_4\cdot6H_2O$ (кр.)	-3089,50	348,10	-2635,10	348,10	-	-	-	-
$MnCO_3$ (кр.)	-881,66	109,54	-811,40	81,50	92,01	38,91	-19,62	298 - 700
$MnCl_2$(кр.)	-481,16	118,24	-440,41	72,97	75,48	13,22	-5,73	298-923
MnO (кр.)	-385,10	61,50	-363,34	44,10	46,48	8,12	-3,68	298-1800
MnO_2 (кр.)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,23	298-523
MnS (кр.)	-214,35	80,75	-219,36	49,92	47,70	7,53	-	298-1800

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж/моль*	S^0_{298}, *Дж/моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж/моль*	C°_p,298 *Дж/моль·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
Mn_2O_3(кр.)	-957,72	110,46	-879,91	107,50	-	-	-	-
Mn_3O_4(кр.)	-1387,60	154,81	-1282,91	148,08	144,93	45,27	-9,20	298-1445
NH_3(с.)	-69,87	-	-	80,75	-	-	-	-
NH_3 (г.)	-45,94	192,66	- 16,48	35,16	29,80	25,48	- 1,67	298-1800
$NH_4Al(SO_4)_2$(кр.)	-2353,50	216,31	-2039,80	226,40	-	-	-	-
NH_4Cl-β	-314,22	95,81	-203,22	84,10	-	-	-	-
NH_4NO_3 (кр.)	-365,43	151,04	-183,93	139,33	-	-	-	-
$(NH_4)_2$ SO_4(кр.)	-1180,31	220,08	-901,53	187,30	103,60	280,80	-	298-600
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298-2500
NOCl (г.)	52,59	263,50	66,37	39,37	44,89	7,70	-6,95	298-2000
NO_2(г.)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298-1500
N_2O (г.)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298-2000
N_2O_4(г.)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	- 14,90	298-1000
N_2O_5(г.)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298-2000
$NaA1O_2$(кр.)	-1133,03	70,29	- 1069,20	73,30	87,95	17,70	- 17,74	298-1900
NaBr (кр.)	-361,41	86,82	-349,34	51,90	47,92	13,31	-	-
$NaC_2H_3O_2$(кр.)	-710,40	123,10	-608,96	80,33	-	-	-	-
NaCl (кр.)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	-	298-1070
NaF (кр.)	-573,63	51,30	-543,46	46,86	43,51	16,23	-1,38	298-1265
$NaHCO_3$ (кр.)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	-	298-500
NaI (кр.)	-287,86	98,32	-284,59	52,50	48,88	12,05	-	298-933
$NaNO_3$-α	-466,70	116,50	-365,97	93,05	25,69	225,94	-	298-550

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125,00	13,38	298-566
NaOH (с.)	$\Delta H^{бал}_{595} = 6,36$	-	-	-	89,58	-5,86	-	595-1000
$Na_2B_4O_7$(кр.)	-3276,70	189,50	-3081,80	186,80	206,10	77,09	-37,49	298-1000
Na_2CO_3-α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	-	298-723
Na_2CO_3(с.)	$\Delta H^{бал}_{1127} = 33,00$	-	-	-	-	-	-	-
$Na_2CO_3 10H_2O$ (кр.)	-4077	2172	-3906	536	-	-	-	-
NaH_2PO_4(кр.)	-1544,90	127,57	-1394,24	116,94	-	-	-	-
Na_2HPO_4(кр.)	-1754,86	150,60	-1615,25	136,28	-	-	-	-
Na_2O (кр.)	-417,98	75,06	-379,26	68,89	77, 11	19,33	-12,59	298-1000
Na_2O_2-α	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74,00 I	56,66	-	298-785
Na_2 S (кр.)	-374,47	79,50	-358,13	84,93	82,89	6,86	-	298-1250
Na_2 SO_3(кр.)	-1089,43	146,02	-1001,21	120,08	107,11	43,51	-	298-1000
Na_2 SO_4-α	-1387,21	149,62	- 1269,50	128,35	82,32	154,36	-	298-522
Na_2SO_4-β	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{522} = 10,81$	-	-	-	145,05	54,60	-	522-980
Na_2SO_4-γ	$\Delta H^{\beta\to\gamma}_{920} = 0,33$	-	-	-	142,68	59,31	-	980-1157
$Na_2SO_4 10H_2O$ (кр.)	-4324,75	591,87	-3644,09	547,46	-	-	-	-
Na_2SO_4(с.)	$\Delta H^{бал}_{1157} = 23,01$	-	-	-	197,40	-	-	1157-2000
$Na_2S_2O_3$(кр.)	-1117,13	(225)	(-1043)	145,98	-	-	-	-
Na_2SiF_6(кр.)	-2849,72	214,64	-2696,29	-	-	-	-	-
Na_2SiO_3(кр.)	-1561,43	113,76	-1467,50	111,81	130,29	40,17	-27,07	298-1362
Na_2SiO_3(с.)	$\Delta H^{бал}_{1351} = 51,80$	-	-	-	177,32	-	-	1362-2000

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^{-5}$	
Na_2SiO_3 (шыны)	-1541,64	-	-	179,20	179,20	-	-	298-2000
$Na_2Si_2O_5$-α	-2470,07	164,05	-2324,39	156,50	185,69	70,54	-44,64	298-951
$Na_2Si_2O_5$–β	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{951}=0{,}42$	-	-	-	292,88	-	-	951-1147
$Na_2Si_2O_5$(с.)	$\Delta H^{бсв}_{1147}=35{,}56$	-	-	-	261,21	-	-	1147-2000
$Na_2Si_2O_5$ (шыны)	-2443,04	-	-	-	-	-	-	-
Na_3AlF_6-α	-3309,54	283,49	-3158,53	219,51	172,27	158,45	-	298-834
Na_3AlF_6-β	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{834}=9{,}29$	-	-	-	151,49	144,29	-	834-1279
Na_3AlF_6(с.)	$\Delta H^{бсв}_{1279}=107{,}28$	-	-	-	396,22	-	-	1279-2500
Na_3PO_4(кр.)	-1924,64	224,68	-1811,31	153,57	136,10	67,00	-	298-1600
Na_4SiO_4(кр.)	-2106,64	195,81	-1976,07	184,72	162,59	74,22	-	298-1393
$NiCl_2$(кр.)	-304,18	98,07	-258,03	71,67	73,27	13,23	-4,98	298-1300
NiO-α	-239,74	37,99	-211,60	44,31	-20,88	157,23	16,28	298-525
NiS (кр.)	-79,50	52,97	-76,87	47,11	38,70	26,78	-	273-597
$NiSO_4$(кр.)	-873,49	103,85	-763,76	97,70	125,94	41,51	-	298-1200
PCl_3(с.)	-320,91	218,49	-274,08	131,38	131,38	-	-	298-340
$PC1_3$ (г.)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,10	7,99	298-1000
$PC1_5$(кр.)	-445,89	170,80	-318,36	(138)	(138)	-	-	298-432
$PC1_5$ (г.)	-374,89	364,47	-305,10	112,97	129,49	2,93	-16,40	298-1500
P_2O_3(с.)	(-1097)	(142)	(-1023)	144,4	-	-	-	-
P_2O_5 (кр.)	-1507,2	140,3	-1371,7	(41,8)	35,06	22,61	-	(298-500)
P_4O_{10}(кр.)	-2984,03	228,86	-2697,60	211,71	93,30	407,19	-	298-630
P_4O_{10} (г.)	-2994,49	394,55	-2657,46	190,79	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f},298$, кДж / моль	S^0_{298}, Дж/ моль·К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	$C^1_p,298$ Дж / моль ·К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^{-5}$	
$PbBr_2$(кр.)	-282,42	161,75	-265,94	80,54	77,78	9,20	-	298-640
$PbCO_3$ (кр.)	-699,56	130,96	-625,87	87,45	51,84	119,66	-	298-800
$PbCl_2$(кр.)	-359,82	135,98	-314,56	76,99	66,78	33,47	-	298-768
$PbCl_2$(с.)	$\Delta H^{бсп}_{768}=23,85$	-	-	-	104,18	-	-	768-1226
$PbCl_2$(г.)	-173,64	135,89	-182,02	55,23	56,62	0,96	-	298-2000
PbI_2(кр.)	-175,23	175,35	-173,56	81,17	75,31	19,66	-	298-680
PbO (сары)	-217,61	68,70	-188,20	45,77	37,87	26,78	-	298-1000
PbO (қызыл)	-219,28	66,11	-189,10	45,81	36,15	32,47	-	298-760
PbO_2 (кр.)	-276,56	71,92	-217,55	64,77	53,14	32,64	-	298-1000
Pb_3O_4 (кр.)	-723,41	211,29	-606,17	146,86	177,49	34,39	-29,29	298-1500
PbS (кр.)	-100,42	91,21	-98,77	49,48	46,74	9,20	-	298-1392
PbS (г.)	122,34	251,33	76,25	35, 10	37,32	-2,05	-	1609-2400
$PbSO_4$(кр.)	-920,48	148,57	-813,67	103,22	45,86	129,70	17,57	298-1100
$PtC1_2$ (кр.)	-106,69	219,79	-93,35	(75,52)	67,78	25,98	-	298-854
$PtCl_4$(кр.)	-229,28	267,88	-163,80	(150,86)	112,21	129,70	-	298-600
$RaCl_2$(кр.)	-887,6	144,4	(-842,9)	(80,25)	77,04	10,9	-	298-1000
$Ra(NO_3)_2$(кр.)	-992,27	217,71	(-795,5)	-	-	-	-	-
RaO (кр.)	-544	(71)	(-513)	(46,5)	44,0	8,4	-	298-1000
$RaSO_4$(кр.)	-1473,75	142,35	(-1363,2)	-	-	-	-	-
SO_2(г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000
SO_2Cl_2(с.)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89:	-	-	219-342
SO_2Cl_2(г.)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298-1000
SO_3(г.)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98 91,28	11,75 -3,84	-6,37 -119,61	298-1300 1000-2000

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж / моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
$SbCl_3$(кр.)	-381,16	183,26	-322,45	110,46	43,10	213,80	-	273-346
$SbCl_3$(г.)	-311,96	338,49	-299,54	77,40	83,05	0,00	-4,98	298-1000
Sb_2O_3(кр.)	-715,46	132,63	-636,06	111,76	92,05	66,11	-	298-930
Sb_2O_5(кр.)	-1007,51	125,10	-864,74	117,61	45,86	241,04	-	298-500
Sb_4O_6(кр.)	-1417,12	282,00	-1263,10	223,80	-	-	-	-
Sb_2S_3(қара)	-157,74	181,59	-156,08	123,22	101,29	55,23	-	273-820
$SiCl_4$(с.)	-687,85	239,74	-620,75	145,27	145,27	-	-	298-330
$SiCl_4$(г.)	-657,52	330,95	-617,62	90,37	101,46	6,86	-11,51	298-1000
SiF_4(г.)	-1614,94	282,38	-1572,66	73,64	91,46	13,26	-19,66	298-1000
SiH_4(г.)	34,73	204,56	57,18	42,89	46,26	36,76	-12,77	298-1500
SiO_2(кварц-α)	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846
SiO_2(кварц-β)	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{846} = 0{,}63$	-	-	-	60,29	8,12	-	846-2000
SiO_2 (тридимит-α)	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	-	298-390
SiO_2 (тридимит-β)	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{390} = 0{,}29$	-	-	-	57,07	11,05	-	390-2000
SiO_2 (кристобалит-α)	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	-	298-515
SiO_2 (кристобалит-β)	$\Delta H^{\alpha\to\beta}_{515} = 1{,}30$	-	-	-	60,25	8,54	-	515-2000
SiO_2(шыны)	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	- 14,44	298-2000
$SnCl_2$(кр.)	-330,95	131,80	-288,40	75,58	50,63	83,68	-	298-520
$SnCl_2$(с.)	$\Delta H^{\text{бп}}_{520}$=14,52	-	-	-	96,23	-	-	520-925
$SnCl_4$(с.)	-528,86	258,99	-457,74	165,27	165,27	-	-	298-388
$SnCl_4$(г.)	-489,11	364,84	-449,55	98,32	106,98	0,84	-7,82	298-1000

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж / моль	S^0_{298}, Дж/ моль·К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	$C^0_{p,298}$ Дж / моль ·К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	
SnO (кр.)	-285,98	56,48	-256,88	44,35	39,96	14,64	-	298-1200
SnO (г.)	20,85	232,01	-2,39	31,76	35,23	1,34	-3,51	298-2000
SnO_2(кр.)	-580,74	52,30	-519,83	52,59	73,85	10,04	-21,59	298-1500
SnS-α	-110,17	76,99	-108,24	49,25	35,69	31,30	3,77	298-875
SnS-β	$\Delta H^{\alpha-\beta}_{875}$=0,67	-	-	-	40,96	15,65	-	875-1150
SrO (кр.)	-592,04	54,39	-562,10	45,03	50,75	5,27	-6,49	298-1800
$SrSO_4$(кр.)	-1444,74	117,57	-1332,42	107,79	91,20	55,65	-	298-1600
$TeC1_4$ (кр.)	-323,84	200,83	-236,00	138,49	138,49	-	-	298-500
TeF_6 (г.)	- 1369,00	335,89	- 1273,11	117,32	152,08	3,10	-31,71	298-2000
TeO_2(кр.)	-323,42	74,06	-269,61	63,88	65,19	14,56	-5,02	298-1000
$Th(OH)_4$(кр.)	-1764,7	134	-1588,6	-	-	-	-	-
ThO_2 (кр.)	-1226,75	65,23	- 1169,15	61,76	66,27	12,05	-6,69	298-2000
ThS_2(кр.)	-627,60	96,23	-621,34	74,67	71,80	9,62	-	298-2180
$Th(SO_4)_2$(кр.)	-2541,36	148,11	-2306,04	173,46	104,60	230,96	-	298-900
$TiCl_4$(с.)	-804,16	252,40	-737,32	145,20	142,79	8,71	-0,16	298-410
$TiCl_4$ (г.)	-763,16	354,80	-726,85	95,45	107,18	0,47	- 10,55	298-2000
TiO_2(рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298-2140
TiG_2 (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298-2000
TlCl (кр.)	-204,18	111,29	- 184,98	52,70	50,21	8,37	-	298-700
TlCl (г.)	-68,41	256,06	-92,38	36,23	37,40	0,00	-1,05	298-2000
$T1_2O$(кр.)	-167,36	134,31	- 138,57	68,54	56,07	41,84	-	298-850
UF_4(кр.)	-1910,37	151,67	-1819,74	115,98	107,53	29,29	-0,25	298-1309
UF_4(с.)	$\Delta H^{фп}_{1309}$=58,6	-	-	-	133,98	37,68	-	1309-1500
UF_4 (г.)	-1591,55	349,36	- 1559,87	90,79	-	-	-	-
UF_6(кр.)	-2188,23	227,61	-2059,82	167,49	52,72	384,93	-	273-337
UF_6(с.)	$\Delta H^{фп}_{337}$=19,22	-	-	-	198,32	-	-	337-450
UF_6 (г.)	-2138,61	377,98	-2055,03	129,74	151,04	5,44	-20,38	298-1000
UO_2(кр.)	-1084,91	77,82	- 1031,98	63,71	80,33	6,78	-16,57	298-1500
UO_2F_2(кр.)	-1637,20	135,56	- 1541,06	103,05	222,88	8,62	-19,92	298-1500
$UO_2(NO_3)_2$(кр.)	-1348,99	276,33	-1114,76	-	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
U_3O_8 (кр.)	-3574,81	282,42	-3369,50	237,24	282,42	30,94	-49,96	298-900
WO_3(кр.)	-842,91	75,90	-764,11	72,79	87,65	16,17	-17,50	298-1050
WS_2(кр.)	-259,41	64,85	-249,98	63,55	68,63	15,61	-8,66	298-1500
$ZnCO_3$(кр.)	-812,53	80,33	-730,66	80,08	38,91	138,07	-	298-500
$ZnCl_2$(кр.)	-415,05	111,46	-369,39	67,53	60,67	23,01	-	298-590
$ZnCl_2$(г.)	-265,68	276,56	-269,24	56,90	60,25	0,84	-	1005-2000
ZnO (кр.)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298-1600
ZnS (кр.)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298-1290
$ZnSO_4$(кр.)	-981,36	110,54	-870,12	99,06	76,36	76,15	-	298-1020
$Zn(OH)_2$(кр.)	-645,43	76,99	-555,92	74,27	-	-	-	-
$ZrCl_4$ (кр.)	-979,77	181,42	-889,27	119,77	124,97	14,14	-8,37	298-607
$ZrCl_4$ (г.)	-869,31	368,19	-834,50	98,32	107,46	0,29	-8,26	607-2000
ZrO_2-α	-1097,46	50,36	- 1039,72	56,05	69,62	7,53	-14,06	298-1480

Органикалық қосылыстар
Көмірсутектер

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH_4(г)метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298-1500
C_2H_2(г.) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298-1000
C_2H_4(г.) этилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298-1500
C_2H_6(г.) этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298-1500
C_3H_4(г.) пропадиен (аллен)	192,13	243,93	202,36	58,99	13,05	175,31	-71,17	298-1000
C_3H_6(г.) пропен	20,41	266,94	62,70	63,89	12,44	188,38	-47,60	298-1000

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	$C^0_{p,298}$ *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C_3H_5(г.) циклопропан	53,30	237,44	104,38	55,94	-14,94	268,91	- 105,90	298-1000
C_3H_8(г.) пропан	- 103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298-1500
C_4H_6 (г.)1,2-бутадиен	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74	234,43	-84,73	298-1000
C_4H_6 (г.) 1,3-бутадиен (дивинил)	110,16	278,74	150,64	79,54	8,08	273,22	-111,75	298-1000
C_4H_8 (г.) 1-бутен	-0,13	305,60	71,26	85,65	21,47	258,40	-80,84	298-1500
C_4H_8 (г.) 2-бутен, *цис-*	-6,99	300,83	65,82	78,91	-2,72	307,11	-111,29	298-1000
C_4H_8 (г.) 2-бутен, *транс-*	- 11,17	296,48	62,94	87,82	20,78	250,88	-75,93	298-1000
C_4H_8(г.) 2-метилпропен	-16,90	293,59	58,07	89,12	22,30	252,07	-75,90	298-1000
C_4H_8 (г.) циклобутан	26,65	265,39	110,03	72,22	-24,43	365,97	-140,88	298-1000
C_4H_{10} (г.) бутан	- 126,15	310,12	-17,19	97,45	18,23	303,56	-92,65	298-1500
C_4H_{10} (г.) 2-метилпропан (изобутан)	-134,52	294,64	-20,95	96,82	9,61	344,79	-128,83	298-1000
C_5H_8 (с.) 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)	49,40	229,40	145,22	153,20	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	ΔH_f^0,298, *кДж / моль*	S_{298}^0, *Дж/ моль·К*	$\Delta G_{f,298}^0$ *кДж / моль*	C_p,298 *Дж / моль ·К*	$C_p^0 = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C_5H_8 (г.) 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)	75,73	315,64	145,84	104,60	14,23	345,60	-138,49	298-1000
C_5H_{10}(с.) циклопентан	-105,97	204,40	36,22	126,82	-	-	-	-
C_5H_{10}(г.) циклопентан	-77,24	292,88	38,57	83,01	-42,43	475,30	-182,51	298-1000
C_5H_{12}(с.) пентан	-173,33	262,85	-9,66	172,90	-	-	-	-
C_5H_{12}(г.) пентан	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90	425,93	-154,39	298-1000
C_5H_{12}(с.) 2-метилбутан (изопентан)	-179,28	260,37	-14,86	164,85	-	-	-	-
C_5H_{12}(г.) 2-метилбутан (изопентан)	-154,47	343,59	-14,87	118,78	2,05	439,32	-160,54	298-1000
C_5H_{12} (г.) 2,2-диметил-пропан(неопе	-165,98	306,39	-15,29	121,63	-0,75	463,59	-179,16	298-1000
C_6H_6 (с.) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	--	281-353
C_6H_6 (г.) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	169,87	298-1000
C_6H_{12}(с.) циклогексан	-156,23	204,35	26,60	156,48	-	-	-	-
C_6H_{12} (г.) циклогексан	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,00	298-1000

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f\,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C_6H_{14} (с.) гексан	-198,82	296,02	-4,41	194,93	-	-	-	-
C_6H_{14} (г.) гексан	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66	505,85	- 184,43	298-1000
C_7H_8(с.) толуол	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62	326,98	-	281-382
C_7H_8 (г.) толуол	50,00	320,66	122,03	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298-1000
C_7H_{16} (с.) гептан	-224,54	328,79	0,73	138,91	-	-	-	-
C_7H_{16}(г.) гептан	- 187,78	427,90	7,94	165,98	10,00	587,14	-215,56	298-1000
C_8H_6(г)этинил бензол (фенилацетил	327,27	321,67	361,80	114,89	-1,97	449,49	-191,59	298-1000
C_8H_8 (с.) фенилэтилен (стирол)	103,89	237,57	202,41	182,59	-	-	-	-
C_8H_8 (г.) фенилэтилен (стирол)	147,36	345,10	213,82	122,09	-7,32	494,42	-202,92	298-1000
C_8H_{10} (с.) этилбензол	-12,48	255,35	119,65	186,56	-	-	-	-
C_8H_{10}(г.) этилбензол	29,79	360,45	130,59	128,41	-15,61	548,82	-220,37	298-1000
о-C_8H_{10} (с.) *о*-ксилол	-24,43	246,02	110,48	187,86	-	-	-	-
о-C_8H_{10} (г.) *о*-ксилол	19,00	352,75	122,09	133,26	*0,04*	*504,59*		
м-C_8H_{10} (с.) *м*-ксилол	-25,42	252,17	107,66	183,26	-	-	-	-

кестенің жалғасы

м-C_8H_{10} (г.) *м*-ксилол	17,24	357,69	118,86	127,57	-11,30	526,64	-204,76	298-1000
п-C_8H_{10} (с.) *п*-ксилол	-24,43	247,69	109,98	183,68	-	-	-	-
п-C_8H_{10} (г.) *п*-ксилол	17,95	352,42	121,14	126,86	-10,67	521,03	-200,66	298-1000
C_8H_{18}(с.)	-249,95	360,79	6,40	254,14	-	-	-	-
C_8H_{18}(г.) октан	-208,45	466,73	16,32	188,87	11,84	666,51	-244,93	298-1000
$C_{10}H_8$(кр.) нафталин	78,07	166,90	201,08	165,27	-	-	-	-
$C_{10}H_8$ (с.) нафталин	(97)	251,63	(195)	-	(180)	-	-	352-490
$C_{10}H_8$(г.) нафталин	150,96	335,64	223,66	132,55	-26,48	609,48	-255,01	298-1000
$C_{10}H_8$(г.) азулен	279,91	337,86	351,95	128,41	-34,85	627,06	-264,85	298-1000
$C_{12}H_{10}$(кр.) дифенил	100,50	205,85	254,24	197,07	-	-	-	-
$C_{12}H_{10}$(с.) дифенил	(119,32)	259,87	(256,95)	-	140,00	393,30	-	350-528
$C_{12}H_{10}$(г.) дифенил	182,09	392,67	280,12	162,34	-36,36	763,58	-325,56	298-1000
$C_{14}H_{10}$ (кр.) антрацен	129,16	207,44	285,84	207,94	-	-	-	-
$C_{14}H_{10}$(кр.) фенантрен	116,15	211,84	271,52	234,30	-	-	-	-
Оттекті қосылыстар								
Зат	ΔH_f^0,298, *кДж / моль*	S_{298}^0, *Дж / моль · К*	$\Delta G_{f,298}^0$ *кДж / моль*	C_p^J,298 *Дж / моль · К*	18,82 CH_2O (г.)	58,38 CH_2O (г.)	-15,61 CH_2O (г.)	Температуралық интервал, К
CH_2O (г.) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	35,39	$C_p^0 = f(T)$ тендеудің коэффициенттері			298-1500
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH_2O_2(с.) құмырсқа қышқылы	-424,76	128,95	-361,74	99,04	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	$C^0_{p,298}$ *Дж / моль · К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH_2O_2(г.) құмырсқа қышқылы	-378,80	248,77	-351,51	45,80	19,40	112,80	-47,50	298-1000
CH_4O (с.) метанол	-238,57	126,78	-166,27	81,60	-	-	-	-
CH_4O (г.) метанол	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298-1000
$C_2H_2O_4$ (кр.) қымыз қышқылы	-829,94	120,08	-701,73	109,00	-	-	-	-
C_2H_4O (г.) ацетальдегид	-166,00	264,20	- 132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70	298-1000
C_2H_4O (г.) этиленоксид	-52,63	242,42	- 13,09	48,50	-2,02	190,60	-73,60	298-1000
$C_2H_4O_2$(с.) сірке қышқылы	-484,09	159,83	-389,36	123,43	-	-	-	-
$C_2H_4O_2$ (г.) сірке қышқылы	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298-1000
C_2H_6O (с.) этанол	-276,98	160,67	-174,15	111,96	-	-	-	-
C_2H_6O (г.) этанол	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298-1000
C_2H_6O(г.) диметил эфирі	-184,05	267,06	-112,94	65,81	16,18	183,90	-58,70	298-1000
$C_2H_6O_2$ (с.) этиленгликоль	-454,90	167,32	-323,49	151,0	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж / моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	$C^0_{p,298}$ *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
$C_2H_6O_2$ (г.) этиленгликоль	-389,32	323,55	-304,49	93,30	44,26	200,50	-77,90	298-1000
C_3H_6O (с.) ацетон	-248,11	200,41	-155,42	125,00	-	-	-	-
C_3H_6O (г.) ацетон	-217,57	294,93	-153,05	74,90	22,47	201,80	-63,50	298-1500
C_3H_8O (с.) 1-пропанол	-304,55	192,88	-170,70	148,60	-	-	-	-
C_3H_6O (г.) 1-пропанол	-257,53	324,80	-163,01	87,11	13,10	277,50	-98,44	298-1000
изо-C_3H_6O (с.) 2-пропанол	-318,70	180,00	-181,01	153,40	-	-	-	-
изо-C_3H_6O (г.) 2-пропанол	-272,59	309,91	-373,63	88,74	8,67	303,10	-115,80	298-1000
$C_3H_8O_3$ (с.) глицерин	-668,60	204,47	-477,07	223,01	-	-	-	-
$C_4H_4O_4$ (кр.) малеин қышқылы	-790,61	159,41	-631,20	136,82	-	-	-	-
$C_4H_4O_4$ (кр.) фумар қышқылы	-811,07	166,10	-653,65	141,84	-	-	-	-
$C_4H_8O_2$ (с.) май қышқылы	-524,30	255,00	-376,69	177,82	-	-	-	-
$C_4H_8O_2$ (с.) этилацетат	-479,03	259,41	-332,74	169,87	-	-	-	-
$C_4H_8O_2$ (с.) 1,4-диоксан	-400,80	196,60	-235,78	152,90	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль · К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
$C_4H_{10}O$(с.) бутанол	-125,56	225,73	-160,88	183,26	-	-	-	-
$C_4H_{10}O$(г.) бутанол	-274,43	363,17	-150,73	110,00	14,68	358,10	-129,00	298-1000
$C_4H_{10}O$(с.) диэтил эфирі	-279,49	253,13	-123,05	173,30	-	-	-	-
$C_4H_{10}O$(г.) диэтил эфирі	-252,21	342,67	-122,39	112,51	21,09	341,70	-117,90	298-1000
$C_5H_{10}O$(с.) циклопентанон	-300,16	205,85	-127,84	184,00	-	-	-	-
$C_5H_{12}O$(с.) амил спирті	-357,94	254,80	-161,30	209,20	-	-	-	-
$C_5H_{12}O$(г.) амил спирті	-302,38	402,54	-149,79	132,88	6,29	474,90	-182,45	298-1000
$C_6H_4O_2$(кр.) хинон	-186,82	161,08	-85,62	132,00	-	-	-	-
C_6H_6O(кр.) фенол	-164,85	144,01	-50,21	134,70	-	-	-	-
$C_6H_6O_2$(кр.) гидрохинон	-362,96	140,16	-216,68	139,74	-	-	-	-
$C_7H_6O_2$(кр.) бензой қышқылы	-385,14	167,57	-245,24	145,18	-	-	-	-
C_7H_8O(с.) бензил спирті	-161,00	216,70	-27,40	217,80	-	-	-	-
$C_8H_6O_4$(кр.) фтал қышқыл ангидриді	-460,66	179,49	-330,96	161,80	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль· К*	$\Delta G^0_{f\,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^6$	
$C_8H_6O_4$ (кр.) фтал қышқылы	-782,24	207,94	-591,54	188,20	-	-	-	-
$C_{12}H_{10}O_4$ (кр.) хингидрон	-563,6	-	-	-	-	-	-	-
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (кр.) сахароза	-2222,12	360,24	-1544,70	425,00	-	-	-	-
Галогендік қосылыстар								
CCl_2F_2 (г.) дихлордифторметан (фреон-12)	-477,14	300,79	-438,50	72,40	-	-	-	-
CCl_3F (г.) трихлорфторметан (фреон-11)	-285,15	309,74	-245,85	77,99	-	-	-	-
CCl_4 (с.) тетрахлорметан	-132,84	216,19	-62,66	131,70	-	-	-	-
CCl_4 (г.) тетрахлорметан	-100,42	310,12	-58,23	83,76	59,36	97,00	-49,57	298-1000
CF_4 (г.) тетрафторметан	-933,03	261,50	-888,46	61,46	24,10	146,20	-70,26	298-1000
$CHClF_2$ (г.) хлордифторметан (фреон-22)	-479,12	280,84	-448,02	55,85	-	-	-	-
$CHCl_2F$ (г.) дихлорфторметан (фреон-21)	-282,19	293,05	-251,70	60,98	-	-	-	-
$CHCl_3$ (с.) трихлорметан (хлороформ)	-132,21	202,92	-71,85	116,30	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *қДж / моль*	S^0_{298}, *Дж / моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *қДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
$CHCl_3$ (г.) трихлорметан	-101,25	295,64	-68,52	65,73	29,50	148,90	-90,70	298-773
CHF_3 (г.) трифторметан	-697,51	259,58	-663,11	51,04	16,51	133,40	-58,96	298-1000
CH_2Cl_2 (с.) дихлорметан	-124,26	178,66	-70,45	100,00	-	-	-	-
CH_2Cl_2 (г.) дихлорметан	-95,39	270,24	-68,87	51,13	22,09	111,30	-46,36	298-1000
CH_2F_2 (г.) дифторметан	-452,88	246,60	-425,36	42,88	11,39	118,20	-46,00	298-1000
CH_3Br (г.) бромметан	-37,66	245,81	-28,18	42,43	18,53	89,40	-27,28	298-1500
CH_3Cl (г.) хлорметан	-86,31	234,47	-62,90	40,75	15,57	92,74	-28,31	298-1500
CH_3F (г.) фторметан	-246,90	222,80	-223,04	37,48	11,87	94,58	-29,30	298-1500
CH_3I (с.) иодметан	-13,76	162,76	15,10	127,2	-	-	-	-
CH_3I (г.) иодметан	13,97	254,01	15,63	44,14	19,67	92,67	-32,28	298-1000
C_2H_5Cl (г.) хлорэтан	-111,72	275,85	-60,04	62,72	11,63	193,00	-72,92	298-1000
C_2H_5Cl (г.) фторэтан	-261,50	264,93	-209,60	59,04	8,27	190,90	-69,55	298-1000
C_2H_5Cl (с.) хлорбензол	10,79	209,20	89,17	145,60	-	-	-	-
C_6H_5Cl (г.) хлорбензол	51,84	313,46	99,15	98,03	-3,09	388,92	-166,25	298-1000
C_6H_5F (с.) фторбензол	-151,17	205,94	-74,84	146,40	-	-	-	-
C_6H_5F (г.) фторбензол	-116,57	302,63	-69,06	94,43	-9,91	401,30	-171,40	298-1000

кестенің жалғасы

Зат	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж / моль	S^0_{298}, Дж / моль·К	$\Delta G^0_{f,298}$ кДж / моль	$C^t_{p,298}$ Дж / моль · К	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
$C_7H_5F_3$ (с.) фенилтрифторметан	-637,64	271,50	-518,74	188,40	-	-	-	-
$C_7H_5F_3$ (г.) фенилтрифторметан	-600,07	372,58	-511,29	116,10	-7,36	472,10	-193,40	298-1000
Азотты қосылыстар								
CH_2N_2 (г.) диазометан	192,46	242,80	217,78	48,85	54,02	31,50	-13,16 ($c' \cdot 10^{-5}$)	298-1000
CH_3NO_2 (г.) нитрометан	-74,73	275,01	-7,00	57,32	11,76	172,60	-66,49	298-1000
CH_4N_2O (кр.) карбамид (мочевина)	-333,17	104,60	-197,15	93,14	-	-	-	-
CH_5N (г.) метиламин	-23,01	242,59	32,18	50,08	14,70	132,60	-41,08	298-1000
CH_6N_2 (с.) метилгидразин	53,14	165,94	179,15	134,72	-	-	-	-
CH_6N_2 (г.) метилгидразин	85,35	278,70	177,76	71,13	25,31	178,99	-56,40	298-1500
$C_2H_5NO_2$ (кр.) аминсірке қышқылы (гликоколь)	-524,67	109,20	-366,84	100,42	-	-	-	-
C_2H_7N (г.) диметиламин	-18,83	272,96	67,91	69,04	4,54	242,10	-86,84	298-1000
C_3H_3N (г.) акрилонитрил	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46	164,50	-64,14	298-1000
C_3H_9N (г.) триметиламин	-23,85	288,78	98,79	91,76	1,60	341,00	-129,30	298-1000
C_5H_5N (с.) пиридин	99,96	177,90	181,31	132,72	-	-	-	-

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH_5N (г.) пиридин	140,16	282,80	190,23	78,12	-18,45	370,10	-154,30	298-1000
$C_6H_5NO_2$ (с.) нитробензол	15,90	224,26	146,20	(186)	-	-	-	-
C_6H_7N (с.) анилин	31.09	191,29	149,08	190,79	-	-	-	-
C_6H_7N (г.) анилин	86,86	319,20	166,67	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298-1000
Күкіртті қосылыстар								
CH_4S (г.) метантиол	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00	108,66	-35,56	298-1000
C_2H_4S (с.) тиациклопропан	51,92	162,51	94,24	-	-	-	-	-
C_2H_4S (г.) тиациклопропан	82,22	255,27	96,88	53,68	2,38	196,23	-80,58	298-1000
C_2H_6S (с.) диметилсульфид	-65,40	196,40	5,73	117,24 (290 К)	89,33	96,23	-	270-290
C_2H_6S (г.) диметилсульфид	-37,53	285,85	6,93	74,10	24,98	182,30	-60,21	298-1000
C_2H_6S (г.) этантиол	-46,11	296,10	-4,71	72,68	20,00	197,36	-69,33	298-1000
$C_2H_6S_2$ (с.) диметилдисульфид	-62,59	235,39	6,43	146,00	112,13	112,97	-	300-350
$C_2H_6S_2$ (г.) диметилдисульфид	-24,14	336,64	14,69	94,31	38,91	207,65	-73,72	298-1000
C_3H_6S (с.) тиациклобутан	25,27	187,11	100,88	113,46	62,34	171,54	-	270-330

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$	
C_3H_6S (г.) тиациклобутан	61,13	285,22	107,49	69,33	-8,03	293,59	-115,39	298-1000
C_4H_4S (с.) тиофен	81,04	181,17	121,22	123,93	74,06	167,36	-	270-340
C_4H_4S (г.) тиофен	115,73	278,86	126,78	72,89	-4,27	296,52	- 126,82	298-1000
C_4H_8S (с.) тиациклопентан	-72,43	207,82	37,63	140,32	70,50	234,30	-	270-340
C_4H_8S (г.) тиациклопентан	-33,81	309,36	45,98	90,88	-11,46	389,66	-155,85	298-1000
$C_4H_{10}S$ (с.) диэтилсульфид	-119,33	269,28	11,32	171,86	111,71	200,83	-	270-320
$C_4H_{10}S$ (г.) диэтилсульфид	-83,47	368,02	17,74	111,03	20,84	358,44	-120,75	298-1000
$C_4H_{10}S_2$ (с.) диэтилдисуль-фид	-120,04	305,01	9,47	203,96	152,59	172,38	-	270-300
$C_4H_{10}S_2$ (г.) диэтилдисуль-фид	-74,64	414,51	22,23	141,34	39,04	380,28	-151,34	298-1000
$C_5H_{10}S$ (с.) тиациклогексан	-105,94	218,24	41,64	163,23	64,73	330,54	-	292-340
$C_5H_{10}S$ (г.) тиацикло гексан	-63,26	323,26	53,01	108,20	-39,12	558,56	-216,77	298-1000
C_6H_6S (с.) бензолтиол (тиофенол)	63,89	222,80	133,99	173,22	115,69	192,46	-	300-370
C_6H_6S (г.) бензолтиол (тиофенол)	111,55	336,85	147,65	104,89	-3,01	413,92	-173,30	298-1000

кестенің жалғасы

Зат	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	C^0_p,298 *Дж / моль ·К*	$C^0_p = f(T)$ теңдеудің коэффициенттері			Температуралық интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C_2H_4OS (с.) тиосірке қышқылы	-219,20	-	-	-	-	-	-	-
C_2H_4OS (г.) тиосірке қышқылы	-181,96	313,21	154,01	80,88	39,50	157,03	-60,04	298-1000

Сулы ерітіндідегі иондар

Ион	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль· К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*	Ион	ΔH^0_f,298, *кДж / моль*	S^0_{298}, *Дж/ моль·К*	$\Delta G^0_{f,298}$ *кДж / моль*
Ag^+	105,75	73,39	77,10	CH_3COO^-	-485,64	87,58	-369,37
Al^{3+}	-529,69	-301,25	-489,80	CN^-	150,62	96,45	171,58
AsO^{3-}_4	-890,06	-167,28	-648,93	CNO^-	-145,90	101,13	-96,07
Ba^{2+}	-524,05	8,79	-547,50	CNS^-	74,27	146,05	89,96
Br^-	-121,50	82,84	-104,04	CO^{2-}_3	-676,64	-56,04	-527,60
BrO^-_3	-83,68	163,18	1,53	$C_2O^{2-}_4$	-824,25	51,04	-674,86
Ca^{2+}	-542,66	-55,23	-552,70	HPO^{2-}_3	-969,01	(16,81)	-811,70
Cd^{2+}	-75,31	-70,92	-77,65	HPO^{2-}_4	-1292,14	-33,47	-1089,28
Cl^-	-167,07	56,74	-131.29	HS^-	-17,57	62,76	12,15
ClO^-	- 110,04	32,97	-36,61	HSO^-_3	-627,98	132,38	-527,32
ClO^-_2	-66,53	101,25	17,12	HSO^-_4	-887,77	127,97	-755,23
ClO^-_3	-95,56	164,43	-0,19	$H_2PO^-_3$	-969,43	79,50	-830,81
ClO^-_4	-123,60	183,68	-3,40	HF^-_2	-660,65	67,78	-581,52
Co^{2+}	-56,61	-110,46	-53,64	$H_2PO^-_4$	-1296,29	90,37	-1130,34
Co^{3+}	94,14	-285,01	129,70	Hg^{2+}	173,47	-25,15	164,68
Cr^{2+}	-138,91	41,87	-183,26	Hg^{2+}_2	171,75	82,17	153,60

кестенің жалғасы

Cr^{3+}	-235,98	-215,48	-223,06	I^-	-56,90	106,69	-51,94
CrO_4^{2-}	-875,42	46,02	-720,91	I_3^-	-51,46	239,32	-51,42
$Cr_2O_7^{2-}$	-1490,93	270,39	- 1295,62	IO_3^-	-220,52	117,78	-127,16
Cs^+	-258,04	132,84	-291,96	K^+	-252,17	101,04	-282,62
Cu^+	72,80	44,35	50,00	Li^+	-278,45	11,30	-292,86
Cu^{2+}	66,94	-92,72	65,56	Mg^{2+}	-461,75	-119,66	-455,24
$CuNH_3^{2+}$	-36,86	17,90	15,76	Mn^{2+}	-220,50	-66,94	-229,91
$Cu(NH_3)^+_2$	-151,04	263,59	-65,37	MnO_4^-	-533,04	196,23	-440,28
$Cu(NH_3)^{2+}_2$	-140,21	117,74	-30,50	NH_4^+	-132,80	112,84	-79,52
$Cu(NH_3)^{2+}_3$	-244,01	204,24	-73,18	NO_2^-	-104,60	139,85	-37,16
$Cu(NH_3)^{2+}_4$	-346,52	280,50	-111,51	NO_3^-	-207,38	146,94	-111,49 261,90
$Cu(NH_3)^{2+}_5$	-448,23	309,47	-134,64	Na^+	-240,30	58,41	-261,90
F^-	-333,84	-14,02	-279,99	Ni^{2+}	-53,14	-126,05	-45,56
Fe^{2+}	-87,86	-113,39	-84,88	OH^-	-230,02	-10,71	-157,35
Fe^{3+}	-47,70	-293,30	-10,53	PO^{3-}_4	-1277,38	-220,29	-1018,81
H^+	0	0	0	Pb^{2+}	(-1,18)	-24,32	(11,82)
$HCOO^-$	-426,22	90,81	-351,54	$PtCl^{2-}_4$	-500,82	125,64	-354,01
HCO_3^-	-691,28	92,57	-586,56	$PtCl^{2-}_6$	-669,44	223,43	-485,31
$HC_2O_4^-$	-818,18	117,03	-688,47	Ra^{2+}	-529,69	28,87	(-555,99)
Rb^+	-251,12	120,46	-283,76	Tl^-	5,52	126,20	-32,43
S^{-2}	32,64	-14,52	85,40	Tl^{3+}	201,25	-176,92	214,76
SO_3^{2-}	-638,27	-38,28	-486,73	U^{3+}	-514,63	-125,52	-520,59
SO_4^{2-}	-909,26	18,20	-743,99	U^{4+}	-590,15	-382,62	-538,91
SiF_6^{2-}	-2396,51	125,94	-2208,25	UO^{2+}_2	-1018,66	-89,68	-954,71
Sn^{2+}	-10,23	-25,26	-26,24	Zn^{2+}	-153,64	-110,62	-147,16
Sr^{2+}	-545,51	-26,36	-560,97				

5-қосымша

ТЕМКИН ЖӘНЕ ШВАРЦМАН ӘДІСІ БОЙЫНША СТАНДАРТТЫ ГИББС ЭНЕРГИЯСЫНЫҢ ӨЗГЕРІСІН ЕСЕПТЕУ ҮШІН M_N ШАМАЛАРЫ

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2})$$

мұндағы ΔH_{298}^0 стандартты жылу эффектісі;

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \nu_i S_{298(\text{өнім})}^0 - \sum \nu_j S_{298(\text{баст})}^0$$

$\Delta a(\Delta b, \Delta c, \Delta c') = \sum (\nu_i a)_{(\text{өнім})} - \sum (\nu_j a)_{(\text{баст})}$ (мәндерін қосымша 4-тен қараңдар).

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n} \quad (n \neq 0)$$

T,K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^{5}$
1	2	3	4	5
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

6-қосымша

ФИЗИКАЛЫҚ ШАМАЛАРДЫҢ ӨЛШЕМ БІРЛІКТЕРІ

1. Халықаралық бірліктер жүйесінде (СИ) төменде келтірілген бірліктер қолданылады:

Ұзындық – метр Термодинамикалық температура – Кельвин
Масса– килограмм Жарық күші – кандела
Уақыт – секунд Зат мөлшері – моль
Электр тогының күші – ампер

6.1-кесте

Өлшем бірліктерінің белгіленуі

Аталуы	Белгілену		Аталуы	Белгілену	
	қазақша	Халық-аралық		қазақша	Халық-аралық
Ангстрем	А	A	Миллиметр сынап бағанасы	мм.сын.бағ	mm Hg
Атмосфера	атм	atm			
Ватт	Вт	W			
Вольт	В	V	Минут	мин	min
Герц	Гц	Hz	Моль	моль	mol
Грамм	г	g	Ньютон	Н	N
Дебай	Д	D	Ом	Ом	**Ω**
Джоуль	Дж	J	Паскаль	Па	Pa
Калория	кал	cal	Пуаз	П	P
Кельвин	К	K	Сантиметр	см	cm
Килограмм	кг	kg	Секунд	с	s
Кулон	Кл	C	Сименс	См	S
Литр	л	l	Торр (мм.сынап бағанасы)	Тор	torr
Метр	м	m			
Микрон	мк	mk	сағат	сағ.	h
			Электронвольт	эВ	eV

6.2-кесте

Бірліктердің атауларына қосылатын ондық жалғаулар

Жалғаулар	Белгілену		Көбейткіш	Жалғаулар	Белгілену		Көбейткіш
	Қазақша	Халықаралық			Қазақша	Халықаралық	
Тера	Т	T	10^{12}	санти	с	c	10^{-2}
Гига	Г	G	10^{9}	милли	м	m	10^{-3}
Мега	М	M	10^{6}	микро	мк	μ	10^{-6}
Кило	к	k	10^{3}	нано	н	n	10^{-9}
Гекто	г	h	10^{2}	пико	п	p	10^{-12}
Дека	да	da	10	фемто	ф	f	10^{-15}
деци	д	d	10^{-1}	атто	а	a	10^{-18}

МАЗМҰНЫ

АЛҒЫ СӨЗ..... 3
МАҢЫЗДЫ КОНСТАНТАЛАР КЕСТЕСІ..... 6
БЕЛГІЛЕУЛЕР..... 7
КІРІСПЕ..... 9
БІРІНШІ ТАРАУ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА.
НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕР..... 11
1.1. Заттардың агрегаттық күйі..... 11
1.2. Заттың газ күйі. Идеал газдар..... 11
1.2.1. Идеал газ заңдары..... 12
1.2.2. Идеал газдың күй теңдеуі..... 16
1.2.3. Реал газдар 18
1.2.4. Молекулааралық әрекеттесулер..... 19
1.3. Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктері..... 22
1.3.1. Термодинамиканың бірінші заңы 33
1.3.2. Тепе-теңдік және тепе-теңдік емес процестер. Максималь жұмыс..... 35
1.3.3. Термодинамиканың бірінші заңының қарапайым процестерге қолданылуы..... 38
1.3.4. Тұрақты көлемде және тұрақты қысымда жүретін реакциялардың жылу эффектілерінің арасындағы байланыс..... 42
1.3.5. Гесс заңы..... 43
1.3.6. Реакция жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгоф заңы..... 47
ЕКІНШІ ТАРАУ
ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ ЗАҢЫ.
ХИМИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК..... 57
2.1.Термодинамиканың екінші заңы..... 57
2.1.1. Өздігінен жүретін процестердің мүмкіншілігі және бағыты. Энтропия…… 60
2.1.2. Жабық системалардағы әртүрлі процестердің энтропия өзгерісін есептеу…… 62
2.2. Энтропия және ықтималдық. Термодинамиканың үшінші заңы..... 67

2.3. Термодинамиканың бірінші және екінші заңдарының біріккен теңдеулері..... 69
2.4. Сипаттамалық функциялар. Термодинамикалық потенциалдар 71
2.5. Термодинамикалық функциялардың дифференциалдары. Процестің өздігінен жүруінің және тепе-теңдік күйге жетуінің термодинамикалық шарттары..... 77
2.6. Гиббс және Гельмгольц еркін энергияларының температураға тәуелділігі……..... 78
2.7. Термодинамиканың екінші заңының фазалық айналуларға (булану,балқу,т.б.) қолданылуы..... 79
2.8. Экстенсивті және интенсивті шамалар..... 83
2.8.1. Химиялық потенциал..... 83
2.9. Химиялық тепе-теңдік..... 87
2.9.1. Массалар әрекеттесу заңы..... 88
2.10. Массалар әрекеттесу заңының термодинамикалық қорытылуы..... 90
2.11. Химиялық тепе-теңдікке әртүрлі факторлардың әсері..... 97
2.12. Изобарлық потенциалдың өзгерісі мен тепе-теңдік константасының арасындағы қатынас 101
2.13. Химиялық тепе-теңдікті есептеу әдістері..... 103
ҮШІНШІ ТАРАУ
ЕРІТІНДІЛЕР. ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК..... 110
3.1. Парциал мольдік шамалар 110
3.2. Ерітінділердің құрамын белгілеу әдістері 115
3.3. Ерігіштік. Еру процестері..... 118
3.3.1. Газдың сұйықтықтарда еруі..... 119
3.3.2. Қатты заттың сұйықтықта еруі..... 120
3.3.3. Сұйықтықтардың бір-бірінде ерігіштігі..... 121
3.4. Еріген заттың екі фазаның арасында таралуы. Экстракция..... 127
3.5. Идеал ерітінділер..... 128
3.6. Ерітінді буының қысымы..... 129
3.7. Еріткіштің қаныққан бу қысымының төмендеуі. Рауль заңы..... 131
3.7.1. Идеал бинарлы ерітінділердің бу құрамы..... 133

3.7.2. Реал ерітінділердің бу қысымы..... 134
3.7.3. Идеал ерітінділердің химиялық потенциалы..... 135
3.8. Сұйытылған ерітінділердің заңдары..... 137
3.8.1. Ұшқыш емес заттардың ерітіндісінің бу қысымының төмендеуі. Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қайнау температурасының жоғарылауы. Эбулиоскопия..... 138
3.8.2. Еріген заты бар еріткіштің (ерітіндінің) қату температурасының төмендеуі. Криоскопия..... 142
3.8.3. Осмос қысымы..... 143
3.8.4. Ерітінділердің коллигативтік қасиеттері..... 146
3.9. Гетерогенді фазалық тепе-теңдік. Гиббстің фазалар ережесі..... 147
3.9.1. Бір компонентті системалар. Судың күй диаграммасы..... 154
3.9.2. Физика-химиялық анализ (ФХА)..... 158
3.9.3. Екі компонентті системаның күй диаграммалары..... 160
3.10. Үш компонентті системалар..... 173
3.10.1. Үш компонентті системаның құрамын графиктік бейнелеу..... 174
3.10.2. Иін ережесі..... 177
ТӨРТІНШІ ТАРАУ
ЭЛЕКТРХИМИЯ..... 180
4.1. Электролит ерітінділері..... 180
4.2. Иондардың ерітіндідегі активтілігі..... 185
4.3. Электролит ерітінділерінің иондық күші..... 188
4.4. Иондардың электр өрісіндегі қозғалысы. Тасымалдау саны..... 189
4.5. Электролиттердің электрөткізгіштігі 191
4.5.1. Меншікті электрөткізгіштік..... 192
4.5.2. Эквиваленттік электрөткізгіштік..... 194
4.6. Әлсіз электролиттердің диссоциациясы..... 202
4.7. Күшті электролиттердің электрөткізгіштігі..... 202
4.8. Электролиттік диссоциация тұрғысынан қышқылдардың, негіздердің және тұздардың қасиеттері 204
4.8.1. Ион-молекулалық теңдеулер..... 208
4.9. Ерігіштік және ерігіштік көбейтіндісі..... 211

4.10. Су молекуласының диссоциациясы. Судың иондық көбейтіндісі. Сутектік көрсеткіш..... 213
4.10.1. Тұз ерітінділерінің pH мәндері. Тұздардың гидролизі..... 217
4.11. Электродтық процестер..... 221
4.11.1. Металл-электролит ерітіндісі шекарасында потенциал айырымының пайда болу себебі..... 222
4.11.2. Электрхимиялық системаның электрқозғаушы күші. (ЭХК). Электродтық потенциал..... 226
4.11.3. Химиялық реакцияның изотерма теңдеуін гальваникалық тізбектерге қолдану..... 232
4.11.4. Электродтардың типтері..... 237
4.11.5 Концентрациялық гальваникалық тізбектер..... 241
4.11.6. Гальваникалық элементтердің электрқозғаушы күшін өлшеу негізінде реакцияның термодинамикалық сипаттамаларын анықтау..... 243
4.12. Отын элементтері..... 245
4.13. Электролиз кезіндегі химиялық процестер..... 246
4.13.1. Электролиз заңдары..... 251
4.14. Металдардың электрхимиялық коррозиясы..... 254
4.14.1. Металдардың пассивтілігі. Металдарды коррозиядан қорғау..... 256
БЕСІНШІ ТАРАУ
ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА..... 259
5.1. Гомогенді реакциялардың химиялық кинетикасы. Негізгі түсініктер..... 259
5.1.1. Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері. Активтену энергиясы..... 263
5.2. Реакцияның активтену энергиясын анықтау..... 265
5.3. Химиялық реакциялардың кинетикалық теориялары.... 267
5.3.1. Соқтығысу теориясы..... 267
5.3.2. Өтпелі күй теориясы..... 268
5.4. Реакциялардың кинетикалық жіктелуі..... 269
5.4.1. Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулері.. 271
5.5. Химиялық реакциялардың ретін анықтау әдістері..... 283
5.6. Күрделі реакциялар..... 287
5.7. Катализ..... 295

АЛТЫНШЫ ТАРАУ
ГЕТЕРОГЕНДІ ПРОЦЕСТЕР..... 300
6.1. Диффузия..... 300
6.1.2. Диффузия жылдамдығының реті..... 302
6.1.3. Қатты денелердегі диффузия..... 303
6.1.4. Киркендаль эффектісі..... 305
6.2. Гетерогенді реакциялардың кинетикасы..... 307
6.3. Кристалдану кинетикасы..... 316
6.4. Топохимиялық реакциялар (қатты заттар қатысуымен жүретін реакциялар)..... 322
ЖЕТІНШІ ТАРАУ
БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР..... 328
7.1. Адсорбциялық әрекеттесулердің табиғаты..... 330
7.2. Адсорбцияның термиялық теңдеулері..... 332
7.3.Адсорбция теориялары..... 333
7.3.1. Ленгмюрдің мономолекулалық адсорбция теориясы.. 333
7.3.2. Фрейндлих теңдеуі..... 337
7.3.3. Газ қоспасының адсорбциясы..... 338
7.3.4. Сұйық ерітінділердің адсорбциясы (қатты дене – ерітінді) шекарасындағы адсорбция)..... 339
7.4. Электролиттердің адсорбциясы..... 342
7.5. Полимолекулалық адсорбция теориясы..... 343
7.6. Ерітінділердің беттік керілуі. Ерітінді-газ фазааралық бөліну беттеріндегі адсорбция 346
Библиографиялық тізім..... 353
1-қосымша. Физикалық химияда қолданылатын математикалық қатынастар..... 355
2-қосымша. Ерітінділер дайындау..... 359
3-қосымша. Грек әліпбиі..... 361
4-қосымша. Жай заттардың, қосылыстардың және иондардың сулы ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттері..... 362
5-қосымша.Темкин және Шварцман әдісі бойынша стандартты Гиббс энергиясының өзгерісін есептеу үшін M_n шамалары…..…… 393
6-қосымша. Физикалық шамалардың өлшем бірліктері..... 395
МАЗМҰНЫ..... 397

Оқулық басылым

Хұсайын Сара Хұсайынқызы

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Оқулық

РБ бастығы *З.А. Ғұбайдулина*
Редакторы *А.И. Бейсебаева*
Компьютерде беттеген *Л.П. Өмірбекова*

Басуға қол қойылды 23.04.2014 ж.
Пішімі 60х84 1/16. №1 баспаханалық қағаз.
Көлемі 25,3 есепті баспа табақ. Шартты баспа табағы 23,5.
Таралымы 300 дана. Тапсырыс № 28 .
Бағасы келісімді.

Қ.И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық университетінің басылымы,
Оқу-баспа орталығы.
Алматы қ., Сәтбаев көшесі, 22

ISBN 978-601-228-643-4

ЕСКЕРУ ҮШІН

ЕСКЕРУ ҮШІН