



Қ. Ж. Әбдиев

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Бакалавриатқа арналған оқулық

ҚР ҒЖЖБМ Республикалық Оқу-әдістемелік кеңесі
оқулық ретінде ұсынған

Алматы 2022

ӘОЖ 544 (075.8)

КБЖ 24.5 я73

Ә 13

Пікір жазғандар:

Тәжібаева С. М., хим. ғыл. док., проф., әл-Фараби атындағы ҚазҰЗУ;

Туктин Б. Т., хим. ғыл. док., проф., «Д. В. Сокольский атындағы Отын, катализ және электрохимия институты» АҚ-ң Мотор отындары секторының жетекшісі;

Искакова Т. Қ., хим. ғыл. док., проф., Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ

Ә13 Әбдиев Қ. Ж.

Физикалық химия: Бакалавриатқа арналған оқулық. – Алматы: ҚазҰТЗУ, 2022. – 297 б. Сурет 58. Кесте 15. Библиогр. – 16 атау.

ISBN 978-601-323-382-6

Оқулық техникалық жоғары оқу орындарының 6B07116 – «Негізгі өндірістер технологиясы және жаңа материалдар», 6B07117 – «Мұнай-химиясы өнімдерінің химиялық технологиясы», 6B07125 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы» және 6B05101 – «Химиялық және биохимиялық инженерия» білім беру бағдарламалары бойынша білім алып жатқан студенттерге арналған. Оқулық физикалық химия курсының маңызды тарауларын қамтиды. Оқулықта әр тарауға қатысты теориялық мәліметтер, негізгі теңдеулер және есептердің шығарылу жолдары қарастырылған.

ӘОЖ 544 (075.8)

КБЖ 24.5 я73

ISBN 978-601-323-382-6

© Әбдиев Қ. Ж., 2022

© ҚазҰТЗУ, 2022

АЛҒЫ СӨЗ

«Физикалық химия» университеттік білім беру жүйесінде химиялық пәндерді оқып үренуді аяқтайтын маңызды пән болып саналады. «Физикалық химия» қолданбалы химиялық-технологиялық пәндерді оқып үйренуге қажетті теориялық негіз болып табылады.

«Физикалық химия» пәні халық шаруашылығының әртүрлі саласы үшін білікті мамандар дайындауда маңызды рөл атқарады. Өйткені физикалық химия пәні бойынша жақсы білім алу болашақта жас маманға көптеген өндірістік процестерді тиімді және оңтайлы жағдайда іске асыруға және басқаруға мүмкіндік береді.

Еліміз егемендік алғалы бері ана тілімізді дамытуға және мамандарды ана тілінде дайындауға көп көңіл бөлінуде. Колледждер мен жоғары оқу орындарында қазақ тілінде білім алып жатқан студенттердің саны жылдан-жылға көбейіп келеді. Алайда, менің ойымша, қазіргі таңда қазақ тілінде білім алып жүрген жастарға сапалы білім беруге кедергі келтіріп отырған бірнеше өзекті мәселелер бар. Солардың бірі – ол қазақ тілінде жазылған сапалы оқулықтар мен оқу құралдарының жетіспеушілігі. Ұсынылып отырған оқулық осы мәселені шешуге аз да болса үлес қосады деп үміттенемін.

Менің ойымша, қазақ тілін дамытудың тағы бір тиімді жолы – ол ана тіліміздің қорын ғылыми-техникалық сөздермен байыту, техникалық терминологияны дамыту болып саналады.

«Физикалық химия» пәні химиялық термодинамика, фазалық және химиялық тепе-теңдік, ерітінділер, көпкомпонентті жүйелер, электрлік химия, химиялық кинетика және катализ, кванттық химия және т.б. тараулардан тұрады.

Ұсынылып отырған оқулықта химиялық технология, биотехнология, экология, мұнай-химиясы, кенбайыту, металлургия және т.б. мамандықтардың студенттеріне арналған оқу бағдарламасы қамтитын физикалық химия курсының негізгі тарауларының теориялық негіздері мен теңдеулері қарастырылған және әр тарауға қатысты есептердің шығару жолдары көрсетілген. Физикалық химия курсының маңызды тараулары қамтылған. Оқулықтың басты мақсаты – студенттердің физикалық химия курсы бойынша теориялық білімін жетілдіру және оны күнделікті өмірде (практикада) қолдануға – есептеулер жүзгізуге үйрету.

Оқырмандардың оқулық туралы ескертулері мен пікірлерін зор ризашылықпен қабылдаймын. Ескертулер мен пікірлерді мына электрондық поштаға жіберулеріңізге болады: k.abdiyev@satbayev.university

Автор

КІРІСПЕ

Физикалық химия ХІХ ғасырдың орта шенінде ғылым ретінде қалыптасып, дами бастады. Физикалық химия ғылымына алғаш түсініктеме берген және оқулық жазған орыстың ұлы ғалымы М. В. Ломоносов. Ол физикалық химияға ғылым саласы ретінде алғаш рет мынадай анықтама берген (1752): «Физикалық химия химиялық реакциялар барысында күрделі заттар қандай өзгерістерге ұшырайтындығын физиканың қағидалары мен тәжірибелеріне сүйене отырып түсіндіретін ғылымның саласы». М. В. Ломоносов алғашқы болып физикалық химия курсынан университетте дәрістер оқып, «Шынайы физикалық химияға кіріспе» атты оқулық жазған ғалым. Физикалық химияның заманауи анықтамасы былай айтылады: «Физикалық химия – физиканың теориялық және тәжірибелік әдістерін қолдана отырып химиялық құбылыстарды зерттейтін, әртүрлі сыртқы жағдайларда заттардың құрылысы мен химиялық өзгерістерін анықтайтын жалпы заңдар туралы ғылымның саласы».

Табиғатта көп жағдайда химиялық процестермен бірге физикалық құбылыстар параллель жүріп жатады. Немесе, керісінше, физикалық факторлардың (температура, қысым, электр тоғы, жарық сәулесі, радиация және т.б.) әсерінен химиялық өзгерістер іске асып жатады. Мысалы, химиялық реакциялар жүру барысында жүйеде жылу бөлінуі немесе сіңірілуі, жүйенің көлемінің өзгеруі, жарық сәулесінің және электр тоғының пайда болуы (гальваникалық элементтер) мүмкін. Сонымен бірге, керісінше, жарық сәулесінің (фотосинтез) және электр тоғының әсерінен химиялық реакциялар (электролиз) жүруі мүмкін. Мұның бәрі химиялық және физикалық құбылыстардың бір-бірімен тығыз байланыста екендігін көрсетеді.

Физикалық химия пәні химиялық-технологиялық пәндерді оқып үйрену үшін қажетті теориялық негіз болып саналады. Физикалық химия ғылымы зерттеу жұмыстарында кванттық химия, химиялық термодинамика және химиялық кинетика әдістерін қолданады.

Физикалық химия пәні химиялық термодинамика, фазалық және химиялық тепе-теңдік, электрлік химия, химиялық кинетика және катализ, ерітінділер, көпкомпонентті жүйелер және т.б. тараулардан тұрады. Бұлардың кейбіреулері қазіргі таңда жеке ғылыми салалар ретінде қалыптасып та үлгерді.

1. ГАЗДАР

Идеал газдар

Идеал газдар деп молекулаларының көлемін ескермей, оларды материалдық нүктелер деп қарастыруға болатын, молекулаларының арасында гравитациялық әрекеттесу күші болмайтын, олардың арасындағы механикалық әрекеттесуді қарапайым серпімді соқтығысу деп қарастыруға болатын газдарды айтады. Идеал газдардың күйі *Клапейрон-Менделеев теңдеуі* арқылы сипатталады:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T. \quad (1.1)$$

Мұндағы p қысым; V – көлем; T – абсолюттік температура; m мен n – идеал газдың массасы мен моль саны; M – газдың молекулалық массасы; R – универсал газ тұрақтысы. Универсал газ тұрақтысының мәні: $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К})$.

Идеал газдың күй теңдеуін k компоненттен тұратын газдар қоспасына да қолдануға болады:

$$p \cdot V = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T. \quad (1.2)$$

Мұндағы $n_1, n_2, \dots, n_k$ – газдар қоспасындағы компоненттердің моль сандары.

Клапейрон-Менделеев теңдеуі универсал теңдеу болып саналады, оны идеал газдың қасиетін көрсететін кез келген газға қолдануға болады.

Идеал газдың парциалдық қысымы оның қоспадағы мольдік үлесін жалпы қысымға көбейткенге тең:

$$p_i = N_i \cdot P. \quad (1.3)$$

Мұндағы, p_i – i компонентінің парциалдық қысымы; N_i – i компонентінің қоспадағы мольдік үлесі; P – жалпы қысым.

Идеал газдың парциалдық көлемі оның қоспадағы мольдік үлесін жалпы көлемге көбейткенге тең:

$$V_i = N_i \cdot V. \quad (1.4)$$

Мұндағы, V_i – i компонентінің парциалдық көлемі; V – жалпы көлем.

Дальтон заңына сәйкес, тұрақты температурада газдар қоспасының жалпы қысымы олардың құрамындағы компоненттердің парциалдық қысымдарының қосындысына тең:

$$P = \sum_{i=1}^k p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_k. \quad (1.5)$$

Амага теңдеуіне сәйкес, идеал газдар қоспасының жалпы көлемі оның құрамындағы компоненттердің парциалдық көлемдерінің қосындысына тең:

$$V = \sum_{i=1}^k V_i = V_1 + V_2 + \dots + V_k. \quad (1.6)$$

Қоспадағы заттың мольдік үлесі оның моль санын заттардың жалпы моль санына бөлгенге тең:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{p_i}{\sum_i p_i} = \frac{V_i}{\sum_i V_i}. \quad (1.7)$$

Реал газдар

Молекулаларының арасындағы қашықтық олардың өлшемдерінен оншалықты (көп) үлкен емес, сондықтан молекулалары арасында әрекеттесу болатын газдарды *реал (идеал емес) газдар* деп атайды. Реал газдарды сипаттау үшін *Ван-дер-Ваальс теңдеуін* қолданады. 1 моль реал газ үшін ол былай жазылады:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T. \quad (1.8)$$

Мұндағы V_m – 1 моль реал газдың көлемі (мольдік көлем).

Ал n моль реал газ үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуі былай жазылады:

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T. \quad (1.9)$$

Мұндағы a – газ молекулаларының өзара тартылысын ескеретін тұрақты шама; b – газ молекулаларының көлемін (яғни тебіліс күшін) ескеретін тұрақты шама. a және b параметрлері әр газ үшін әртүрлі мәнге ие. Сондықтан Ван-дер-Ваальс теңдеуі универсал теңдеу болып саналмайды.

Ван-дер-Ваальс теңдеуінен қысымды табатын болсақ:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.10)$$

Тұрақты шамаларды критикалық параметрлер арқылы анықтауға болады:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_{кр}^2}{P_{кр}}; \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_{кр}}{P_{кр}}, \quad (1.11)$$

Мұндағы $T_{кр}$ және $P_{кр}$ – газдың критикалық температурасы мен қысымы.

Ван-дер-Ваальс теңдеуі критикалық температурадан жоғары температурада ($T > T_{кр}$) және газдың көлемі $V_m \geq 0,3$ л/моль болғанда газдың қасиетін біршама дәл сипаттайды.

Критикалық температура деп сұйық және газ фазалары әлі де болса өзара тепе-теңдік күйде өмір сүре алатын температураның максималды мәнін айтады. Критикалық температурадан жоғары температурада сұйық фаза жойылып, тек газ фазасы қалады. Критикалық температурадағы заттың бу қысымын *критикалық қысым*, ал заттың бірлік көлемін *критикалық көлем* деп атайды. Демек, критикалық температурадан жоғары температурада газға қысым түсіру арқылы оны сұйыққа айналдыру мүмкін емес. Мысалы, оттегі газының критикалық температурасы $T = 154,8$ К. Демек, осы шамадан жоғары температурада оттегі газын қысым түсіру арқылы сұйыққа айналдыру (конденсациялау) мүмкін емес.

Кейбір газдардың критикалық параметрлері 1.1-кестеде келтірілген.

1.1-кесте

Газдардың критикалық параметрлері

Газ	$P_{кр}$, атм	$V_{кр}$, см ³ /моль	$T_{кр}$, К	$Z_{кр}$
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292
CO ₂	72,9	94,0	304,2	0,274
He	2,26	57,8	5,2	0,305
O ₂	50,14	78,0	154,8	0,308

Кейбір газдар үшін a мен b тұрақтыларының мәндері 1.2-кестеде келтірілген.

1.2-кесте

Газдардың a және b тұрақтыларының мәндері

Газ	a , атм·л ² /моль ²	$b \cdot 10^2$, л/моль
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Ne	4,137	5,16

Реал газдардың қасиеттерін сипаттайтын тағы бір параметр – газдардың *сығылғыштық коэффициенті* (z). Бірдей температура мен қысым жағдайында

сығылғыштық коэффициенті реал газдың мольдік көлемін (V_m) оны идеал газ деп қарастырғандағы мольдік көлеміне (V_m^0) бөлгенге тең:

$$z = \frac{V_m}{V_m^0}. \quad (1.12)$$

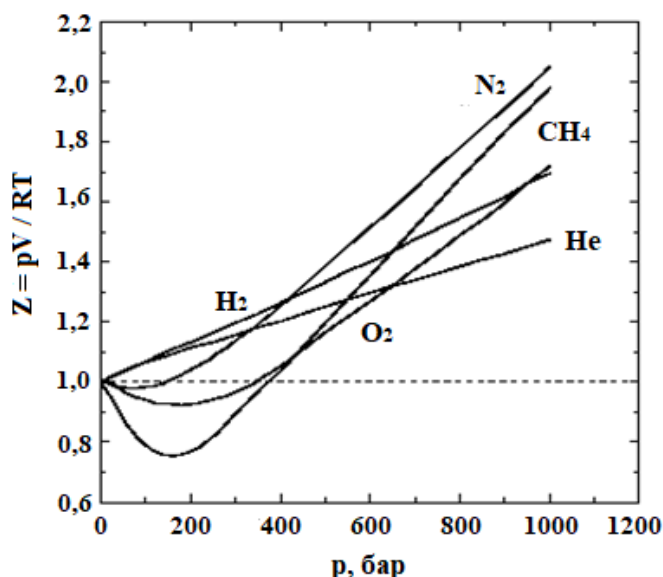
Идеал газдар үшін

$$V_m^0 = \frac{R \cdot T}{P}.$$

Олай болса,

$$z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T}. \quad (1.13)$$

Сығылғыштық коэффициенті газдың идеал күйден ауытқуын сипаттайды, идеал газдар үшін $z = 1$. Кейбір газдардың сығылғыштық коэффициенттерінің қысымға байланысты өзгеріс графигі 1.1-суретте көрсетілген.



1.1-сурет. Газдардың сығылғыштық коэффициенттерінің қысымға байланысты өзгерістері

Суреттен қысымның төмен аймағында $z < 1,0$, жоғары мәндерінде $z > 1,0$ болатындығын аңғаруға болады. Оның себебі, қысымның аз мәнінде газ молекулаларының арасында тартылыс күші басым болады, соның нәтижесінде газ көлемі азаяды.

Ал қысымның жоғары аймағында газ молекулалары арасындағы қашықтық салыстырмалы түрде аз болады да, нәтижесінде молекулалар арасында тебіліс күші басым болады.

Реал газдардың күйін жоғарғы дәлдікпен сипаттайтын тағы бір теңдеу – ол *вириальдық күй теңдеуі*:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \cdot (1 + B' p + C' p^2 + \dots), \quad (1.14)$$

немесе

$$p \cdot V_m = R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right). \quad (1.15)$$

Мұндағы B' (B), C' (C), ... – температураға тәуелді екінші және үшінші, ... вириальдық коэффициенттер.

Вириальдық коэффициенттер газдардың идеалдық қасиеттен ауытқуын сипаттайды: идеалдық қасиеттен ауытқу жоғары болған сайын коэффициенттердің мәндері үлкен болады. Жақшаның ішіндегі шама газдың сығылғыштық коэффициентіне тең.

Келтірілген параметрлер

Әртүрлі идеал газдардың 1 моль мөлшері үшін тұрғызылған изотермалар бірдей болып келеді, өйткені олар газдың табиғатына байланысты емес. Ал бірдей температурада әртүрлі реал газдар үшін тұрғызылған изотермалардың бір-бірінен айырмашылығы болады, өйткені олардың a және b коэффициенттері бір-біріне ұқсамайды. Сондықтан реал газдар үшін заттың табиғатына байланысты болмайтын әмбебап (универсал) изотерма теңдеулерін жазу үшін *келтірілген параметрлер* деген ұғым енгізілген. Келтірілген параметрлер – өлшемсіз шамалар.

Келтірілген қысым (π) деп газдың қысымының оның критикалық қысымына қатынасына тең шаманы айтады:

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}}. \quad (1.16)$$

Келтірілген температура (τ) газдың абсолюттік температурасын оның критикалық температурасына бөлгенге тең:

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (1.17)$$

Келтірілген көлем (ω) деп газдың мольдік көлемінің оның критикалық мольдік көлеміне қатынасына тең шаманы айтады:

$$\omega = \frac{V_m}{V_{m,кр}}. \quad (1.18)$$

Сонда Ван-дер-Ваальс (1.8) теңдеуіндегі p , V және T орнына келтірілген параметрлерді қойсақ төмендегі теңдеуді аламыз:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \cdot (3\omega - 1) = 8 \cdot \tau. \quad (1.19)$$

(1.19) теңдеудің құрамына жеке заттарды сипаттайтын тұрақты шамалар (мысалы, a мен b) кірмеген, сондықтан бұл теңдеу барлық заттарға (газдарға) қолдануға болатын әмбебап (универсал) теңдеу болып саналады.

(1.19) теңдеуді *келтірілген күй теңдеуі* деп атайды. Бұл теңдеуден мынадай маңызды тұжырым туындайды: *егер заттардың үш келтірілген параметрлерінің екеуі бірдей болса, онда сол заттардың үшінші келтірілген параметрлері де бірдей болады*. Бұл заң *сәйкес күйлер заңы* деп аталады.

Сәйкес күйлер деп әртүрлі заттардың келтірілген айнымалалары (параметрлері) бірдей болатын күйді айтады.

Клапейрон-Менделеев теңдеуін газдардың термиялық диссоциациясына да қолдануға болады. Газдың бастапқы моль санын n , диссоциациялану дәрежесін α және диссоциациялану барысында түзілген молекулалардың (немесе атомдардың) санын ν деп белгілейік. Сонда заттың диссоциацияға ұшыраған мөлшері αn , ал диссоциацияға ұшырамаған мөлшері $(n - \alpha n)$ -ге тең болады.

Заттың αn моль диссоциацияланған болса, онда пайда болатын жаңа атомдар мен молекулалардың моль саны $\nu \alpha n$ болады. Олай болса, диссоциацияға ұшырағаннан кейінгі атомдар мен молекулалардың жалпы моль саны мынаған тең болады:

$$(n - n\alpha) + \nu n\alpha = n[1 + \alpha(\nu - 1)]. \quad (1.20)$$

Енді газдың диссоциациялану барысында атомдар мен молекулалардың моль сандары қанша есеге артқандығын (i) анықтайық:

$$i = \frac{\text{Диссоциациядан кейінгі жалпы моль саны}}{\text{Заттың бастапқы моль саны}} = \frac{n[1 + \alpha(\nu - 1)]}{n} = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (1.21)$$

Егерде әр молекула диссоциацияланғанда жаңа екі атом (немесе молекула) түзілетін болса ($\nu=2$), онда соңғы теңдеу мынадай қарапайым түрге келеді:

$$i = 1 + \alpha(2 - 1) = 1 + \alpha. \quad (1.22)$$

Мұндағы i – *изотондық коэффициент*, ол диссоциациялану нәтижесінде газдың құрамындағы атомдар мен молекулалардың моль сандары қанша есеге артатындығын көрсетеді. Демек, (1.21) теңдеуге сәйкес, диссоциациялану нәтижесінде пайда болатын заттардың жалпы моль санын есептеу үшін оның бастапқы (теориялық) моль санын изотондық коэффициентке көбейту керек.

Олай болса, Клапейрон-Менделеев теңдеуін термиялық диссоциацияға ұшырайтын газдарға қолдану үшін (1.1) теңдеуге изотондық коэффициентті қосып жазу керек:

$$p \cdot V = i \cdot n \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m \cdot R \cdot T}{M}. \quad (1.23)$$

Фугитивтік

Фугитивтік (ұшқыштық) (f) идеал газдардың химиялық потенциалын есептеуге арналған термодинамикалық теңдеуді реал газдарға қолдану үшін парциалдық қысымның орнына қолданылатын шама.

Фугитивтік пен реал газдың қысымы (p) арасында мынадай байланыс бар:

$$f = \gamma \cdot p. \quad (1.24)$$

Мұндағы γ – фугитивтік коэффициент.

Реал газдар қоспасы үшін келесі теңдік орындалады:

$$f_i = \gamma_i \cdot p_i. \quad (1.25)$$

Мұндағы f_i – парциалдық фугитивтік; γ_i – фугитивтіктің парциалдық коэффициенті; p_i – i компонентінің парциалдық қысымы.

Фугитивтікті келесі теңдеу арқылы да есептеуге болады:

$$f = \frac{p^2}{p_{ид}}. \quad (1.26)$$

Мұндағы, $p_{ид}$ – берілген температурада идеал газдың күй теңдеуін пайдаланып есептегендегі газдың қысымы.

Есептер.

1.1-есеп. 373 К мен $1,013 \cdot 10^5$ Па жағдайында белгісіз зат буының тығыздығы 2,55 г/л. Заттың құрамындағы көміртек пен сутек элементтерінің массаларының қатынасы: C:H = 12:1. Заттың молекулалық массасын және формуласын анықтаңыз.

Шешуі. Заттың буын идеал газ деп қарастырып, идеал газдың (1.1) күй теңдеуін пайдалана отырып, заттың молекулалық массасын есептейік:

$$M = \frac{m}{p \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{d}{p} \cdot R \cdot T = \frac{2,55 \cdot 10^3}{1,013 \cdot 10^5} \cdot 8,314 \cdot 373 = 78,0 \text{ г/моль}.$$

Мұндағы $d = m / V$ – газдың тығыздығы.

Есептің шартына сәйкес, белгісіз заттың формуласы былай жазылады: $(\text{CH})_n$. Онда заттың молекулалық массасы мынаған тең болуы тиіс:

$$M((\text{CH})_n) = 12n + n = 13n.$$

Олай болса, молекулалық массасын ескере отырып, n мәнін есептейік:

$$M((CH)_n) = 13n = 78. \text{ Бұдан } n = 78/13 = 6.$$

Демек, белгісіз заттың формуласы былай жазылады: $(CH)_6 = C_6H_6$. Бұл – бензол.

1.2-есеп. Жазда газгольдердегі ең жоғары температура 315 К, ал қыста ең төмен температура 243 К болады. Газгольдердің көлемі 2000 м³. Егер қысым тұрақты және 0,104 МПа-ға тең болса, онда жазбен салыстырғанда қыста газгольдерге метанның қаншалықты артық массасын сыйдыруға болады?

Шешуі. Метан газын идеал газ деп қарастырып, идеал газдың (1.1) күй теңдеуін пайдала отырып, жазда және қыста газгольдерде сақтауға болатын метанның мүмкін массаларын есептейік:

$$m(\text{қыста}) = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{0,104 \cdot 10^6 \cdot 2000 \cdot 16}{8,314 \cdot 243} = 1,65 \cdot 10^6 \text{ г};$$

$$m(\text{жазда}) = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{0,104 \cdot 10^6 \cdot 2000 \cdot 16}{8,314 \cdot 315} = 1,27 \cdot 10^6 \text{ г}.$$

Демек, жазбен салыстырғанда қыста газгольдерде метанның

$$\beta = 1,65 \cdot 10^6 - 1,27 \cdot 10^6 = 3,8 \cdot 10^5 \text{ г} = 380 \text{ кг артық массасын сақтауға болады.}$$

Яғни, қыста метанның $\alpha = 1,65 \cdot 10^6 / 1,27 \cdot 10^6 = 1,3$ есе артық массасын сақтай аламыз.

1.3-есеп. Газ қоспасының массалық құрамы берілген (%): 1) Cl₂-67; Br₂-28; O₂-5. Қоспаның 1) көлемдік құрамын; 2) компоненттердің парциалдық қысымдарын; 3) массасы 1 кг қоспаның көлемін есептеңіз. Жалпы қысым 1,013·10⁵ Па. Температура 373 К.

Шешуі. Егер қоспаның жалпы массасын 1 кг деп алсақ, онда компоненттердің массалары мынадай болады: m(Cl₂)=670 г; m(Br₂)=280 г; m(O₂)=50 г. Компоненттердің моль сандарын (n) және мольдік үлестерін (N) есептейік:

$$n(Cl_2) = \frac{670}{71} = 9,44 \text{ моль}; \quad n(Br_2) = \frac{280}{160} = 1,75 \text{ моль}; \quad n(O_2) = \frac{50}{32} = 1,56 \text{ моль}.$$

$$N(Cl_2) = \frac{9,44}{9,44 + 1,75 + 1,56} = 0,74; \quad n(Br_2) = \frac{1,75}{12,75} = 0,137; \quad n(O_2) = \frac{1,56}{12,75} = 0,122.$$

1) Газдың көлемдік үлесі оның мольдік үлесіне тең, олай болса қоспаның көлемдік құрамы мынадай болады:

$$\nu(Cl_2) = 74\%; \quad \nu(Br_2) = 13,7\%; \quad \nu(O_2) = 12,2\%.$$

2) (1.3) теңдеуге сәйкес, газдар қоспасындағы компоненттің парциалдық қысымы оның мольдік үлесін жалпы қысымға көбейткенге тең. Олай болса,

$$p(Cl_2) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,74 = 7,5 \cdot 10^4 \text{ Па}; \quad p(Br_2) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,137 = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p(O_2) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,122 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

3) Газдар қоспасының көлемін (1.2) теңдеуді пайдаланып есептейміз:

$$V = \frac{(n_{Cl_2} + n_{Br_2} + n_{O_2}) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{12,75 \cdot 8,314 \cdot 373}{1,013 \cdot 10^5} = 0,39 \text{ м}^3.$$

1.4-есеп. 473 К мен 162,1 МПа жағдайында көлемі $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ыдыстың ішіне CO_2 -ның қанша мөлшерін орналастыруға болады?

Шешуі. Қысымның өте жоғары мәнінде CO_2 газын реал газ деп қарастыру керек. Сондықтан Ван-дер-Ваальс (1.9) теңдеуін қолданамыз. CO_2 үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуіндегі a және b тұрақтыларының мәндерін (1.2-кесте) СИ жүйесінде жазайық:

$$a(\text{CO}_2) = 3,610 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}^2}{\text{моль}^2} = 3,610 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 10^{-6} \text{ м}^6}{\text{моль}^2} = 0,366 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2};$$

$$b(\text{CO}_2) = 0,0429 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 4,29 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Енді Ван-дер-Ваальс теңдеуіне параметрлердің мәндерін қойып, көміртек диоксидінің моль санын есептейік:

$$\left(162,1 \cdot 10^6 + \frac{0,366 \cdot n^2}{(0,5 \cdot 10^{-3})^2} \right) \cdot (0,5 \cdot 10^{-3} - 4,29 \cdot 10^{-5} \cdot n) = 8,314 \cdot 473 \cdot n;$$

$$(162,1 \cdot 10^6 + 1464000 \cdot n^2) \cdot (0,5 \cdot 10^{-3} - 4,29 \cdot 10^{-5} \cdot n) = 3932,522 \cdot n.$$

Бұдан $n = 7,56$ моль.

1.5-есеп. Ван-дер-Ваальс (1.9) теңдеуін пайдаланып 2,026 МПа қысым жағдайында қандай температурада 1 кг метанның көлемі $0,1 \text{ м}^3$ болатындығын есептеңіз.

Шешуі. Алдымен метанның моль санын есептейік:

$$n(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = \frac{1000}{16} = 62,5 \text{ моль}.$$

Анықтама кітабынан метан үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуінің тұрақтыларын тауып жазайық:

$$a(CH_4) = 0,2256 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}; \quad b(CH_4) = 4,27 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Енді (1.9) теңдеуден газдың температурасын анықтайық:

$$\left(2,026 \cdot 10^6 + \frac{(62,5)^2 \cdot 0,2256}{(0,1)^2} \right) \cdot (0,1 - 62,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-5}) = 62,5 \cdot 8,314 \cdot T.$$

Бұдан: $T = 395,99 \text{ К} \approx 396 \text{ К}$.

1.6-есеп. Критикалық параметрлерін пайдалана отырып, N_2 газы үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуіндегі тұрақты шамаларды (a және b) есептеңіз.

Шешуі. Анықтама кітабынан азоттың критикалық параметрлерін тауып жазайық: $T_{кр} = 126 \text{ К}$; $P_{кр} = 3,39 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Енді (1.11) теңдеуді пайдаланып, a және b тұрақтыларының мәндерін есептейік:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_{кр}^2}{P_{кр}} = \frac{27}{64} \cdot \frac{(8,314)^2 \cdot (126)^2}{3,39 \cdot 10^6} = 0,1366 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2};$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_{кр}}{P_{кр}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{8,314 \cdot 126}{3,39 \cdot 10^6} = 3,86 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

1.7-есеп. 298 К мен 3,039 МПа жағдайындағы 1 кг метанның көлемін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен метанның моль санын есептейік:

$$n(CH_4) = \frac{1000}{16} = 62,5 \text{ моль}.$$

Қысымның шамасы едәуір үлкен, сондықтан метан газын реал газ ретінде қарастыру керек. Алайда метанды идеал газ деп қарастырып, оның көлемін жобалап анықтауға болады:

$$V(CH_4) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{62,5 \cdot 8,314 \cdot 298}{3,039 \cdot 10^6} = 0,051 \text{ м}^3.$$

Демек, метанның көлемі, шамамен, $0,051 \text{ м}^3$ болады. Ал көлемнің дәл мәнін есептегіміз келсе, онда (1.10) теңдеуді пайдаланып, оған көлемнің әртүрлі мәнін беріп, сәйкес келетін қысым шамасын есептеу арқылы анықтауға болады.

Анықтама кітабынан метан үшін Ван-дер-Ваальс теңдеуіндегі тұрақты шамаларды тауып жазайық:

$$a(CH_4) = 0,2256 \frac{Па \cdot м^6}{моль^2}; \quad b(CH_4) = 4,27 \cdot 10^{-5} \frac{м^3}{моль}.$$

Олай болса, (1.10) теңдеуден:

$$p' = \frac{62,5 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,051 - 62,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-5}} - \frac{(62,5)^2 \cdot 0,2256}{(0,051)^2} = 2,87 \cdot 10^6 Па.$$

Есептелген қысым мәні газдың шынайы мәнінен (3,039 МПа) аз, демек көлемнің шынайы мәні 0,051 м³-тан аз болуы тиіс.

Метан көлемін $V=0,04$ м³ деп қарастырып, қысымды қайтадан есептейік:

$$p'' = \frac{62,5 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,04 - 62,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-5}} - \frac{(62,5)^2 \cdot 0,2256}{(0,04)^2} = 3,597 \cdot 10^6 Па.$$

Бұл шама метан қысымының шынайы мәнінен жоғары.

Демек, $p'' > p > p'$, яғни, метан көлемі $(0,04 \div 0,051)$ м³ аралығында жатыр.

Енді метан көлемін $V''=0,0479$ м³ деп, бұған сәйкес келетін қысымды қайтадан есептейік:

$$p'' = \frac{62,5 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,0479 - 62,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-5}} - \frac{(62,5)^2 \cdot 0,2256}{(0,0479)^2} = 3,039 \cdot 10^6 Па.$$

Демек, метанның шынайы көлемі $V'' = V = 0,0479$ м³.

1.8-есеп. 300 К температурада 1 моль О₂ 0,1·10⁻³ м³ көлемді алады. Газдың сығылғыштық коэффициентін вириальдық теңдеу және сәйкес күйлер әдісі арқылы есептеңіз. Газдың осы температура мен 10 атм қысымдағы фугитивтік коэффициентін анықтаңыз.

Шешуі. Сығылғыштық коэффициентін (z) оның келтірілген қысым (π) мен температураға (τ) байланысты өзгерісін көрсететін графиктен [6,] (14-сурет, 128-бет) анықтауға болады. Ол үшін π шамасын білуіміз керек. 1.1-кестеден оттегінің критикалық параметрлерін тауып, сонан соң (1.17) және (1.18) теңдеулерден келтірілген температура мен көлем (ω) мәндерін есептейік:

О₂ үшін: $P_{кр} = 50,79 \cdot 10^5$ Па; $V_{кр} = 78,0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $T_{кр} = 154,8$ К. Олай болса:

$$\omega = \frac{V}{V_{кр}} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{78 \cdot 10^{-6}} = 1,28; \quad \tau = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{300}{154,8} = 1,94.$$

Келтірілген қысымды (π) анықтау үшін (1.19) теңдеуді пайдаланамыз:

$$\left(\pi + \frac{3}{(1,28)^2} \right) \cdot (3 \cdot 1,28 - 1) = 8 \cdot 1,94.$$

Бұдан $\pi = 3,62$. Енді π мен τ мәндерін біле отырып, 14-суреттен [6] (128-бет) сығылғыштық коэффициентін анықтауға болады, ол мына шамаға тең: $z = 0,95$.

Енді 10 атм қысымдағы оттегінің келтірілген қысым шамасын есептейік:

$$\pi = \frac{1,013 \cdot 10^6}{5,079 \cdot 10^6} = 0,199 \approx 0,2.$$

π мен τ мәндерін біле отырып, 13-суреттен [6] (127-бет) фугитивтік коэффициентін анықтай аламыз: $\gamma = 0,97$.

1.9-есеп. 473 К мен 100 атм-да аммиактың мольдік көлемі $3,109 \cdot 10^{-4}$ м³/моль. Аммиактың фугитивтігін және фугитивтік коэффициентін есептеңіз. Жобалап есептеу үшін (1.26) теңдеуін пайдаланыңыз. Есептелген мәнін фугитивтіктің дәл мәнімен ($f = 82,2$ атм) салыстырыңыз.

Шешуі. Берілген температура мен қысымда аммиакты идеал газ деп қарастырып, (1.1) теңдеу арқылы қысымын есептейік. Ол үшін теңдеуді аздап түрлендірейік:

$$p \cdot \frac{V}{n} = p \cdot V_m = R \cdot T.$$

Мұндағы V_m – газдың мольдік көлемі, м³/моль. Соңғы теңдеуді қолданып, аммиактың идеал күйіндегі қысымын есептейік:

$$p_{uo} = \frac{R \cdot T}{V_m} = \frac{8,314 \cdot 473}{3,109 \cdot 10^{-4}} = 12,649 \cdot 10^6 \text{ Па} = 124,83 \text{ атм}.$$

(1.26) теңдеу арқылы фугитивтікті есептейік:

$$f = \frac{p^2}{p_{uo}} = \frac{(100)^2}{124,83} = 80,1 \text{ атм}.$$

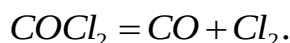
Енді (1.25) теңдеу көмегімен аммиактың фугитивтік коэффициентін (γ) есептеуге болады:

$$\gamma = \frac{f}{p} = \frac{80,1}{100} = 0,801.$$

Есептелген фугитивтік мәні шынайы мәнінен 2,6 %-ға төмен.

1.10-есеп. 2 г фосгенді 1 атм қысымда 500 °С-қа дейін қыздырғанда ол 1,985 л көлемді толтырады. Фосгеннің диссоциациялану дәрежесін есептеңіз.

Шешуі. Фосгенді қыздырғанда ол көміртек оксидіне және хлор газына диссоциацияланады (ыдырайды):



$$M(\text{COCl}_2) = 12 + 16 + 2 \cdot 35.5 = 99 \text{ г/моль}.$$

Алдымен параметрлердің мәндерін СИ жүйесіне келтірейік:

$$P=1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}; V = 1,985 \text{ л} = 1,985 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3; T = 273,15 + 500 = 773,15 \text{ К}.$$

Енді (1.23) теңдеуді қолданып изотондық коэффициентті есептей аламыз:

$$i = \frac{p \cdot V \cdot M}{m \cdot R \cdot T} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 1,985 \cdot 10^{-3} \cdot 99}{2 \cdot 8,314 \cdot 773,15} = 1,55.$$

Фосгеннің ыдырау реакциясына сәйкес, 1 моль COCl_2 ыдырағанда 1 моль CO және 1 моль Cl_2 түзіледі, яғни $\nu = 2$. Олай болса, (1.22) теңдеуді пайдаланып фосгеннің диссоциациялану дәрежесін есептеуге болады:

$$\alpha = i - 1 = 1,55 - 1 = 0,55.$$

Демек, фосгеннің диссоциациялану дәрежесі 55 %.

1.11-есеп. 1 атм қысым мен 250 °С температурада PCl_5 80 %-ға диссоциацияланады (ыдырайды). 1 атм қысымда 250 °С-қа дейін қыздырғанда 1 г PCl_5 қандай көлемді алады?

Шешуі. 1 моль бесхлорлы фосфорды қыздырғанда ол 1 моль үшхлорлы фосфорға және 1 моль хлор газына ыдырайды, яғни $\nu = 2$:



(1.22) теңдеуді пайдаланып, изотондық коэффициент шамасын есептейік:

$$i = 1 + \alpha = 1 + 0,80 = 1,80.$$

PCl_5 -тің параметрлерін СИ жүйесіне келтіріп жазайық:

$$p = 1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}; T = 273,15 + 250 = 523,15 \text{ К};$$

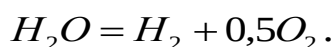
$$M(\text{PCl}_5) = 31,0 + 5 \cdot 35,5 = 208,5 \text{ г/моль};$$

Енді (1.23) теңдеуінен газдар қоспасының көлемін есептей аламыз:

$$V = i \cdot \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} = 1,80 \cdot \frac{1,8,314 \cdot 523,15}{208,5 \cdot 1,0133 \cdot 10^5} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 0,370 \text{ л.}$$

1.12-есеп. 1 атм қысым мен 2500 °С температурада H_2O жартылай H_2 және O_2 ыдырайды. Дәл осындай жағдайда 10 л H_2O жартылай ыдырап, түзілген H_2 және O_2 газдарымен тепе-теңдік күйде болатын қоспаның жалпы массасы 0,7758 г. Судың көрсетілген жағдайдағы диссоциациялану дәрежесін есептеңіз.

Шешуі. Судың диссоциациялану (ыдырау) реакциясының теңдеуін жазайық:



Егер судың бастапқы мөлшерін 1 моль, ал диссоциациялану дәрежесін α десек, онда реакцияның теңдеуіне сәйкес, тепе-теңдік орнағаннан кейін қоспадағы заттардың мөлшері төмендегідей болады:

$$(1 - \alpha) \text{ моль } \text{H}_2\text{O}; \quad \alpha \text{ моль } \text{H}_2; \quad 0,5 \cdot \alpha \text{ моль } \text{O}_2.$$

Сонда қоспадағы заттардың жалпы моль саны мынаған тең болады:

$$n(\text{жалпы}) = 1 - \alpha + \alpha + 0,5 \cdot \alpha = 1 + 0,5 \cdot \alpha.$$

Қоспадағы заттардың мольдік үлестерін (N) есептейік:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{жалпы})} = \frac{1 - \alpha}{1 + 0,5 \cdot \alpha}; \quad N(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{жалпы})} = \frac{\alpha}{1 + 0,5 \cdot \alpha};$$

$$N(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{жалпы})} = \frac{0,5 \cdot \alpha}{1 + 0,5 \cdot \alpha}.$$

Енді судың диссоциациялану дәрежесін және заттардың мольдік үлестерін ескере отырып, қоспадағы заттардың орташа молекулалық массасын есептейік:

$$M_{op} = 18 \cdot N(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot N(\text{H}_2) + 32 \cdot N(\text{O}_2) = \frac{18 \cdot (1 - \alpha)}{1 + 0,5 \cdot \alpha} + \frac{2 \cdot \alpha}{1 + 0,5 \cdot \alpha} + \frac{32 \cdot 0,5 \cdot \alpha}{1 + 0,5 \cdot \alpha} = \frac{18}{1 + 0,5 \cdot \alpha}.$$

Судың диссоциациялану дәрежесін және реакция теңдеуіне байланысты $\nu = 1,5$ екендігін ескере отырып, изотондық коэффициент мәнін (1.21) теңдеуге сәйкес жазайық:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) = 1 + \alpha(1,5 - 1) = 1 + 0,5\alpha.$$

Енді (1.23) теңдеуге орташа молекулалық массаның, изотондық коэффициенттің және басқа параметрлердің мәндерін қойып, α -ны есептейік:

$$1,0133 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = (1 + 0,5 \cdot \alpha) \cdot \frac{0,7757 \cdot 8,314 \cdot (2500 + 273,15) \cdot (1 + 0,5 \cdot \alpha)}{18}.$$

Соңғы теңдеуден,

$$0,25 \cdot \alpha^2 + \alpha - 0,019 = 0; \quad \alpha = 0,019 \text{ (1,9\%).}$$

2. ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА

Химиялық термодинамика және оның негізгі түсініктері

«Термодинамика» екі сөзден – «термо» (жылу) және «динамика» (қозғалыс) сөздерінен құралған. Термодинамика – ол энергияның өзгеруін, энергияның бір түрден екінші түрге айналуын зерттейтін ғылымның саласы. Термодинамика жеке молекулалар мен элементар бөлшектерді зерттемейді, ол бөлшектер жиынтығының (жүйенің) қасиеттерін зерттейді. Жүйенің бастапқы және соңғы күйінің параметрлерін сараптай отырып термодинамика жүйеде жүрген процесті (өзгерісті) сан жағынан сипаттайды. Термодинамика табиғаттың іргелі заңдарына, постулаттарға сүйене отырып, процестерді сипаттайды. Термодинамиканың басты зерттейтін объектілеріне химиялық және физикалық айналымдардағы энергетикалық байланыстар және тепе-теңдік күйлер жатады.

Химиялық термодинамика термодинамиканың заңдарын химиялық және физикалық процестерге қолданумен айналысады.

Химиялық термодинамика:

- процестің жылу эффектісін есептеуге, соның негізінде процестің және өндірістің жылу балансын анықтауға мүмкіндік береді;
- процестің жүру мүмкіндігі мен жүру жағдайын анықтауға, процестің шығымын (өнімділігін) анықтауға мүмкіндік береді;
- процестің жүруінің оптималды (оңтайлы) жағдайын және әртүрлі параметрлердің (сыртқы жағдайдың) процестің шығымына (өнімділігіне) әсерін анықтауға мүмкіндік береді.

Термодинамикалық жүйелер және олардың түрлері

Термодинамикалық жүйе (система) деп қоршаған ортадан бөлу беті арқылы бөлінген, өзара әрекеттесетін денелер тобын айтады. Жүйелер 1) *оқшауланбаған* және 2) *оқшауланған* (изоляцияланған) деп екі топқа бөлінеді. Оқшауланбаған жүйелер *ашық* және *жабық* болып екі түрге бөлінеді.

Ашық жүйелер қоршаған ортамен *масса* және *энергия* алмаса алады.

Жабық жүйелер қоршаған ортамен *жылу* алмаса алады, бірақ *масса* алмаса алмайды.

Оқшауланған (изоляцияланған) жүйелер қоршаған ортамен *масса* және *энергия* алмаса алмайды.

Барлық жүйелерді, сонымен бірге, *гомогендік* және *гетерогендік* деп екі топқа бөлуге болады. *Гомогендік жүйелер* – бір ғана фазадан тұратын біртекті жүйелер. *Гетерогендік жүйелер* деп екі немесе одан да көп фазалардан тұратын біртектісіз жүйелерді айтады. Гетерогендік жүйелерде фазалар өзара бөлу беттері арқылы бөлініп (ажыратылып) тұрады.

Фаза деп химиялық құрамы мен физикалық күйі (температура, қысым, тығыздығы) бойынша жүйенің біртекті бөлігін айтады.

Компоненттер деп системадан бөліп алуға болатын және системадан тыс өмір сүре алатын, берілген термодинамикалық системаны құруға қажетті және жеткілікті системаның тәуелсіз құраушы заттарын айтады.

Системаның күйі термодинамикалық параметрлер (температура, қысым, көлем, т.б.) арқылы анықталады.

Параметрлер 1) *интенсивтік* және 2) *экстенсивтік* болып екі топқа бөлінеді.

Интенсивтік параметрлердің (t , p , заттың тығыздығы және т.б.) мәндері заттың мөлшеріне (массасына) байланысты емес.

Экстенсивтік параметрлердің (U (ішкі энергия), H (энтальпия), S (энтропия), G (Гиббс энергиясы), F (Гельмгольц энергиясы) және т.б.) мәндері жүйедегі заттың мөлшеріне (массасына) байланысты.

Жүйенің бір немесе бірнеше параметрлерінің өзгеруін *термодинамикалық процестер* деп атайды.

Термодинамикалық процесс барысында жүйедегі тепе-теңдік күй өзгереді.

Процестер: 1) *тепе-теңдік күйдегі*, 2) *тепе-теңдік күй орнамаған*; 3) *қайтымды*, 4) *қайтымсыз*, 5) *изотермиялық*, 6) *изобаралық*, 7) *изохоралық* және 8) *адиабаттық* деп бірнеше топқа бөлінеді.

Тепе-теңдік күйдегі процестер деп термодинамикалық тепе-теңдік күйде жүретін процестерді айтады.

Тепе-теңдік күйдегі процесс барысында система бірнеше тепе-теңдік күйлер арқылы өтеді. Тепе-теңдік күйде система *максимал ұлғаю жұмысын* атқарады.

Тепе-теңдік күйге келмеген процестер деп термодинамикалық тепе-теңдік орнамаған күйде жүретін процестерді айтады. Мұндай процестерге сыртқы қоршаған орта тарапынан көп әсер байқалады.

Қайтымды процестер деп кез келген сатысында кері бағытта жүре алатын процестерді айтады. Бұл кезде жүйе тура бағытта жүрген тепе-теңдік күйдің барлығы арқылы өтеді. Кері процесс барысында жүйе өзінің бастапқы күйіне қайтып оралады.

Қайтымсыз процестерде процесті кері бағытта жүргізуге болады, бірақ бұл кезде жүйе тура процесс жүрген күйлер арқылы өтпейді. Яғни кері процестің жүруі барысында жүйе бастапқы күйіне қайтып орала алмайды.

Изотермиялық процестер деп тұрақты температура ($t=\text{const}$, $\Delta t=0$) жағдайында жүретін процестерді айтады.

Изобаралық процестер деп тұрақты қысым ($P=\text{const}$, $\Delta P=0$) жағдайында жүретін процестерді айтады.

Изохоралық процестер деп тұрақты көлем ($V=\text{const}$, $\Delta V=0$) жағдайында жүретін процестерді айтады.

Адиабаттық процестер деп тұрақты жылу ($Q=\text{const}$, $\delta Q=0$) жағдайында жүретін процестерді айтады.

Күй функциялары деп шамасы (мәні) системаның бастапқы және соңғы күйлері ғана арқылы анықталатын, бірақ процестің бір күйден екінші күйге өту жолына байланысты емес функцияларды айтады.

Күй функцияларына U (ішкі энергия), H (энтальпия), S (энтропия), G (Гиббс

энергиясы), F (Гельмгольц энергиясы) және т.б. жатады.

Егер $z = f(x, y)$ функциясы күй функциясы болып саналатын болса, онда оның толық дифференциалы мынаған тең болады:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (2.1)$$

Мұндағы $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ – y тұрақты болғанда z функциясының x бойынша дербес туындысы; $\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$ – x тұрақты болғанда z функциясының y бойынша дербес туындысы.

Жұмыс

Жұмыс – энергия берілуінің (тасымалдануының) бір формасы.

Жұмыс күй функциясы бола алмайды, өйткені оның шамасы жүйенің күйіне ғана байланысты емес, сонымен бірге, жүйенің бір күйден екінші күйге өту жолына да (әдісіне де) байланысты.

Жұмыстың шексіз аз мөлшері (δW) мынаған тең: $\delta W = d(pV) + \delta W'$, мұндағы $d(pV)$ – ұлғаю жұмысы; $\delta W'$ – пайдалы жұмыс.

Максимал ұлғаю жұмысы тек қайтымды процестерде ғана атқарылады.

СИ системасындағы жұмыстың өлшем бірлігі *Дж*.

Жылу

Жылу энергия тасымалдануының (өмір сүруінің) бірден-бір әдісі болып саналады.

Жылу күй функциясы бола алмайды, өйткені процесс барысындағы бөлінген немесе сіңірілген жылудың мөлшері жүйенің күйіне ғана байланысты емес, сонымен бірге, жүйенің бір күйден екінші күйге өту жолына да (әдісіне де) байланысты болады.

Жылудың шексіз аз мөлшері δQ белгісімен белгіленеді. СИ жүйесіндегі жылудың өлшем бірлігі *Дж*.

Ішкі энергия

Ішкі энергия жүйенің құрамына кіретін барлық бөлшектердің жалпы энергия қорынан (молекулалардың трансляциялық және айналмалы қозғалыс энергияларынан, молекулааралық тартылыс және тебіліс энергиясынан, электрондардың қозғалыс энергиясынан, атомдар ядроларының энергиясынан, сәуле шығару энергияларынан) құралады.

Ішкі энергия көлем мен температураның функциясы, $U = f(V, T)$. Ішкі

энергия күй функциясы болып саналады, сондықтан оның толық дифференциалы былай жазылады:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (2.2)$$

Ішкі энергияның өзгерісі мына теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (2.3)$$

Мұндағы C_V – жүйенің изохоралық жылу сыйымдылығы, Дж/(моль·К). СИ жүйесіндегі ішкі энергияның өлшем бірлігі Дж.

Энтальпия

Энтальпия (H) деп келесі теңдеу арқылы анықталатын функцияны айтады:

$$H = U + pV. \quad (2.4)$$

Мұндағы U – ішкі энергия; p – қысым; V – көлем.

Энтальпия қысым мен температураның функциясы, $H = f(p, T)$.

Энтальпия күй функциясы болып саналады, өйткені оның шамасы жүйенің күйіне ғана байланысты, ал процестің жүріп өткен жолына байланысты емес.

Күй функциясы болғандықтан, энтальпияның толық дифференциалы былай анықталады:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.5)$$

Энтальпияның өзгерісі мына теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.6)$$

Мұндағы C_p – жүйенің изобаралық жылу сыйымдылығы, Дж/(моль·К).

СИ системасындағы энтальпияның өлшем бірлігі Дж.

Термодинамиканың нөлінші заңы

Жүйенің *тепе-теңдік күйі* аз ғана параметрлер саны арқылы сипатталады.

Сыртқы жағдай өзгермегенде система тепе-теңдік күйде болса, оның барлық бөліктері де тепе-теңдік күйде болады.

Термодинамикалық тепе-теңдік күйде жүйенің барлық бөліктеріндегі

температура бірдей болады. Орныққан (тұрақты) температура жүйеде тепе-теңдік күйдің орнағанының белгісі (шарты) болып табылады.

Термодинамиканың бірінші заңы

Жүйеге берілген жылу (Q) оның ішкі энергиясын (U) өзгертуге және қоршаған ортаға қарсы жұмыс (W) атқаруға жұмсалады:

$$Q = \Delta U + W. \quad (2.7)$$

(2.7) теңдеуді термодинамиканың I заңының *интегралдық теңдеуі* деп атайды.

Өте аз шамаға өзгеретін процестер үшін термодинамиканың I заңының теңдеуі былай жазылады:

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (2.8)$$

(2.8) теңдеуді термодинамиканың I заңының *дифференциалдық теңдеуі* деп атайды.

Термодинамиканың I заңын әртүрлі процестерге қолдану

1) *Изотермиялық процестерде* ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$):

$$dU = C_v dT = 0. \quad (2.9)$$

Мұндағы ΔT – температураның өсімшесі. Олай болса, термодинамиканың I заңына сәйкес:

$$\delta Q = dU + \delta W = \delta W ; \quad Q = W. \quad (2.10)$$

Демек, *изотермиялық жағдайда жүйеге берілген жылу жұмысқа жұмсалады*. Ал 1-моль идеал газ үшін ұлғаю жұмысының шамасы мына теңдеу арқылы анықталады:

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.11)$$

Өйткені, жұмыстық дене идеал газ болса, онда $p = RT / V$.

2) *Изохоралық процестерде* ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$) ұлғаю жұмысының шамасы нөлге тең болады:

$$W = p \Delta V = 0.$$

Олай болса, (2.3) теңдеуді ескере отырып және T_1 мен T_2 температуралар интервалында жүйенің жылу сыйымдылығы өзгеріссіз, тұрақты болып қалады

дей отырып, изохоралық процестер үшін термодинамиканың I заңының теңдеуін былай жаза аламыз:

$$Q_V = \Delta U + W = \Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1). \quad (2.12)$$

Демек, изохоралық жағдайда жүйеге берілген жылу оның ішкі энергиясын өзгертуге жұмсалады.

3) Изобаралық процестерде ($p = \text{const}$, $\Delta p = 0$) ұлғаю жұмысының шамасы төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$W = p \Delta V = p (V_2 - V_1), \quad (2.13)$$

мұндағы $\Delta V = V_2 - V_1$ – көлемнің өсімшесі; Δp – қысымның өсімшесі.

Олай болса, (2.4) және (2.6) теңдеулерді ескере отырып, T_1 мен T_2 температуралар интервалында жылусыйымдылық тұрақты деп санап, термодинамиканың I заңының теңдеуін былайша түрлендіріп жазуға болады:

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dU + \delta W = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH \\ Q_p &= \Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Демек, изобаралық жағдайда жүйеге берілген жылу оның энтальпиясын өзгертуге жұмсалады.

4) Адиабаттық процестерде $Q = \text{const}$, $\delta Q = 0$. Олай болса, T_1 мен T_2 температуралар интервалында жылусыйымдылықты тұрақты деп санасақ, термодинамиканың I заңының теңдеуі былай жазылады:

$$\delta Q = dU + \delta W = 0; \quad W = -\Delta U = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2). \quad (2.15)$$

Мұндағы δQ – жылудың өсімшесі.

Демек, адиабаттық жағдайда жүйе ұлғаю жұмысын атқаратын болса, ол жұмысты өзінің ішкі энергиясы есебінен атқарады.

Соңғы теңдеуді R тұрақтысына көбейтіп және бөліп жазайық. 1 моль идеал газ үшін $C_p - C_V = R$ екендігін ескерсек, онда n моль идеал газдың адиабаттық жағдайда атқаратын ұлғаю жұмысын есептеуге арналған басқа теңдеу аламыз:

$$W = \frac{n R C_V (T_1 - T_2)}{R} = \frac{n R C_V (T_1 - T_2)}{C_p - C_V} = \frac{n R (T_1 - T_2)}{\gamma - 1}. \quad (2.16)$$

Мұндағы $\gamma = C_p / C_V$; C_p мен C_V – сәйкесінше, изобаралық және изохо-ралық

жылусыйымдылықтары. γ -ны *Пуассон коэффициенті* деп атайды.

(2.16) теңдеуді түрлендіріп, адиабаттық жағдайдағы ұлғаю жұмысын есептеуге қажетті басқа да теңдеу алуға болады:

$$W = \frac{n R T_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right). \quad (2.17)$$

Есептер.

2.1-есеп. $20 \cdot 10^{-3}$ кг этил спирті нормальды қысымда буландырылды. Спирттің меншікті булану жылуы $837,38 \cdot 10^3$ Дж/кг, ал осы температурадағы будың меншікті көлемі $607 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Буландыру барысындағы жүйенің ішкі энергиясының өзгерісін есептеңіз. Сұйық этил спиртінің көлемін ескермеуге болады.

Шешуі: Ішкі энергияның өзгерісін термодинамиканың I заңының теңдеуін (2.7) пайдалана отырып есептейміз:

$$\Delta U = Q - W.$$

Бұл теңдеудегі спиртті буландыруға жұмсалған жылудың мөлшері заттың меншікті булану жылуын (q_m) оның массасына (m) көбейткенге тең:

$$Q = q_m \times m = 837,38 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 16747,6 \text{ Дж}. \quad (2.18)$$

Ал изобаралық жағдайда атқарылған ұлғаю жұмысын (2.13) теңдеуі арқылы есептей аламыз. Есептің шарты бойынша сұйық спирттің көлемін ескермеуге болады, олай болса:

$$W = p \Delta V = p (V_{\text{бу}} - V_{\text{сұйық}}) \approx p V_{\text{бу}}. \quad (2.19)$$

Бұл теңдеуде бу көлемі белгісіз, оны берілген жағдайда спирт буын идеал газ деп қарастыра отырып, идеал газдың күй теңдеуінен есептеуге болады:

$$p V_{\text{бу}} = n R T; \quad V_{\text{бу}} = n R T / p = m R T / M p. \quad (2.20)$$

Мұндағы m мен n – сәйкесінше, заттың массасы мен моль саны; M – заттың мольдік массасы. Олай болса, параметрлердің мәндерін теңдеуге қойсақ:

$$V_{\text{бу}} = (20 \cdot 8,314 \cdot 351,52) / (46 \cdot 1,013 \cdot 10^5) = 0,013 \text{ м}^3.$$

Енді түзілген будың көлемін біле отырып, жүйенің атқарған ұлғаю жұмысының шамасын, сонан соң ішкі энергияның өзгерісін есептеуімізге болады:

$$W = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,013 = 1316,9 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U = Q - W = 16747,6 - 1316,9 = 15423,1 \text{ Дж} = 15430,7 \text{ Дж}.$$

2.2-есеп. 300 К температурада идеал газ изотермиялық жағдайда ұлғайып, көлемі 0,01 м³-тан 0,1 м³-қа дейін өзгерді делік. Бұл кезде газ бойына 17,26 кДж жылу сіңірді. Сонда бұл процеске газдың қанша моль мөлшері қатысқан?

Шешуі. (2.11) теңдеуге сәйкес, изотермиялық жағдайда n моль идеал газдың атқаратын ұлғаю жұмысы мына теңдеу арқылы есептеледі:

$$Q = W = n \int_{V_1}^{V_2} p dV = n \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = n RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Бұл теңдеуден газдың моль санын табатын болсақ:

$$n = \frac{Q}{RT \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{17260}{8,314 \cdot 300 \cdot \ln \frac{0,1}{0,01}} = 3,0 \text{ моль}.$$

2.3-есеп. Изобаралық жағдайда ($p=1,013 \times 10^5$ Па) 3 кмоль СО₂ газының көлемін 0,1 м³-тан 0,5 м³-қа дейін ұлғайтқанда атқарылатын жұмыстың шамасын есептеңіз.

Шешуі: (2.13) теңдеуге сәйкес n моль идеал газдың изобаралық жағдайда атқаратын ұлғаю жұмысы былай есептеледі:

$$W = n p \Delta V = n p (V_2 - V_1) = 3000 \times 1,013 \times 10^5 \times (0,5 - 0,1) = 1,22 \times 10^8 \text{ Дж}.$$

2.4-есеп. Нормальды қысымда 1 кг су буға айналдырылды. Судың меншікті булану жылуы $2258,7 \cdot 10^3$ Дж/кг. Су буын идеал газ деп санай отырып, жүйенің ішкі энергиясының өзгерісін есептеңіз. Есептеу барысында сұйықтың көлемін ескермеуге болады.

Шешуі: Су буының атқарған ұлғаю жұмысының шамасын есептейік. Ол үшін су буының көлемін білуіміз керек. Изобаралық жағдайда атқарылған ұлғаю жұмысын (2.13) теңдеуі арқылы есептейміз. Есептің шарты бойынша судың көлемін ескермеуге болады, олай болса:

$$W = p \Delta V = p (V_{\text{бу}} - V_{\text{су}}) \approx p V_{\text{бу}}.$$

Изобаралық жағдайдағы түзілген су буының көлемін оны идеал газ деп қарастыра және судың қайнау температурасы 373,15 К екендігін ескере отырып, (2.20) теңдеуі арқылы есептейміз:

$$V_{\text{бу}} = (1 \cdot 10^3 \cdot 2258,7 \cdot 10^3) / (18 \cdot 1,013 \cdot 10^5) = 1,70 \text{ м}^3.$$

Енді жүйенің атқарған ұлғаю жұмысын (2.19) теңдеу арқылы есептейміз:

$$W = p V_{\text{бу}} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 1,70 = 172,2 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Олай болса, булану процесі барысындағы жүйенің ішкі энергиясының өзгерісі мынаған тең болады:

$$\Delta U = Q - W = 2258,7 \cdot 10^3 - 172,2 \cdot 10^3 = 2086,5 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 2086,5 \text{ кДж}.$$

2.5-есеп. 273 К температура мен $1,013 \cdot 10^5$ қысымда көлемі $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ криптон газын тұрақты көлем жағдайында 873 К температураға дейін қыздырған. Газдың соңғы температурасын және қыздыруға жұмсалған жылу мөлшерін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен криптон газын берілген жағдайда идеал күйінде болады дей отырып, идеал газдың күй теңдеуі арқылы оның моль санын есептейік:

$$n = p_1 V / (R T_1) = (1,013 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}) / (8,314 \cdot 273) = 0,22 \text{ моль}.$$

Екіншіден біратомды идеал газдар үшін оның изохоралық жылу сыйымдылығы мына шамаға тең: $C_v = 3 R / 2 = 1,5 \cdot 8,314 = 12,47 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}$.

Газды қыздыру жабық ыдыста іске асырылатындықтан, қыздыру процесі (изохоралық процесс) барысында атқарылатын ұлғаю жұмысы нөлге тең болады да, (2.12) теңдеуге сәйкес берілген жылудың бәрі жүйенің ішкі энергиясын өзгертуге жұмсалады. Олай болса:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n C_v (T_2 - T_1) = 0,22 \cdot 12,47 \cdot (873 - 273) = 1670,1 \text{ Дж}.$$

Енді қыздырғаннан кейінгі газдың қысымын есептейік. Ол үшін бастапқы және соңғы күйлер үшін жабық ыдыстағы ($V = \text{const}$) идеал газдың күй теңдеулерін жазайық:

$$p_1 V = n R T_1; \quad p_2 V = n R T_2.$$

Теңдеулердің қатынасын табайық та, одан p_2 мәнін есептейік:

$$p_1 / p_2 = T_1 / T_2; \quad p_2 = p_1 T_2 / T_1 = (1,013 \cdot 10^5 \cdot 873) / 273 = 3,24 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

2.6-есеп. 298 К температурада $1 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ оттегі газының $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ көлемі адиабаттық жағдайда $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ -қа дейін сығылып, азайтылды. Газдың соңғы температурасын, сығу жұмысын, ішкі энергия мен энтальпияның өзгерістерін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен массасын біле отырып, оттегі газының моль санын есептейік:

$$n = m / M = 1 \cdot 10^{-2} / 32 = 0,313 \text{ моль}.$$

Бастапқы және соңғы күйлерге қатысты идеал газдың күй теңдеулері адиабаттық жағдайға байланысты былай жазылады:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma . \quad (2.21)$$

Мұндағы $\gamma = C_p / C_v$; C_p мен C_v – сәйкесінше, изобаралық және изохоралық жылу сыйымдылықтар. (2,21) теңдеуді *адиабатика теңдеуі* деп атайды.

1 моль идеал газ үшін $C_p - C_v = R$. Ал екіатомды газдар үшін $C_v = 2,5 R = 20,8 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. Олай болса, екіатомды газдар үшін $C_p = 3,5 R = 29,1 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. $\gamma = 3,5 R / 2,5 R = 1,4$.

1) Енді газдың соңғы күйіндегі температурасын (T_2) анықтайық, ол үшін (2.21) теңдеуді қысымдардың қатынасы түрінде жазайық:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma . \quad (2.22)$$

Соңғы теңдеуде бізге қысымдардың мәндері белгісіз, сондықтан оларды температурамен алмастыруымыз керек. Ол үшін бастапқы және соңғы күйлер үшін идеал газдың күй теңдеулерін жазайық та, одан қысымдардың қатынасын табайық:

$$p_1 V_1 = n R T_1 ; \quad p_2 V_2 = n R T_2 . \quad \text{Бұдан} \quad \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2} ; \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} .$$

Енді қысымдардың қатынасын (2.22) теңдеуге қоялық та, оны ықшамдайық:

$$\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma ; \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} . \quad (2.23)$$

Соңғы теңдеуден T_2 шамасын есептейік:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 298 \cdot \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,4-1} = 298 \cdot 0,625^{0,4} = 247 \text{ К} .$$

Енді адиабаттық жағдайдағы ішкі энергия өзгерісін есептейік. (2.15) теңдеуге сәйкес адиабаттық жағдайда жүйе өзінің ішкі энергиясы есебінен жұмыс атқарады да, ішкі энергияның өзгерісі n моль газ үшін мына теңдеу арқылы есептеледі:

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n C_v (T_2 - T_1) = 0,313 \cdot 20,8 \cdot (247 - 298) = -332,0 \text{ Дж} .$$

Ал атқарылған ұлғаю жұмысының шамасы мынаған тең:

$$W = -\Delta U = 332,0 \text{ Дж.}$$

Ары қарай, (2.6) теңдеуді ескере отырып және T_1 мен T_2 температуралар интервалында изобаралық жылу сыйымдылық өзгеріске ұшырамайды (тұрақты) деп қарастырып, n моль газ үшін энтальпияның өзгерісін есептей аламыз:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n C_p (T_2 - T_1) = 0,313 \cdot 29,1 \cdot (247 - 298) = -464,5 \text{ Дж.}$$

2.7-есеп. Резервуарда 298 К температурада белгісіз газ бар. Ол азот немесе аргон болуы мүмкін деген болжам бар. Осы газдың $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ көлемін $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ -қа дейін күрт арттырғанда оның температурасы 20° -қа төмендеді. Резервуардың ішінде қандай газ (азот немесе аргон) бар екендігін анықтаңыз.

Шешуі. Газдың көлемін күрт өзгерткенде жүйе қоршаған ортамен жылу алмасып үлгермейді, яғни мұндай процесті адиабаттық процесс деп қарастыруға болады. Олай болса термодинамиканың I заңына сәйкес адиабаттық жағдайда атқарылатын ұлғаю жұмысын (2.17) теңдеу арқылы есептеуге болады.

Біратомды идеал газдар үшін:

$$C_v = 3 R / 2 = 12,47 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}; \quad C_p = C_v + R = 20,79 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}; \\ \gamma = C_p / C_v = 1,67.$$

Екіатомды идеал газдар үшін:

$$C_v = 5 R / 2 = 20,78 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}; \quad C_p = C_v + R = 29,1 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}; \\ \gamma = 1,40.$$

Баллонның ішінде қандай газ бар екендігін дәлелдеу үшін адиабаттық жағдайдағы атқарылған жұмысты 1 моль газ үшін екі теңдеу, яғни (2.15) және (2.17) теңдеулері арқылы есептеуіміз керек. Сонда осы екі теңдеулер арқылы анықталған ұлғаю жұмыстарының мәндері өзара тең болуы тиіс.

Енді баллонда біратомды газ – аргон бар деп тұжырымдап, қыздыру барысында жүйенің атқарған ұлғаю жұмыстарын (2.15) және (2.17) теңдеулер арқылы есептей аламыз:

$$W = C_v (T_1 - T_2) = \frac{R T_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right);$$

$$12,47 \cdot (298 - 278) = \frac{8,314 \cdot 298}{1,67 - 1} \left(1 - \frac{(5 \cdot 10^{-3})^{0,67}}{(6 \cdot 10^{-3})^{0,67}} \right).$$

Сонда теудеудің екі жағында өзара тең емес сандар шығады: $249 \neq 425$. Демек, теңдік орындалмайды. Олай болса, баллондағы газ біратомды газ (аргон) емес деп тұжырым жасай аламыз.

Енді баллонның ішінде екіатомды газ – азот бар деп болжап, жоғарыдағы есептеулерді қайталайық:

$$20,79 \cdot (298 - 278) = \frac{8,314 \cdot 298}{1,4 - 1} \left(1 - \frac{(5 \cdot 10^{-3})^{0,4}}{(6 \cdot 10^{-3})^{0,4}} \right).$$

Сонда теудеудің екі жағында (есептеу қателігі аясында) өзара шамалас сандар шығады: $415,7 \approx 433,6$. Олай болса, баллонның ішіндегі газ – ол азот (N_2) деп тұжырым жасауға болады.

3. ГЕСС ЗАҢЫ. ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯЛАРДЫҢ ЖЫЛУ ЭФФЕКТИЛЕРІН ЕСЕПТЕУ

Жылу сыйымдылық

Денені қыздырса, оның температурасы артатындығы айдан анық нәрсе. Демек, жылу мен температура арасында тікелей байланыс бар. Ондай байланыс заттың қандай қасиеті арқылы анықталады? Соған тоқталайық.

Жылу мен температураның арасындағы байланысты $\delta Q \sim dT$ немесе $\delta Q = \text{const} \times dT$ теңдеулері түрінде өрнектеуге болады. Сонда тұрақты шаманы табатын болсақ, ол денеге берілген жылудың мөлшерін дененің температурасының өзгерісіне қатынасына тең болады:

$$\text{const} = C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.1)$$

Мұндағы δQ – жылудың элементар (аз) мөлшері; dT – температураның аз өсімшесі.

Сондағы C тұрақтысын заттың *шынайы жылу сыйымдылығы* деп атайды. Демек, *шынайы жылу сыйымдылық деп жүйеге берілген жылудың жүйенің температурасы бойынша дербес туындысын айтады.*

Сонымен бірге, орташа жылу сыйымдылық деген ұғым бар. Орташа жылу сыйымдылық (C_{op}) жүйеге берілген жылуды оның температурасының өзгерісіне бөлгенге тең:

$$C_{op} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (3.2)$$

Демек, *жылу сыйымдылық деп жүйенің (дененің) температурасын бір градусқа арттыру үшін қажетті жылудың мөлшерін айтады.* Жылу сыйымдылық заттың мөлшеріне (массасына) байланысты, сондықтан жылу сыйымдылықты заттың бірлік мөлшеріне, массасына немесе көлеміне шағып есептейді. Соған байланысты жылу сыйымдылықтың мынадай түрлері бар:

Меншікті жылу сыйымдылық, C_m (Дж/(кг·К));

Мольдік жылу сыйымдылық C_m (Дж/(моль·К));

Көлемдік жылу сыйымдылық C_k (Дж/(м³·К)).

Сонымен бірге, жылу сыйымдылық оны анықтау (өлшеу) жағдайына да байланысты. Қандай жағдайда (тұрақты қысымда немесе көлемде) анықталғанына байланысты, *изобаралық және изохоралық жылу сыйымдылықтар* деп екі топқа бөлінеді.

Тұрақты көлемде (изохоралық жағдайда) анықталған жылу сыйымдылықты C_v , ал тұрақты қысымда (изобаралық жағдайда) анықталған жылу сыйымдылықты C_p деп белгілейді. Сонда изохоралық және изобаралық шынайы жылу сыйымдылықтар төмендегі теңдеулер арқылы анықталады:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (3.3)$$

1 моль идеал газ үшін $C_P - C_V = R = 8,314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$. Ал конденсирленген жүйелер үшін: $C_P \approx C_V$.

Гесс заңы

Термодинамиканың I заңына сәйкес:

$$\text{Тұрақты қысымда (p=const)} \quad \delta Q_P = d(U+pV) = dH; \quad Q_P = \Delta H; \quad (3.4)$$

$$\text{Тұрақты көлемде (V=const)} \quad \delta Q_V = dU; \quad Q_V = \Delta U. \quad (3.5)$$

Соңғы екі теңдеудің оң жағында тұрған функциялар (энтальпия мен ішкі энергия) күй функциялары болып саналады. Олай болса, тұрақты қысым мен көлем жағдайында анықталған жылу да күй функциясы болып саналады. Бұдан барып Гесс заңы туындайды:

Тұрақты қысым немесе көлем жағдайында химиялық реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттар мен өнімдердің түрлері мен күйлеріне ғана байланысты, ал реакцияның жүріп өтетін жолына (әдісіне) байланысты емес.

Гесс заңының 1-салдары:

Химиялық реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылуларының қосындысынан бастапқы заттардың түзілу жылуларының қосындысын алып тастағанға тең. Бұл кезде реакция теңдеуіндегі әр заттың алдында тұрған стехиометриялық коэффициент сол заттың түзілу жылуының алдына көбейткіш сан болып жазылады.

Мысалы, $aA + bB = cC + dD$ реакциясы үшін оның жылу эффектісі (ΔH_1) мынаған тең болады:

$$\Delta H_1 = [c \cdot \Delta H_{\text{түз}}(C) + d \cdot \Delta H_{\text{түз}}(D)] - [a \cdot \Delta H_{\text{түз}}(A) + b \cdot \Delta H_{\text{түз}}(B)]. \quad (3.6)$$

Мұндағы $\Delta H_{\text{түз}}$ – заттың түзілу жылуы, Дж/моль.

Түзілу жылуы деп заттың 1 моль мөлшері қарапайым заттардан түзілу реакциясының жылу эффектісін айтады. Бұл кезде қарапайым заттың түзілу жылуы шартты түрде нөлге тең деп қарастырылады.

Мысалы, $\text{Fe} + 0,5\text{O}_2 = \text{FeO}$ реакциясының жылу эффектісі $\Delta H_2 = 265,5 \text{ кДж/моль}$. Гесс заңына (3.6 теңдеуге) сәйкес, бұл реакцияның жылу эффектісі мынаған тең болады:

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{түз}}(\text{FeO}) - [\Delta H_{\text{түз}}(\text{Fe}) + 0,5 \Delta H_{\text{түз}}(\text{O}_2)] = \Delta H_{\text{түз}}(\text{FeO}) - [0 + 0,5 \cdot 0] = \Delta H_{\text{түз}}(\text{FeO}).$$

Демек, ΔH_2 сан жағынан FeO-ң түзілу жылуы болып саналады.

Егер элементтің бірнеше тұрақты модификациялық түрөзгерісі белгілі болса, онда оның ең тұрақты модификациялық түрөзгерісінің түзілу жылуы

шартты түрде *нөлге тең* деп қарастырылады.

Мысалы, күкірт элементінің екі модификациялық түрөзгерісі (жай заттары) белгілі: *ромбалық және моноклиндік*. Олардың арасында ромбалық күкірт тұрақты модификациялық түрөзгерісі болып саналады. Сондықтан,

$$\Delta H_{\text{түз}}^0(\text{S, к, ромбалық}) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{түз}}^0(\text{S, к, моноклиндік}) = 0,38 \text{ кДж/моль}.$$

Түзілу жылуы, сонымен бірге, заттың агрегаттық күйіне де байланысты. Мысалы, газ күйіндегі күкірттің түзілу жылуы қатты күкірттің түзілу жылуынан өзгеше:

$$\Delta H_{\text{түз}}^0(\text{S, г}) = 272,63 \text{ кДж/моль};$$

Гесс заңының 2-салдары:

Химиялық реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттардың жану жылуларының қосындысынан реакция өнімдерінің жану жылуларының қосындысын алып тастағанға тең. Бұл кезде реакция теңдеуіндегі әр заттың алдында тұрған стехиометриялық коэффициент сол заттың түзілу жылуының алдына көбейткіш сан түрінде жазылады.

Мысалы, $aA + bB = cC + dD$ реакциясы үшін оның жылу эффектісі (ΔH_2) мынаған тең болады:

$$\Delta H_2 = [a \cdot \Delta H_{\text{жану}}(A) + b \cdot \Delta H_{\text{жану}}(B)] - [c \cdot \Delta H_{\text{жану}}(C) + d \cdot \Delta H_{\text{жану}}(D)]. \quad (3.7)$$

Жану жылуы деп заттың (қосылыстың) 1 моль мөлшері оттегімен әрекеттесіп, элементтердің жоғары оксидтері немесе қосылыстары түзілетін реакцияның жылу эффектісін айтады.

Мысал. $\text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ реакциясының жылу эффектісі (ΔH_3) Гесс заңына (3.6 теңдеуге) сәйкес мынаған тең болады:

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{түз}}(\text{H}_2\text{O}) - [0,5 \cdot \Delta H_{\text{түз}}(\text{O}_2) + \Delta H_{\text{түз}}(\text{H}_2)] = \Delta H_{\text{түз}}(\text{H}_2\text{O}) - [0,5 \cdot 0 + 1 \cdot 0] = \Delta H_{\text{түз}}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_{\text{жану}}(\text{H}_2).$$

Демек, ΔH_3 бір мезгілде судың түзілу жылуы және сутек газының жану жылуы болып саналады: $\Delta H_3 = \Delta H_{\text{түз}}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_{\text{жану}}(\text{H}_2)$.

Заттардың түзілу және жану жылуларының мәндері анықталған жағдайына байланысты. Сондықтан олардың мәндерін жазғанда анықталған жағдайларын көрсету керек. Көп жағдайда есептеулер үшін стандартты жағдайда анықталған жылу мәндерін пайдаланады, өйткені стандартты жағдайда (күйде) көптеген заттар үшін түзілу және жану жылулары анықталған.

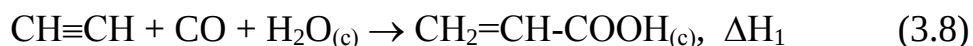
Стандарттық жағдай деп заттың 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) қысым мен 25 °С (298,15 К) температурадағы тұрақты жағдайды айтады. Стандартты жағдайдағы түзілу және жану жылуларын әдетте былай белгілейді:

$$\Delta H_{298, \text{түз}}^0(\text{H}_2\text{O}) \text{ немесе } \Delta H_{298, \text{f}}^0(\text{H}_2\text{O});$$

$$\Delta H_{298, \text{жану}}^0(\text{CH}_4) \text{ немесе } \Delta H_{298, \text{сгор}}^0(\text{CH}_4).$$

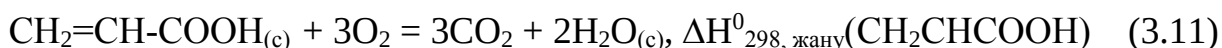
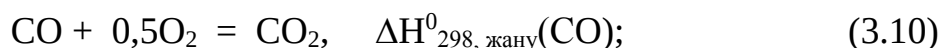
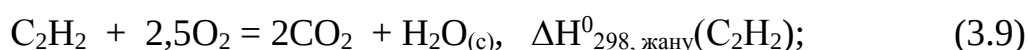
Есептер

3.1-есеп. $1,013 \cdot 10^5$ Па қысым мен 298 К температурада төмендегі реакция жүреді:

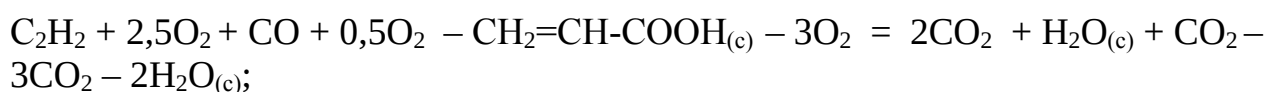


Заттардың жану жылулары белгілі: $\Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{C}_2\text{H}_2) = -1299,63$ кДж/моль; $\Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CO}) = -283,18$ кДж/моль, $\Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{H}_2\text{O}) = 0$ кДж/моль және $\Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CH}_2\text{CHCOOH}) = -1368,03$ кДж/моль. Тұрақты көлемдегі реакцияның жылу эффектісін анықтаңыз.

Шешуі. Бұл есепті заттардың жану реакцияларының теңдеулерін жазу арқылы шығаруға болады:



Соңғы теңдеулерден (3.8) реакция теңдеуін шығарып алуымыз керек. Ол үшін (3.9) теңдеуге (3.10) теңдеуді қосып, одан (3.11) теңдеуді алып тастайық:



$$\Delta H_1 = \Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{C}_2\text{H}_2) + \Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CO}) - \Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CH}_2\text{CHCOOH}_{(c)}).$$

Қысқартқан соң қалғанын жазайық:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} &= \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}_{(c)}, \\ \Delta H_1 &= \Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{C}_2\text{H}_2) + \Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CO}) - \Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CH}_2\text{CHCOOH}_{(c)}) = \\ &= -1299,63 + (-283,18) - (-1368,03) = -214,78 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Реакцияның тұрақты көлемдегі жылу эффектісін анықтау үшін төмендегі теңдеуді қолданамыз:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta n RT. \quad (3.12)$$

Мұндағы Δn – реакция барысында газды заттардың моль сандарының өзгерісі. Ол реакция кезінде түзілген өнімдер арасындағы газды заттардың моль сандарының қосындысынан бастапқы заттар арасындағы газды заттардың моль сандарының қосындысын алып тастағанға тең:

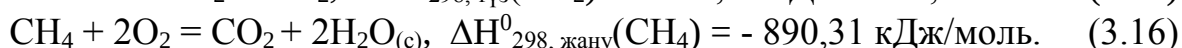
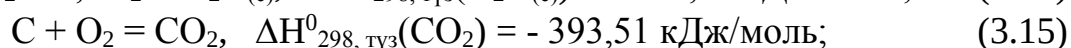
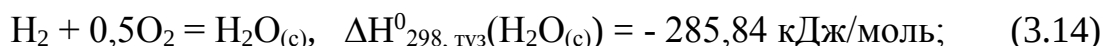
$$\Delta n = \sum n_{(\text{өнімдер})} - \sum n_{(\text{баст. заттар})}. \quad (3.13)$$

(3.8) реакциясы үшін $\Delta n = 0 - 2 = -2$ моль. Олай болса,

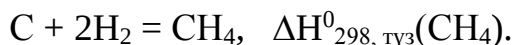
$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T = -214,78 - (-2) \cdot 8,314 \cdot 298 = -209,8 \text{ кДж.}$$

3.2-есеп. Төменде келтірілген мәліметтерді пайдаланып, 298 К температура мен стандартты қысымдағы және тұрақты көлем ($V=\text{const}$) жағдайындағы метанның жай заттардан түзілу жылуын есептеңіз: сұйық су үшін $\Delta H^0_{298, \text{түз}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{с}}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$; CO_2 үшін $\Delta H^0_{298, \text{түз}}(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ және CH_4 үшін жану жылуы $\Delta H^0_{298, \text{жану}}(\text{CH}_4) = -890,31 \text{ кДж/моль}$.

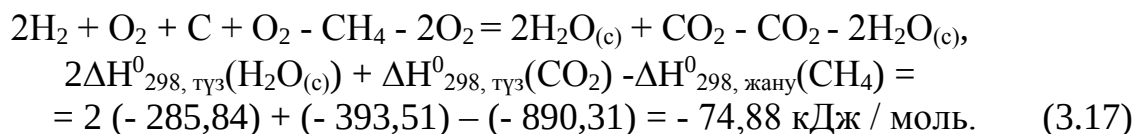
Шешуі: Берілген түзілу және жану реакцияларының теңдеулерін жазайық:



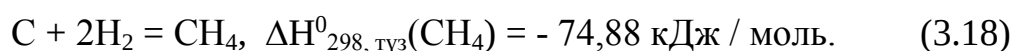
Енді осы үш теңдеуден метанның қарапайым заттардан түзілу реакциясының теңдеуін шығарып алуымыз керек:



Ол үшін (3.15) теңдеуге екі еселенген (3.14) теңдеуді қосып, одан (3.16) теңдеуді алып тастауымыз керек:



Ұқсас параметрлерді қысқартқаннан кейін келесі теңдеуді аламыз:



Демек, метанның түзілу жылуы – 74,88 кДж/мольге тең.

3.3-есеп. 298 К температурада жүретін



реакциясының тұрақты қысым және тұрақты көлем жағдайындағы жылу эффекттерінің айырымын ($Q_p - Q_v$) есептеңіз.

Шешуі: (3.12) теңдеуге сәйкес,

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta(p V) = \Delta n R T. \quad (3.20)$$

Мұндағы Δn – реакция барысында газды заттардың моль сандарының өзгерісі. (3.19) реакцияда $\Delta n = 0 - 1 = -1$ моль. Олай болса,

$$Q_p - Q_v = \Delta n R T = (-1) \cdot 8,314 \cdot 298 = -2477,6 \text{ Дж} \approx -2,5 \text{ кДж}.$$

3.4-есеп. 400 К мен $1,0133 \cdot 10^5$ Па жағдайында ашық ыдыста жүретін $\text{Mg(OH)}_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O(г)}$ реакциясының жылу эффектісі 89,03 кДж. Егер осы реакцияны дәл сол температурада жабық ыдыста жүргізетін болсақ, онда оның жылу эффектісі нешеге тең болады?

Шешуі. Реакцияны жабық ыдыста жүргізгенде, жүйенің көлемі өзгермейді (тұрақты). Олай болса, (3.20) теңдеуді қолданып, реакцияның тұрақты көлем жағдайындағы жылу эффектісін (ішкі энергияның өзгерісін) есептей аламыз:

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta n R T.$$

Берілген реакция үшін $\Delta n = 1 - 0 = 1$ моль. Олай болса,

$$\Delta U^0 = 89030 - 1 \cdot 8,314 \cdot 400 = 85704,4 \text{ Дж} = 85,7 \text{ кДж}.$$

4. РЕАКЦИЯНЫҢ ЖЫЛУ ЭФФЕКТИСІНЕ ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІ (КИРХГОФ ЗАҢЫ)

Ішкі энергия мен энтальпияның өзгерістерін жазайық та, олардың, сәйкесінше, тұрақты көлем және тұрақты қысым жағдайындағы температура бойынша дербес туындыларын табайық. Сонда ішкі энергия мен энтальпияның температура бойынша дербес туындылары, сәйкесінше, изохоралық және изобаралық жылусыйымдылықтарға тең екендігін ескерсек, соңында мынадай теңдеулер аламыз:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1; \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V; \\ \Delta H &= H_2 - H_1; \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p.\end{aligned}\quad (4.1)$$

Бұдан келесі теңдеулерді жазуға болады:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V &= \Delta C_V; \quad d\Delta U = \Delta C_V dT; \\ \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p &= \Delta C_p; \quad d\Delta H = \Delta C_p dT.\end{aligned}\quad (4.2)$$

Демек, (4.2) теңдеулерден Кирхгоф заңының анықтамасы туындайды:

Процестің жылу эффектісінің температуралық коэффициенті осы процестің жүруі барысында болатын жүйенің жылусыйымдылығының өзгерісіне тең.

Кирхгоф заңының теңдеулерін пайдалана отырып, химиялық реакцияның кез келген температурадағы жылу эффектісін есептеуге мүмкіндік беретін теңдеуді қорытып шығаруға болады. Ол үшін (4.2) теңдеулердің анықталған интегралын табу керек:

$$\begin{aligned}\int_{\Delta U_1^0}^{\Delta U_2^0} d(\Delta U^0) &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V^0 dT; \quad \Delta U_2^0 = \Delta U_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V^0 dT; \\ \int_{\Delta H_1^0}^{\Delta H_2^0} d(\Delta H^0) &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT; \quad \Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT.\end{aligned}\quad (4.3)$$

Мұндағы ΔU_1^0 мен ΔU_2^0 – нормальды қысым (^{0} индексі) жағдайында, сәйкесінше, T_1 және T_2 температурадағы ішкі энергияның өзгерістері; ΔH_1^0 мен ΔH_2^0 – нормальды қысым жағдайында, сәйкесінше, T_1 және T_2 температурадағы энтальпияның өзгерістері.

Демек, кез келген T_2 температурадағы реакцияның жылу эффектісін білу үшін оның T_1 температурадағы жылу эффектісін білу керек.

Егерде T_1 мен T_2 температуралар интервалында заттардың жылу-сыйымдылықтары (ΔC_v мен ΔC_p) өзгеріске ұшырамайды (тұрақты) деп санасак, онда (4.3) теңдеулердің шешімі мынадай болады:

$$\begin{aligned}\Delta U_2^0 &= \Delta U_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v^0 dT = \Delta U_1^0 + \Delta C_v^0 (T_2 - T_1); \\ \Delta H_2^0 &= \Delta H_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT = \Delta H_1^0 + \Delta C_p^0 (T_2 - T_1).\end{aligned}\quad (4.4)$$

Сонда, $aA + bB = cC + dD$ реакциясы үшін жылусыйымдылықтың өзгерісі былай есептеледі:

$$\Delta C^0 = [c \cdot C^0(C) + d \cdot C^0(D)] - [a \cdot C^0(A) + b \cdot C^0(B)]. \quad (4.5)$$

Ал температураның өзгерісі үлкен болған жағдайда, C_v мен C_p мәндері температураға тәуелді болады да, оларды тұрақты шамалар деп интеграл таңбаларының сыртына шығара алмаймыз. Бұл кезде жылусыйымдылықтың температураға тәуелдігін сипаттайтын теңдеуді қолдану керек.

Әдебиеттерде заттардың жылусыйымдылықтарына температураның әсерін сипаттайтын мынадай эмпирикалық теңдеулер келтірілген:

$$\text{Бейорганикалық заттар үшін: } C_p^0 = a + b \cdot T + c' / T^2; \quad (4.6)$$

$$\text{Органикалық заттар үшін: } C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3. \quad (4.7)$$

Мұндағы a , b , c' , c және d – көптеген заттар (қосылыстар) үшін тәжірибе жүзінде анықталған (эмпирикалық) тұрақты шамалар.

Сонда химиялық реакция барысында заттардың жылусыйымдылықтарының өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \Delta c' / T^2. \quad (4.8)$$

Ал реакция барысындағы эмпирикалық тұрақтылардың өзгерістері реакция өнімдері тұрақтыларының қосындысынан бастапқы заттардың тұрақтыларының қосындысын алып тастағанға тең.

Демек, $z Z + k K = n N + q Q$ реакциясы үшін:

$$\begin{aligned}\Delta a &= \{n \cdot a(N) + q \cdot a(Q)\} - \{z \cdot a(Z) + k \cdot a(K)\}; \\ \Delta b &= \{n \cdot b(N) + q \cdot b(Q)\} - \{z \cdot b(Z) + k \cdot b(K)\}; \\ \Delta c &= \{n \cdot c(N) + q \cdot c(Q)\} - \{z \cdot c(Z) + k \cdot c(K)\}; \\ \Delta d &= \{n \cdot d(N) + q \cdot d(Q)\} - \{z \cdot d(Z) + k \cdot d(K)\}; \\ \Delta c' &= \{n \cdot c'(N) + q \cdot c'(Q)\} - \{z \cdot c'(Z) + k \cdot c'(K)\}.\end{aligned}\quad (4.9)$$

Олай болса, температураның заттардың жылусыйымдылықтарына әсерін (4.8) теңдеуді) ескере отырып, (4.3) теңдеуді энтальпия үшін былай жазуға болады:

$$\begin{aligned}\Delta H_{T_2}^0 &= \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \Delta c' / T^2) dT = \\ &= \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a \int_{T_1}^{T_2} dT + \Delta b \int_{T_1}^{T_2} T dT + \Delta c \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT + \Delta d \int_{T_1}^{T_2} T^3 dT + \Delta c' \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}.\end{aligned}\quad (4.10)$$

Соңғы теңдеудің анықталған интегралын табайық:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \Delta b \cdot \frac{(T_2^2 - T_1^2)}{2} + \Delta c \cdot \frac{(T_2^3 - T_1^3)}{3} + \Delta d \cdot \frac{(T_2^4 - T_1^4)}{4} + \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.11)$$

Егер $T_1 = 298$ К болса, онда соңғы теңдеуді былайша жаза аламыз:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T_2 - 298) + \Delta b \cdot \frac{(T_2^2 - 298^2)}{2} + \Delta c \cdot \frac{(T_2^3 - 298^3)}{3} + \Delta d \cdot \frac{(T_2^4 - 298^4)}{4} + \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.12)$$

Есептер.

4.1-есеп. α -SiO₂-нің 2 кг массасы 298 К-нен 800 К-ге дейін қыздырылды. Оксидтің жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$C_p^0 = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,3 \cdot 10^5 / T^2.$$

Оксидті қыздыру барысындағы жүйенің энтальпиясының өзгерісін есептеңіз.
Шешуі. Алдымен α -SiO₂-ң моль санын есептейік:

$$n(\alpha\text{-SiO}_2) = m(\alpha\text{-SiO}_2) / M(\alpha\text{-SiO}_2) = 2000 / 60 = 33,33 \text{ моль}.$$

Энтальпияның өзгерісін анықтау үшін Кирхгоф теңдеуін (4.10 теңдеуді) қолданайық:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta H_{800}^0 - \Delta H_{298}^0 = n \int_{298}^{800} C_p^0 dT = n \int_{298}^{800} (46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,3 \cdot 10^5 / T^2) dT = \\ &= n \left(46,94 \int_{298}^{800} dT + 34,31 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{800} T \cdot dT - 11,3 \cdot 10^5 \int_{298}^{800} dT / T^2 \right).\end{aligned}$$

Соңғы теңдеуді интегралдап, сонан соң шектерін қойып, есептейік:

$$\Delta H^0 = 33,33 \cdot [46,94 \cdot (800 - 298) + 34,31 \cdot 10^{-3} \frac{(800^2 - 298^2)}{2} + 11,3 \cdot 10^5 \cdot (\frac{1}{800} - \frac{1}{298})] = 1,02 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

4.2-есеп. 340 К температурадағы $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{сұйық})}$ реакциясының жылу эффектісін анықтаңыз. Есептеу барысында барлық заттардың жылуsыйымдылықтары температураға байланысты емес және 298 К температурадағы мәндеріне тең деп қарастыруға болады. Жылуsыйымдылықтардың мәндерін анықтама кітабынан алыңыз.

Шешуі. (4.3) теңдеуге сәйкес:

$$\Delta H^0_{340} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{340} \Delta C^0_p dT. \quad (4.13)$$

(298÷340) К температура интервалында заттардың жылуsыйымдылықтары өзгеріске ұшырамайды (тұрақты) деп санасақ, онда берілген реакцияда ΔC^0_p мәні реакция өнімінің жылуsыйымдылығынан бастапқы заттардың жылуsыйымдылықтарының қосындысын алып тастағанға тең болады:

$$\Delta C^0_p = C^0_p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) - C^0_p(\text{SO}_2) - C^0_p(\text{Cl}_2) = 133,89 - 39,87 - 33,93 = 60,09 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Енді (4.13) теңдеуді интегралдап, ΔH^0_{340} шамасын есептеуге болады:

$$\Delta H^0_{340} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{340} \Delta C^0_p dT = \Delta H^0_{298} + \Delta C^0_p \int_{298}^{340} dT = \Delta H^0_{298} + \Delta C^0_p (340 - 298).$$

Енді Гесс заңының 1-салдарына (3.6) сәйкес ΔH^0_{298} мәнін есептейік:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298}(\text{SO}_2\text{Cl}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{SO}_2) - \Delta H^0_{298}(\text{Cl}_2) = -394,13 - (-296,90) - 0 = -97,23 \text{ кДж}.$$

Енді ΔH^0_{298} және ΔC^0_p мәндерін қойып, ΔH^0_{340} шамасын есептейік:

$$\Delta H^0_{340} = \Delta H^0_{298} + \Delta C^0_p (340 - 298) = -97,23 \cdot 10^3 + 60,09 \cdot (340 - 298) = -94,7 \text{ кДж}.$$

4.3-есеп. Стандартты қысым мен 423 К температурада AlCl_3 -ң жай заттардан түзілу жылуын есептеңіз. Заттардың 298 К температурадағы түзілу жылуларын және олардың жылуsыйымдылықтарының температураға тәуелдігін сипаттайтын эмпирикалық коэффициенттердің мәндерін анықтама кітабынан алыңыз.

Шешуі. Алюминий хлоридінің түзілу реакциясын жазайық:



Есепті шығару үшін Кирхгоф теңдеуін (4.12) қолданамыз. Оны бейорганикалық заттарға қатысты жазатын болсақ, ол мынадай түрге келеді:

$$\Delta H^0_{423} = \Delta H^0_{298} + \Delta a (423 - 298) + \Delta b \frac{(423^2 - 298^2)}{2} + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{423} \right). \quad (4.14)$$

Мұндағы ΔH^0_{298} – 298 К температурадағы реакцияның жылу эффектісі; Δa , Δb және $\Delta c'$ – берілген реакциядағы заттардың эмпирикалық коэффициенттерінің өзгерістері.

ΔH^0_{298} мәнін есептейік. Гесс заңының 1-салдарына (3.6) сәйкес:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{298}(\text{AlCl}_3) - \Delta H^0_{298}(\text{Al}) - 1,5 \Delta H^0_{298}(\text{Cl}_2) = -704,17 - 0 - 0 = -704,17 \text{ кДж/моль.}$$

Эмпирикалық коэффициенттердің өзгерістерін (4.9) теңдеулерді пайдалана отырып есептейміз:

$$\begin{aligned} \Delta a &= a(\text{AlCl}_3) - a(\text{Al}) - 1,5 a(\text{Cl}_2) = 77,12 - 20,67 - 1,5 \times 23,14 = 21,74; \\ \Delta b &= b(\text{AlCl}_3) - b(\text{Al}) - 1,5 b(\text{Cl}_2) = 47,83 \cdot 10^{-3} - 12,38 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot (-0,67 \cdot 10^{-3}) = \\ &= 36,45 \cdot 10^{-3}; \\ \Delta c' &= c'(\text{AlCl}_3) - c'(\text{Al}) - 1,5 c'(\text{Cl}_2) = 0 - 0 - 1,5 \cdot (-0,96 \times 10^5) = 1,44 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

Енді (4.14) теңдеуге ΔH^0_{298} пен эмпирикалық коэффициенттердің мәндерін қойып, ΔH^0_{423} шамасын есептейік:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{423} &= -704,17 \cdot 10^3 + 21,74 \cdot (423 - 298) + 36,45 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(423^2 - 298^2)}{2} + \\ &+ 1,44 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{423} \right) = -696,77 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

4.4-есеп. $1,013 \cdot 10^5$ Па қысымда газды метанолдың (CH_4O) жылу сыйымдылығының (Дж/(моль·К) температураға байланысты өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$C_p = 15,28 + 105,20 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Метанолдың 16 кг массасын 400 К-нен 700 К-ге дейін қыздырғандағы жүйенің энтальпиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен метанолдың моль санын есептейік:

$$n(\text{CH}_4\text{O}) = m(\text{CH}_4\text{O}) / M(\text{CH}_4\text{O}) = 16000 / 32 = 500 \text{ моль.}$$

Энтальпияның өзгерісін Кирхгоф теңдеуін (4.2 теңдеуді) пайдалана отырып, есептей аламыз:

$$\begin{aligned}
 \Delta H^0 &= n \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT = 500 \int_{400}^{700} (15,28 + 105,20 \cdot 10^{-3} \cdot T - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT = \\
 &= 500 \cdot (15,28 \int_{400}^{700} dT + 105,20 \cdot 10^{-3} \int_{400}^{700} T dT - 31,04 \cdot 10^{-6} \int_{400}^{700} T^2 dT) = \\
 &= 500 \cdot [15,28 \cdot (700 - 400) + 105,20 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(700^2 - 400^2)}{2} - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{(700^3 - 400^3)}{3}] = \\
 &= 9,53 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 9,53 \cdot 10^3 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

4.5-есеп. $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 1,5 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ реакциясының жылу эффектісінің температураға байланысты өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі (Дж):

$$\Delta H^0 = -684,71 \cdot 10^3 + 36,77 \cdot T - 38,56 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,88 \cdot 10^5 / T. \quad (4.15)$$

Осы реакция үшін 500 К температурадағы жылу сыйымдылықтың өзгерісін (ΔC_p^0) есептеңіз.

Шешуі. Кирхгоф заңына (4.2 теңдеу) сәйкес, тұрақты қысым жағдайында энтальпияның температура бойынша дербес туындысы жүйенің изобаралық жылусыйымдылығының өзгерісіне тең:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p^0. \quad (4.16)$$

Яғни, ΔC_p^0 мәнін есептеу үшін, ΔH^0 функциясының, (4.15) теңдеудің температура бойынша дербес туындысын табуымыз керек:

$$\begin{aligned}
 \Delta C_p^0 &= \left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = [-684,71 \cdot 10^3 + 36,77 \cdot T - 38,56 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,88 \cdot 10^5 / T]' = \\
 &= 36,77 - 2 \cdot 38,56 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,88 \cdot 10^5 / T^2.
 \end{aligned}$$

Демек, берілген реакцияның жылусыйымдылығының температураға тәуелдігін өрнектейтін теңдеу былай жазылады:

$$\Delta C_p^0 = 36,77 - 2 \cdot 38,56 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,88 \cdot 10^5 / T^2.$$

Енді 500 К температурадағы реакцияның жылу сыйымдылығының өзгерісін анықтау үшін соңғы теңдеуге температураның мәнін қойып есептеу керек:

$$\Delta C_p^0 = 36,77 - 2 \cdot 38,56 \cdot 10^{-3} \cdot 500 - 2,88 \cdot 10^5 / 500^2 = -2,94 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ ЗАҢЫ

Термодинамиканың екінші заңының алғышарттары

Процестер 1) өздігінен жүретін; 2) тепе-теңдік күйдегі және 3) өздігінен жүрмейтін деп бөлінеді. Процестердің өздігінен жүру мүмкіндігі *интенсивтік параметрлер* (p , T , т.б.) арқылы анықталады. Процестер интенсивтік параметрлер мәндерінің теңесуі бағытында жүреді.

Табиғатта көптеген процестер (құбылыстар) өз еркімен жүреді. Мысалы, екі дене өзара жанасқанда жылу ыстық денеден суық денеге өз еркімен ауысады және бұл процесс екі дененің температурасы өзара теңескенше жүреді. Ішінде газдар бар екі ыдысты бір-біріне жалғағанда, газ қысымы жоғары ыдыстан қысымы төмен ыдысқа қарай өтеді және бұл процесс екі ыдыстағы қысым өзара теңескенше жүреді. Сондай-ақ, кейбір реакциялар да өздігінен жүреді. Өздігінен жүрген процесс кері бағытта жүруі үшін жүйеге сырттан қосымша энергия беру керек.

Процестің өздігінен жүру мүмкіндігін және бағытын анықтайтын белгілі бір критерий (шартты белгі) бар. Оқшауланған (изоляцияланған) жүйелерде процестің өздігінен жүру критерийі (шарты) болып *энтропия* (S) саналады.

Термодинамиканың екінші заңы

Термодинамиканың екінші заңының бірнеше анықтамасы бар. Енді соларды қарастырайық:

Жылу өз еркімен суық денеден ыстық денеге өте алмайды.

Жылу қоры есебінен жұмыс атқаратын, соның нәтижесінде жылу қоры салқындайтын машина (II текті мәңгі двигатель) жасау мүмкін емес.

Оқшауланған (изоляцияланған) жүйелерде тек жүйенің энтропиясын арттыратын процестер ғана өз еркімен жүре алады және бұл кезде энтропия берілген жағдайдағы өзінің ең үлкен (максимал) мәніне ие болады.

Термодинамиканың екінші заңына *статистикалық сипат* тән.

Энтропияға ықтималдық қасиет тән, сондықтан оны статистика заңы негізінде есептеуге болады. Жүйенің күйі физикалық шамалардың мәндері арқылы емес, олардың ықтималдық заң бойынша таралуы арқылы анықталады. Сондықтан термодинамикалық ықтималдықты (W) қарастыру керек. Термодинамикалық ықтималдық макроүй іске асатын микроүйлердің санына тең.

Термодинамикалық ықтималдық (W) пен энтропия (S) арасында мынадай байланыс бар:

$$S = k \cdot \ln W. \quad (5.1)$$

Мұндағы $k=1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – Больцман тұрақтысы.

(5.1) теңдеуді – *Больцман теңдеуі* деп атайды, ол энтропия мен термодинамиканың екінші заңының статистикалық табиғатын сипаттайды.

Термодинамикалық ықтималдық жоғары болған сайын жүйедегі ретсіздік, олай болса жүйенің энтропиясы жоғары болады.

Энтропия – күй функциясы, оның мәні жүйенің күйі ғана арқылы анықталады, процестің жүріп өткен жолына (әдісіне) байланысты емес. Энтропия – ретсіздіктің өлшемі, ол жүйенің өздігінен бір күйден екінші күйге өту мүмкіндігін анықтайды. Энтропияның өлшем бірлігі (Дж/(моль·К)).

Қайтымды процестер үшін:

$$dS = \delta Q_{\text{қайтымды}} / T; \quad \Delta S = Q_{\text{қайтымды}} / T. \quad (5.2)$$

Мұндағы Q / T шамасын *келтірілген жылу* деп атайды.

Қайтымсыз процестерде:

$$dS > \delta Q_{\text{қайтымсыз}} / T; \quad \Delta S > Q_{\text{қайтымсыз}} / T. \quad (5.3)$$

Адиабаттық ($\delta Q=0$) процестер үшін: $dS = 0$; $\Delta S = 0$.

Термодинамиканың II заңының біріктірілген теңдеуі былай жазылады.

$$\Delta S \geq Q / T. \quad (5.4)$$

Өте аз өзгерістер үшін:

$$dS \geq \delta Q / T. \quad (5.5)$$

Демек, өздігінен жүретін процестер үшін « $>$ » таңбасы, ал тепе-теңдік күйдегі процестер үшін « $=$ » таңбасы қолданылады.

1 моль идеал газдың көлемін изотермиялық жағдайда V_1 -ден V_2 -ге дейін ұлғайтқандағы жүйенің энтропиясының өзгерісін есептейік.

Больцман теңдеуіне сәйкес:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln (W_2) - k \cdot \ln (W_1) = k \cdot \ln (W_2/W_1) = k \cdot N_A \cdot \ln (V_2/V_1). \quad (5.6)$$

Мұндағы W_1 және W_2 – сәйкесінше, жүйенің бастапқы және соңғы күйлерінің термодинамикалық ықтималдығы; N_A – Авогадро саны.

(2.11) теңдеуге сәйкес 1 моль идеал газдың изотермиялық жағдайда атқаратын ұлғаю жұмысы мынаған тең:

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Соңғы теңдеуден:

$$\ln (V_2/V_1) = Q / (RT). \quad (5.7)$$

Олай болса, (5.7) теңдеуді ескере отырып, (5.6) теңдеуді былайша түрлендіруге болады:

$$\Delta S = k \cdot N_A \cdot \ln (V_2/V_1) = k \cdot N_A \cdot (Q / RT) = Q / T.$$

Өйткені $k \cdot N_A = R$.

Оқшауланған (изоляцияланған) жүйелерде $\delta Q=0$, олай болса: $dS \geq 0$.

Демек, *изоляцияланған жүйелерде процесс жүйенің энтропиясын арттыратын бағытта өздігінен жүреді.*

Энтропия шамасы заттың табиғаты мен агрегаттық күйіне байланысты. Мысалы,

$$S(\text{CO}_2) > S(\text{CO});$$

$$S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) > S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{сұйық})}) > S(\text{H}_2\text{O}_{(\text{қатты})}).$$

Химиялық реакциялар барысында жүйенің энтропиясының өзгерісі

Химиялық реакция барысындағы жүйенің энтропиясының өзгерісі реакция өнімдерінің энтропияларының қосындысынан бастапқы заттардың энтропияларының қосындысын алып тастағанға тең. Бұл кезде реакция теңдеуіндегі заттардың алдында тұрған стехиометриялық коэффициенттер заттардың энтропия мәндерінің алдына көбейткіш сандар түрінде жазылуы тиіс. Мысалы, $aA + bB = cC + dD$ реакциясы жүру барысында жүйенің энтропиясының өзгерісі мынаған тең болады:

$$\Delta S = [(c \cdot S(C) + (d \cdot S(D)) - [(a \cdot S(A) + (b \cdot S(B))]. \quad (5.8)$$

Әртүрлі процестердің энтропиясын есептеу

Тұрақты қысым жағдайындағы қайтымды процестердің энтропиясының өзгерісі: $dS = \delta Q_p / T$.

1) Фазалық түрленулер (изотермиялық процестер) кезіндегі жүйенің энтропиясының өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S_{\text{ф.т.}} = \Delta H_{\text{ф.т.}} / T_{\text{ф.т.}} \quad (5.9)$$

Мұндағы $\Delta H_{\text{ф.т.}}$ – фазалық түрлену (өзгеріс) жылуы; $T_{\text{ф.т.}}$ – фазалық түрлену (өзгеріс) температурасы.

2) Изотермиялық емес (қыздыру) процестеріндегі жүйенің энтропиясының өзгерісін келесі теңдеу арқылы есептеуге болады:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} (C_p \frac{dT}{T}) = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.10)$$

Идеал газдардың энтропиясының өзгерісі.

Идеал газдардың энтропиясының өзгерісі термодинамиканың I және II заңдарының біріктірілген теңдеуі арқылы анықталады:

$$dS = \delta Q / T = (dU + p dV) / T \quad (5.11)$$

1 моль идеал газ үшін: $dU = C_v dT$, ал $p = RT/V$. Олай болса соңғы теңдеуді былайша түрлендіріп жаза аламыз:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (5.12)$$

(5.12) теңдеуді интегралдасақ төмендегі қатынасты аламыз:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.13)$$

Демек, соңғы теңдеуге сәйкес, 1 моль идеал газды тұрақты көлем жағдайында қыздырғанда оның энтропиясының өзгерісі келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.14)$$

Ал 1 моль идеал газдың тұрақты температурада көлемін ұлғайтқанда жүйенің энтропиясының өзгерісін төмендегі теңдеу арқылы есептеуге болады:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.15)$$

Есептер.

5.1-есеп. Метан газының мольдік жылу сыйымдылығының температураға тәуелдігі төмендегі теңдеумен өрнектеледі:

$$C_p = 17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Метанның 298 К-дегі стандартты энтропиясы 167,73 Дж/(моль·К)-ге тең. $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ метанның 800 К мен $1,01 \cdot 10^3 \text{ Па}$ жағдайындағы энтропиясын есептеңіз.

Шешуі. Алдымен метанның моль санын есептейік. Метанды идеал газ деп қарастыра отырып, идеал газдың күй теңдеуінен моль санын анықтайық:

$$p_1 V_1 = n R T_1; \quad n = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 800} = 0,015 \text{ моль}.$$

Термодинамиканың II заңына сәйкес газды тұрақты қысым жағдайында қыздырғанда, оның энтропиясының өзгерісін келесі теңдеу арқылы есептейміз:

$$\begin{aligned}
 dS^0 &= \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH^0}{T} = \frac{C_p^0 dT}{T}; & \Delta S^0 &= S_{800}^0 - S_{298}^0 = n \int_{298}^{800} C_p^0 \frac{dT}{T} = \\
 &= 0,015 \cdot \int_{298}^{800} (17,518 + 60,69 \cdot 10^{-3} \cdot T) \frac{dT}{T} = 0,015 \cdot (17,518 \int_{298}^{800} \frac{dT}{T} + 60,69 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{800} dT) = \\
 &= 0,015 \cdot [17,518 \cdot \ln \frac{800}{298} + 60,69 \cdot 10^{-3} \cdot (800 - 298)] = 0,72 \text{ Дж/К}.
 \end{aligned}$$

Енді соңғы мәліметті пайдаланып, 800 К-дегі энтропияның мәнін есептейік:

$$S_{800}^0 = n \cdot S_{298}^0 + 0,72 = 0,015 \cdot 167,73 + 0,72 = 3,23 \text{ Дж/К}.$$

5.2-есеп. B_2O_3 ($M=70$ г/моль) затының жылу сыйымдылығының температураға тәуелдігі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$C_p^0 = 36,5525 + 106,345 \cdot 10^{-3} \cdot T. \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}$$

Тұрақты қысым жағдайында 58,82 кг B_2O_3 -ті 298 К-нен 700 К-ге дейін қыздырғанда системаның энтропиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі: Алдымен B_2O_3 -ң моль санын есептейік:

$$n = \frac{m(B_2O_3)}{M(B_2O_3)} = \frac{58,82 \cdot 10^3}{70} = 840,3 \text{ моль}.$$

Термодинамиканың II заңына сәйкес затты тұрақты қысым жағдайында қыздырғанда, оның энтропиясының өзгерісі келесі теңдеу арқылы есептеледі:

$$\begin{aligned}
 \Delta S^0 &= n \int_{298}^{800} C_p^0 \frac{dT}{T} = 840,3 \cdot \int_{298}^{700} (36,5525 + 106,345 \cdot 10^{-3} \cdot T) \frac{dT}{T} = 840,3 \cdot (36,5525 \int_{298}^{700} \frac{dT}{T} + 106,345 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{700} dT) = \\
 &= 840,3 \cdot [36,5525 \cdot \ln \frac{700}{298} + 106,345 \cdot 10^{-3} \cdot (700 - 298)] = 62153,6 \text{ Дж/К}.
 \end{aligned}$$

5.3-есеп. 300 К температура мен $1,013 \cdot 10^5$ Па қысымда изотермиялық жағдайда гелийдің $2 \cdot 10^{-3}$ м³ көлемі аргонның $2 \cdot 10^{-3}$ м³ көлемімен араластырылды. Сонан соң газ қоспасы тұрақты көлем жағдайында 600 К температураға дейін қыздырылды. Қоспаның жылусыйымдылығы $C_V=12,6$ Дж/(моль·К) және температураға тәуелді емес. Энтропияның жалпы өсімшесін есептеңіз.

Шешуі. Идеал газдардың энтропиясының өзгерісі (5.13) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Тұрақты температурада газдарды араластыру процесін көлем ұлғаю процесі деп қарастыруға болады. Бұл кезде энтропияның өзгерісі (5.15) теңдеу арқылы есептеледі:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Алдымен газдардың моль сандарын есептейік. Газдар бірдей жағдайда болғандықтан, олардың моль сандары да бірдей болады:

$$n(\text{He}) = n(\text{Ar}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 300} = 0,081 \text{ моль}.$$

Екі газды араластыру процесі барысында энтропияның өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы есептеледі:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{арал}} &= \Delta S(\text{He}) + \Delta S(\text{Ar}) = n(\text{He})R \ln \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} + n(\text{Ar})R \ln \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 2 \cdot 0,081 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,929 \text{ Дж / К}. \end{aligned}$$

Тұрақты көлем жағдайында газ қоспасын қыздырған кездегі энтропияның өзгерісін (5.14) теңдеуі арқылы есептейміз:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Демек, газдар қоспасын қыздырған кездегі энтропияның өсімшесі мынаған тең болады:

$$\Delta S_{\text{кыз}} = 2 \cdot n(\text{He}) \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot 0,081 \cdot 12,6 \cdot \ln \frac{600}{300} = 1,41 \text{ Дж / К}.$$

Олай болса, энтропияның жалпы өзгерісі мынаған тең:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{аралас}} + \Delta S_{\text{кыздыру}} = 0,929 + 1,41 = 2,34 \text{ Дж / К}.$$

5.3-есеп. 1 моль біратомды идеал газ 773 К температурада изотермиялық

жағдайда сығылып, қысымы $5,06 \cdot 10^3$ Па -дан $1,01 \cdot 10^4$ Па-ға дейін артты. W , ΔH , ΔU , ΔS , ΔF және ΔG мәндерін есептеңіз.

Шешуі: Изотермиялық жағдайда газдың қысымын арттырғанда оның энтропиясының өзгерісі (5.15) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8,314 \cdot \ln \frac{5,06 \cdot 10^3}{1,01 \cdot 10^4} = -5,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Тұрақты температурада $\Delta H = C_p \cdot \Delta T = 0$; $\Delta U = C_v \cdot \Delta T = 0$. Олай болса,

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = - T \cdot \Delta S = - 773 \cdot (-5,75) = 4444,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$;

$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S = - T \cdot \Delta S = - 773 \cdot (-5,75) = 4444,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$;

$W = -\Delta G = - 4444,75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

5.4-есеп. Бромбензол $429,8 \text{ K}$ температурада қайнайды, осы температурадағы оның булану жылуы $241,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$. 10 кг бромбензол буланғандағы жүйенің энтропиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі. Фазалық түрлену (өзгеріс) кезіндегі жүйенің энтропиясының өзгерісін (5.9) теңдеу арқылы есептейміз. Демек,

$$\Delta S_{\text{ф.м.}} = \frac{m \cdot \Delta H_{\text{ф.м.}}}{T_{\text{ф.м.}}} = \frac{10 \cdot 241,9 \cdot 10^3}{429,8} = 5628,2 \text{ Дж} / \text{K}.$$

5.5-есеп. 12 г оттегі газын бірізгіде 290 K -нен 233 K -ге дейін салқындатқанда және қысымын $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ -дан $60,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ -ға дейін арттырғанда жүйенің энтропиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен оттектің моль санын есептейік:

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{12}{32} = 0,375 \text{ моль}.$$

1 моль идеал газдың энтропиясының өзгерісі (5.13) теңдеу арқылы анықталады. Оны қысым арқылы былай түрлендіріп жазуға болады:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Бірізгіде суыту және сығу процесін жеке дара екі бөлікке бөліп қарастыруға болады. Біріншісінде газ тұрақты қысым жағдайында суытылады, сонан соң тұрақты температурада қысым түсіріліп сығылады. Сонда тұрақты қысым жағдайында суыту процесінің энтропиясының өзгерісін төмендегі теңдеу арқылы есептейміз:

$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,375 \cdot 32,9 \cdot \ln \frac{233}{290} = -2,70 \text{ Дж} / \text{К}.$$

Енді газды тұрақты температурада сыққандағы (қысым түсіргендегі) энтропияның өзгерісін есептейік. Ол келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S_2 = -n R \ln \frac{p_2}{p_1} = -0,375 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{60,6 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = -12,77 \text{ Дж} / \text{К}.$$

Олай болса, процесс барысындағы энтропияның жалпы өзгерісі мынаған тең болады:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -2,70 - 12,77 = -15,47 \text{ Дж} / \text{К}.$$

5.6-есеп. 16 кг O_2 газы 273 К-нен 373 К-ге дейін қыздырылды. Оттек газын идеал газ деп санай отырып, процесс барысындағы жүйенің 1) тұрақты көлем және 2) тұрақты қысым жағдайындағы энтропиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен оттектің моль санын есептейік:

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{16000}{32} = 500 \text{ моль}.$$

1) Тұрақты көлем жағдайында қыздыру барысындағы жүйенің энтропиясының өзгерісі термодинамикалық II заңына (5.12 теңдеу) сәйкес келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$dS = \frac{\delta Q_v}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{C_v dT}{T}.$$

Демек, $T_1 \div T_2$ температура интервалында оттегінің жылусыйымдылығы өзгермейді (тұрақты) деп санасақ, n моль газ үшін энтропияның өзгерісін төмендегі теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = n C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Екіатомды идеал газдар үшін: $C_v = 2,5 \cdot R = 20,78 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $C_p = C_v + R = 29,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Олай болса,

$$\Delta S_1 = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = 500 \cdot 20,78 \cdot \ln \frac{373}{273} = 3242,8 \text{ Дж} / \text{К}.$$

2) Тұрақты қысым жағдайында қыздыру барысындағы жүйенің энтропиясының өзгерісі термодинамиканың II заңына сәйкес келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}.$$

Демек, $T_1 \div T_2$ температура интервалында C_p жылусыйымдылығы өзгермейді (тұрақты) деп санасақ, n моль газ үшін энтропияның өзгерісін төмендегі теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$\Delta S_2 = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 500 \cdot 29,1 \cdot \ln \frac{373}{273} = 4541,2 \text{ Дж} / \text{К}.$$

Карно циклі

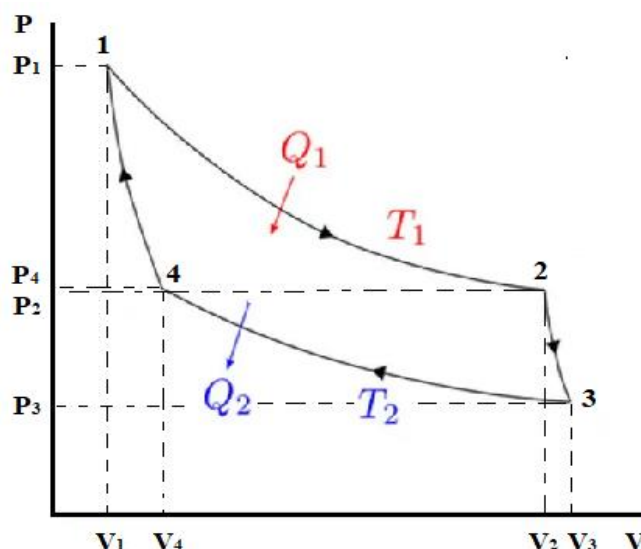
Карно циклі деп төрт сатыдан тұратын циклді айтады. Жұмыстық дене – идеал газ. Цикл екі изотермиялық ұлғаю және сығылу процестерінен және екі адиабаттық ұлғаю және сығылу процестерінен тұрады (5.1-сурет).

1-сатысында идеал газ (жұмыстық дене) изотермиялық жағдайда ($T_1 = \text{const}$) ұлғаяды. Соның нәтижесінде идеал газ бастапқы күйден (1) екінші күйге (2) өтеді. Газдың қысымы p_1 -ден p_2 -ге дейін азаяды, ал көлемі V_1 -ден V_2 -ге дейін ұлғаяды. Бұл кезде жұмыстық дене жылу көзінен Q_1 жылу алады. Сонда жұмыстық дененің (1 моль идеал газдың) атқаратын ұлғаю жұмысы (2.11) теңдеуге сәйкес мынадай мәнге ие болады:

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.16)$$

2-сатысында идеал газ (жұмыстық дене) адиабаттық жағдайда ($Q_1 = \text{const}$) ұлғаяды. Соның нәтижесінде идеал газ (2) күйден (3) күйге өтеді. Процесс барысында газдың температурасы T_1 -ден T_2 -ге дейін төмендейді, ал қысымы p_2 -ден p_3 -ге дейін азаяды, ал көлемі V_2 -ден V_3 -ге дейін ұлғаяды. Сонда жұмыстық дененің (1 моль идеал газдың) атқаратын ұлғаю жұмысы (2.15) теңдеуге сәйкес мынадай мәнге ие болады:

$$W_2 = -\Delta U_1 = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2). \quad (5.17)$$



5.1-сурет. Карно цикліндегі идеал газдың (жұмыстық дененің) p-V графигі

3-сатысында идеал газ изотермиялық жағдайда ($T_2 = \text{const}$) сығылады. Соның нәтижесінде идеал газ (3) күйден (4) күйге өтеді. Газдың қысымы p_3 -ден p_4 -ке дейін артады, ал көлемі V_3 -ден V_4 -ке дейін азаяды. Бұл кезде жұмыстық дене жылу қабылдағышқа Q_2 жылу береді. Сонда жұмыстық дененің (1 моль идеал газдың) атқаратын ұлғаю жұмысы (2.11) теңдеуге сәйкес мынадай мәнге ие болады:

$$Q_2 = W_3 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{RT_2}{V} dV = R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (5.18)$$

4-сатысында идеал газ адиабаттық жағдайда ($Q_2 = \text{const}$) сығылады. Соның нәтижесінде идеал газ (4) күйден бастапқы (1) күйге қайтып оралады. Процесс барысында газдың температурасы T_2 -ден T_1 -ге дейін көтеріледі, ал қысымы p_4 -ден p_1 -ге дейін ұлғаяды, ал көлемі V_4 -ден V_1 -ге дейін азаяды. Сонда жұмыстық дененің (1 моль идеал газдың) атқаратын ұлғаю жұмысы (2.15) теңдеуге сәйкес мынадай мәнге ие болады:

$$W_4 = -\Delta U_2 = -\int_{T_2}^{T_1} C_V dT = -C_V (T_1 - T_2). \quad (5.19)$$

Енді жұмыстық дене бір цикл (айналым) жасағанда оның атқаратын жалпы жұмысының (W) шамасын есептейік:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = R \cdot T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2) + R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} - C_V (T_1 - T_2) =$$

$$= R \cdot T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = R \cdot T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_1 - Q_2. \quad (5.20)$$

Мұндағы Q_1 – жұмыстық дененің (идеал газдың) жылу көзінен алатын жылу мөлшері; Q_2 – жұмыстық дененің жылу қабылдағышқа беретін жылу мөлшері; T_1 – жылу көзінің температурасы; T_2 – жылу қабылдағыштың температурасы.

Сонда жұмыстық дененің (идеал машинаның) атқаратын жұмысының пайдалы әсер коэффициенті (ПӘК, η) төмендегі теңдеу арқылы есептеледі:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (5.21)$$

5.1-суреттен $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ екендігін дәлелдеуге болады. Онда (5.21) теңдеуді түрлендіріп, басқаша жазуға болады:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Демек,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (5.22)$$

Соңғы теңдеуден маңызды қорытынды туындайды: *идеал жылу машинасының пайдалы әсер коэффициенті (ПӘК) жұмыстық дененің табиғатына байланысты емес, ол тек қана жылу көзінің (T_1) және жылу қабылдағыштың (T_2) температуралары арқылы анықталады.*

Соңғы теңдеуді былай түрлендіруге болады:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

1) Егер $T_2 = 0$ К (абсолюттік нөл температура) болса, онда $\eta = 1$ (100 %). Бұл кезде жұмыстық дене жылу көзінен алған жылудың бәрін (толығымен) жұмысқа жұмсайды. Алайда, термодинамиканың III заңына сәйкес, абсолюттік нөл температураға жету мүмкін емес (*абсолюттік нөл температураға жете алмау принципі*), олай болса, пайдалы әсер коэффициенті 100 % болатын жылу машинасын жасау да мүмкін емес.

2) Егер $T_1 = T_2$ (жылу көзі мен жылу қабылдағыштың температуралары өзара тең) болса, онда $\eta = 0$ (0 %). Бұл кезде жұмыс атқарылмайды.

Есептер

5.7-есеп. 200 К-нен 300 К-ге дейін жұмыс жасайтын Карноның идеал машинасы 83,8 Дж жылуды жұмысқа айналдырды делік. 200 К температурада жылу қабылдағышқа жылудың қанша мөлшері берілген?

Шешуі. (5.22) теңдеу арқылы машинаның пайдалы әсер коэффициентін есептейік:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{300 - 200}{300} = 0,333 \text{ (33,3\%).}$$

Екіншіден

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{83,8}{Q_1} = 0,333.$$

Соңғы теңдеуден машинаның жылу көзінен алған жылу мөлшерін (Q_1) есептейік: $Q_1 = 83,8 / 0,333 = 251,65$ Дж. Олай болса, машинаның жылу қабылдағышқа берген жылу мөлшері (Q_2) мынаған тең болады:

$$Q_2 = Q_1 - W = 251,65 - 83,8 = 167,85 \text{ Дж.}$$

5.8-есеп. Карно циклі бойынша жұмыс атқаратын идеал жылу машинасының пайдалы әсер коэффициенті 85 %. Атқаратын жұмысының шамасы 183 Дж. Машинаның жылу қабылдағышқа беретін жылу мөлшерін есептеңіз.

Шешуі. Пайдалы әсер коэффициентін есептеуге арналған теңдеуді жазып, одан идеал жылу машинасының жылу көзінен алған жылу мөлшерін анықтайық:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{183}{Q_1} = 0,85; \quad Q_1 = \frac{183}{0,85} = 215,3 \text{ Дж.}$$

Олай болса, $Q_2 = Q_1 - W = 215,3 - 183 = 32,3$ Дж.

5.9-есеп. Карно циклі бойынша бастапқы 348 К температурада изотермиялық жағдайда 1 моль H_2 газының көлемі екі есеге ұлғаяды, сонан соң адиабаттық жағдайда газдың бастапқы көлемі төрт есеге артады. Бұдан кейін газдың көлемі изотермиялық жағдайда сығылып, ары қарай адиабаттық жағдайда көлемі кішірейіп, ең соңында газ бастапқы күйіне қайтып оралады. Карно циклінің әрбір сатысының жұмысын және циклдің ПӘК есептеңіз. ($\gamma=1,4$).

Шешуі.

1-сатысы. Изотермиялық жағдайда ұлғаю жұмысын (5.16) теңдеуге сәйкес есептейміз:

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = n \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot 8,314 \cdot 348 \cdot \ln \frac{2V_1}{V_1} =$$

$$= 1 \cdot 8,314 \cdot 348 \cdot \ln 2 = 2005,5 \text{ Дж.}$$

2-сатысы. Адиабаттық жағдайдағы ұлғаю жұмысы (5.17) теңдеуге сәйкес анықталады:

$$W_2 = -\Delta U_1 = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2).$$

Соңғы теңдеуде C_V мен T_2 белгісіз. Сондықтан C_V -дан арылу үшін, $C_p - C_V = R$ және $\gamma = C_p / C_V$ екендігін ескере отырып, соңғы теңдеуді түрлендіріп n моль газ үшін жазайық:

$$W_2 = \frac{n C_V R (T_1 - T_2)}{R} = \frac{n C_V R (T_1 - T_2)}{C_p - C_V} = \frac{n R (T_1 - T_2)}{\gamma - 1}. \quad (5.23)$$

T_2 мәнін табу үшін адиабатика (2.23) теңдеуін пайдаланайық:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}; \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}. \quad (5.24)$$

Есептің шарты бойынша $V_2 = 2V_1$; $V_3 = 4V_1$. Олай болса,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2V_1}{4V_1} \right)^{\gamma-1} = 348 \left(\frac{1}{2} \right)^{1,4-1} = \frac{348}{2^{0,4}} = 263,6 \text{ К}.$$

Енді T_2 -ң мәнін (5.23) теңдеуге қойып, адиабаттық ұлғаю жұмысын есептейік:

$$W_2 = \frac{n R (T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot (348 - 263,6)}{1,4 - 1} = 1754,3 \text{ Дж.}$$

3-сатысы. Изотермиялық жағдайда сығылу жұмысы (5.16) теңдеу арқылы есептеледі:

$$Q_2 = W_3 = n R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (5.25)$$

Карно циклінің графигінен (5.1-сурет) мынадай қатынасты жазуға болады:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Олай болса, (5.25) теңдеуден:

$$Q_2 = W_3 = -nR T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR T_2 \ln \frac{2V_1}{V_1} = -1 \cdot 8,314 \cdot 263,6 \cdot \ln 2 = -1519,08 \text{ Дж.}$$

4-сатысы. Адиабаттық жағдайда сығылу жұмысы (5.17) теңдеуге сәйкес есептеледі:

$$W_4 = - \int_{T_2}^{T_1} C_V dT = -C_V(T_1 - T_2).$$

C_V -дан арылу үшін, $C_p - C_V = R$ және $\gamma = C_p/C_V$ екендігін ескере отырып, бұл теңдеуді түрлендіріп n моль газ үшін жазайық:

$$\begin{aligned} W_4 &= - \frac{n C_V R (T_1 - T_2)}{R} = - \frac{n C_V R (T_1 - T_2)}{C_p - C_V} = - \frac{n R (T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \\ &= - \frac{1 \cdot 8,314 \cdot (348 - 263,6)}{1,4 - 1} = -1754,3 \text{ Дж.} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Енді Карно циклі бойынша атқарылған жалпы жұмыс шамасын есептейік:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 2005,5 + 1754,3 - 1519,08 - 1754,3 = 485,92 \text{ Дж.}$$

Пайдалы әсер коэффициенті:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{348 - 263,6}{348_1} = 0,243 \text{ (24,3\%).}$$

6. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ҮШІНШІ ЗАҢЫ

Термодинамиканың үшінші заңының бірнеше анықтамасы бар. Төменде солардың бірнешеуі келтірілген:

Абсолюттік нөл температурада кез келген тепе-теңдік күйдегі термодинамикалық процестің энтропиясы нөлге тең (Планк постулаты).

Абсолюттік нөл температураға жету мүмкін емес (Абсолюттік нөл температураға жете алмау принципі).

Абсолюттік нөл температураға жақындаған сайын энтальпия (ΔH) мен Гиббс энергиясының (ΔG) мәндері өзара теңесе бастайды (Нернсттің жылулық теоремасы).

Термодинамиканың II заңына сәйкес:

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T}.$$

Соңғы теңдеуді интегралдасақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}.$$

Егер $T_1 = 0$ К болса, онда Планк постулатына сәйкес $S_1 = 0$. Олай болса,

$$S_2 = \int_0^{T_2} \frac{dH}{T}. \quad (6.1)$$

Демек, соңғы (6.1) теңдеу арқылы заттың кез келген температурадағы энтропиясының абсолюттік мәнін есептеуге болады.

Сонымен, Планк постулатының біршама дәл анықтамасын келтірейік:

Абсолюттік нөл температурада кез келген таза идеал кристалл заттың немесе қосылыстың абсолюттік энтропиясы нөлге тең.

(6.1) теңдеуді жылусыйымдылық арқылы өрнектеп жазайық:

$$S_2 = \int_0^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_0^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (6.2)$$

Абсолюттік нөл температураға жақындаған сайын ($T \rightarrow 0$) заттың жылусыйымдылығы да нөлге ұмтылады, $C_p \rightarrow 0$.

Олай болса, екі шексіз аз мәндердің бір-біріне қатынасы да анықталмаған шама болатындықтан интеграл таңбасы астындағы шама мен теңдеу мағынасын жояды.

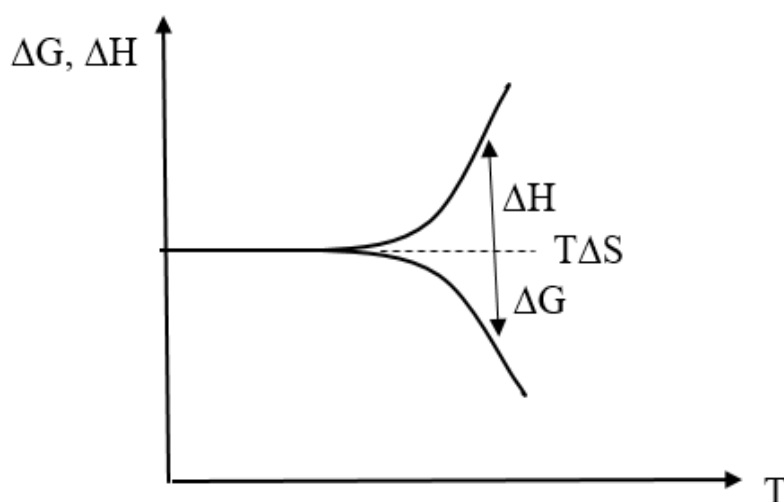
Бұдан, «температураны абсолюттік нөлге дейін төмендету мүмкін емес» деген қорытынды туындайды.

Абсолюттік нөл температураға жақындаған сайын ΔH пен ΔG мәндері өзара теңесе бастайды, өйткені $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (6.1-сурет).

Термодинамиканың III заңының теңдеуін заттың (қосылыстың) абсолюттік энтропиясын есептеуге қолдануға болады. Заттың кез келген T температурадағы энтропиясының абсолюттік мәнін төмендегі теңдеу арқылы есептеуге болады:

$$S^0_T = \int_0^{T_{\text{балқу}}} C_{p(\text{кат.зат})}^0 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^0_{\text{балқу}}}{T_{\text{балқу}}} + \int_{T_{\text{балқу}}}^{T_{\text{қайнау}}} C_{p(\text{сұйык})}^0 \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^0_{\text{булану}}}{T_{\text{қайнау}}} + \int_{T_{\text{қайнау}}}^T C_{p(\text{бу})}^0 \frac{dT}{T}. \quad (6.3)$$

Абсолюттік нөл температураның маңайында энтропияны есептеудің қиындығы – ол заттың жылусыйымдылығын өлшеу. Әдетте өте төмен температурада жылусыйымдылықтарды Дебайдың куб заңы бойынша экстраполяциялап есептейді.



6.1-сурет. Термодинамикалық функциялардың абсолюттік нөл температура аймағындағы өзгерістері

Бұл заңға сәйкес, төмен температурада заттың жылусыйымдылығын өлшейді де, оны $C_p = \alpha \cdot T^3$ функциясы түрінде өрнектейді. Ары қарай бұл тәуелділік $T = 0$ К-ге дейін орындалады деп, есептеулер жүргізеді.

Есептер

6.1-есеп. 273 К температурада алынған массасы $100 \cdot 10^{-3}$ кг су тұрақты қысым жағдайында 390 К-ге дейін қыздырылып, су буына айналдырылды. 373 К температурадағы судың меншікті булану жылуы $2263,8 \cdot 10^3$ Дж/кг; судың меншікті жылусыйымдылығы 4,2 Дж/(кг·К); тұрақты қысымда су буының меншікті жылусыйымдылығы $2,0 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К). Суды қыздырғандағы жүйенің энтропиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен (273÷390) К температура аралығында су қандай күйлерден өтеді, соны анықтап алайық.

1) (273÷373) К температура аралығында су қызады. Бұл кездегі жүйенің энтропиясының өзгерісін (5.14) теңдеуі арқылы есептейді:

$$\Delta S^0_1 = m \int_{T_1}^{T_2} C^0_p(\text{су}) \frac{dT}{T} = m C^0_p(\text{су}) \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m C^0_p(\text{су}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 100 \cdot 10^{-3} \cdot 4,2 \cdot \ln \frac{373}{273} = 0,131 \text{ Дж / К}.$$

2) 373 К температурада су қайнап, буға айналады (*фазалық түрлену*). Бұл кездегі энтропияның өзгерісі (5.9) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S^0_2 = \frac{mH_{\text{булану}}}{T_{\text{қайнау}}} = \frac{100 \cdot 10^{-3} \cdot 2263,8 \cdot 10^3}{373} = 606,92 \text{ Дж / К}.$$

3) (373÷390) К температура аралығында су буы қызады. Бұл кездегі жүйенің энтропиясының өзгерісі (5.14) теңдеуі арқылы есептеледі:

$$\Delta S^0_3 = m \int_{T_1}^{T_2} C^0_p(\text{бу}) \frac{dT}{T} = m C^0_p(\text{бу}) \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m C^0_p(\text{бу}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 100 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{390}{373} = 8,91 \text{ Дж / К}.$$

Олай болса, энтропияның жалпы өзгерісі мынаған тең болады:

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_1 + \Delta S^0_2 + \Delta S^0_3 = 0,131 + 606,92 + 8,91 = 615,91 \text{ Дж/К}.$$

6.2-есеп. 273 К температурада мұздың балқу жылуы $334,7 \cdot 10^3$ Дж/кг. Судың меншікті жылуsыйымдылығы $4,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг К), ал мұздың меншікті жылуsыйымдылығы $2,02 \cdot 10^3$ Дж/(кг К). 1 моль суды 268 К температураға дейін қатты салқындатып, мұзға айналдырған кездегі жүйенің ΔH^0 және ΔS^0 мәндерін анықтаңыз.

Шешуі. Алдымен (273÷268) К температура аралығында су қандай күйлерден өтеді, соны анықтап, сонан соң параметрлерін есептейік.

1) 273 К температурада су қатады (*фазалық түрлену*). Фазалық түрленудің жылу эффектiсін есептеу үшін заттың меншікті қату жылуын оның массасына көбейту керек. Таза зат үшін қату (кристалдану) жылуы кері таңбамен алынған балқу жылуына тең. Олай болса:

$$\Delta H^0_1 = m \cdot \Delta H^0_{\text{қату}} = 18 \cdot (-334,7 \cdot 10^3) = -6024,6 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Ал энтропияның өзгерісі (5.9) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S^0_1 = \frac{mH_{\text{капу}}}{T_{\text{капу}}} = \frac{18 \cdot (-334,7 \cdot 10^3)}{273} = -22,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

2) Температураны 273 К-нен 268 К-ге дейін төмендеткенде мұз салқындайды. Бұл кездегі жүйенің энтальпиясының өзгерісі Кирхгоф заңына сәйкес (4.2) теңдеуі арқылы есептеледі:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_2 &= m \int_{T_1}^{T_2} C^0_p(\text{мұз}) dT = m \cdot C^0_p(\text{мұз}) \int_{T_1}^{T_2} dT = m \cdot C^0_p(\text{мұз}) \cdot (T_2 - T_1) = \\ &= 18 \cdot 2,02 \cdot 10^3 \cdot (268 - 273) = -181,8 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Бұл сатысының энтропия өзгерісі (5.10) теңдеу арқылы есептеледі:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_2 &= m \int_{T_1}^{T_2} C^0_p(\text{мұз}) \frac{dT}{T} = m C^0_p(\text{мұз}) \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = m C^0_p(\text{мұз}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 18 \cdot 2,02 \cdot 10^3 \ln \frac{268}{273} = \\ &= -672,1 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Сонда энтальпия мен энтропияның жалпы өзгерістері мынаған тең болады:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = -6024,6 \cdot 10^3 + (-181,8 \cdot 10^3) = -6206,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \\ \Delta S^0 &= \Delta S^0_1 + \Delta S^0_2 = -22,1 \cdot 10^3 + (-0,67 \cdot 10^3) = -22,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

6.3-есеп. NH_3 газының 298 К температурадағы стандарттық мольдік энтропиясы 192,45 Дж/(моль·К), ал жылуемділігінің температураға тәуелдігі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$C^0_p = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,67 \cdot 10^{-5} / T^2.$$

Аммиактың 100 °С және 500 °С температуралардағы стандарттық мольдік энтропияларын есептеңіз.

Шешуі: Энтропия мәнін (5.10) теңдеуге сәйкес есептейміз. Ол үшін теңдеуді интегралдайық:

$$\begin{aligned} S^0_{T_2} &= S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C^0_p(\text{газ}) \frac{dT}{T} = S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,67 \cdot 10^{-5} / T^2) \frac{dT}{T} = \\ &= 192,45 + 29,80 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + 25,48 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} dT - 1,67 \cdot 10^{-5} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^3} = \\ &= 192,45 + 29,80 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1,67 \cdot 10^{-5}}{2} \cdot \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \end{aligned}$$

Енді әртүрлі температурадағы энтропияның мәндерін есептейік.

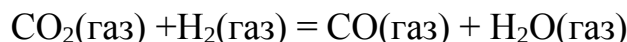
$T=373,15\text{ K}$ ($t=100^\circ\text{C}$) температурада ($T_1=298\text{ K}$):

$$S^0_{373,15} = 192,45 + 29,80 \cdot \ln \frac{373,15}{298} + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot (373,15 - 298) + \frac{1,67 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{373,15^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 192,45 + 6,70 + 1,91 - 0,34 = 200,72 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

$T=873,15\text{ K}$ ($t=500^\circ\text{C}$) температурада:

$$S^0_{873,15} = 192,45 + 29,80 \cdot \ln \frac{873,15}{298} + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot (873,15 - 298) + \frac{1,67 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{873,15^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 192,45 + 32,04 + 14,65 - 0,83 = 238,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

6.4-есеп. Анықтама кітабында келтірілген стандарттық түзілу энтальпияларын, стандарттық энтропияны және жылу сыйымдылықтарды пайдалана отырып,



реакциясының 298 K және 398 K температурадағы стандарттық энтальпиясын және стандарттық энтропиясын есептеңіздер.

Шешуі. Алдымен 298 K температурадағы энтальпия және энтропия өзгерістерін есептейік. Ол үшін анықтама кітабынан қажетті мәліметтерді табайық:

Түзілу энтальпиялары: $\Delta H^0_{298, \text{түз}}(\text{CO}_{2, \text{газ}}) = -393,51 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{298, \text{түз}}(\text{H}_{2, \text{газ}}) = 0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{298, \text{түз}}(\text{CO}, \text{газ}) = -110,53 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{298, \text{түз}}(\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) = -241,81 \text{ кДж/моль}$.

Түзілу энтропиялары: $S^0_{298}(\text{CO}_{2, \text{газ}}) = 213,66 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $S^0_{298}(\text{CO}, \text{газ}) = 197,55 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $S^0_{298}(\text{H}_{2, \text{газ}}) = 130,52 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$; $S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) = 188,72 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

Жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелдігін сипаттайтын теңдеулер:

$$\begin{aligned} C^0_p(\text{CO}, \text{газ}) &= 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 / T^2; \\ C^0_p(\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) &= 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,33 \cdot 10^5 / T^2; \\ C^0_p(\text{CO}_{2, \text{газ}}) &= 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,54 \cdot 10^5 / T^2; \\ C^0_p(\text{H}_{2, \text{газ}}) &= 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,50 \cdot 10^5 / T^2. \end{aligned}$$

1) 298 K температурада.

Гесс заңының 1-салдарына сәйкес, реакцияның жылу эффектісі (3.6) теңдеу арқылы есептеледі:

$$\Delta H^0_{298} = [\Delta H^0_{\text{түз}}(\text{CO}_{(\text{газ})}) + \Delta H^0_{\text{түз}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})})] - [\Delta H^0_{\text{түз}}(\text{CO}_{2(\text{газ})}) + \Delta H^0_{\text{түз}}(\text{H}_{2(\text{газ})})] =$$

$$= -110,53 + (-241,81) + (-393,51) + 0 = -745,85 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция барысындағы жүйенің энтропиясының өзгерісін термодинамиканың II заңына сәйкес (5.8) теңдеу арқылы есептейміз:

$$\Delta S^0_{298} = [(S^0_{298}(\text{CO}_{(\text{газ})}) + S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})})] - [(S^0_{298}(\text{CO}_{2(\text{газ})}) + S^0_{298}(\text{H}_{2(\text{газ})})] =$$

$$= 197,55 + 188,72 + 213,66 + 130,52 = 13651,93 \text{ Дж/(моль К).}$$

2) 398 температурада энтальпияның және энтропияның мәндерін есептеу үшін реакция барысында заттардың жылусыйымдылықтарының берілген температурадағы өзгерістерін білуіміз керек. Реакция барысындағы жылусыйымдылықтардың өзгерісі (4.5) теңдеу арқылы есептеледі. Берілген реакция үшін:

$$\Delta C^0_p = [C^0_p(\text{CO}_{(\text{газ})}) + C^0_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})})] - [C^0_p(\text{CO}_{2(\text{газ})}) + C^0_p(\text{H}_{2(\text{газ})})].$$

Ал реакция барысында заттардың жылусыйымдылығының температураға байланысты өзгерісі (4.8) теңдеу арқылы анықталады.

$$\Delta C^0_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2.$$

Эмпирикалық коэффициенттердің реакция барысында өзгерістері (4.9) теңдеулер арқылы есептеледі. Сонда, берілген реакция үшін:

$$\Delta a = [a(\text{CO}_{\text{газ}}) + a(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})] - [a(\text{CO}_{2,\text{газ}}) + a(\text{H}_{2,\text{газ}})] = 28,41 + 30,00 - 44,14 - 27,28 = -13,01;$$

$$\Delta b = [b(\text{CO}_{\text{газ}}) + b(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})] - [b(\text{CO}_{2,\text{газ}}) + b(\text{H}_{2,\text{газ}})] = 4,10 \cdot 10^{-3} + 10,71 \cdot 10^{-3} - 9,04 \cdot 10^{-3} - 3,26 \cdot 10^{-3} = 2,51 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = [c'(\text{CO}_{\text{газ}}) + c'(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}})] - [c'(\text{CO}_{2,\text{газ}}) + c'(\text{H}_{2,\text{газ}})] = 0,46 \cdot 10^5 + 0,33 \cdot 10^5 - (-8,54 \cdot 10^5) - 0,50 \cdot 10^5 = 8,83 \cdot 10^5.$$

Олай болса, реакция барысында жылусыйымдылықтың температураға байланысты өзгерісін сипаттайтын теңдеу төмендегідей болады:

$$\Delta C^0_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2 = -13,01 + 2,51 \cdot 10^{-3} \cdot T + 8,83 \cdot 10^5 / T^2.$$

Енді 398 К температурадағы реакцияның жылу эффектісін Кирхгоф заңына сәйкес (4.10) теңдеу бойынша есептейміз:

$$\Delta H^0_{398} = \Delta H^0_{298} + \Delta a \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT + \Delta b \int_{T_1}^{T_2} T \cdot dT + \Delta c' \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -745,85 \cdot 10^3 - 13,01 \cdot \int_{298}^{398} dT +$$

$$\begin{aligned}
& + 2,51 \cdot 10^3 \int_{298}^{398} T \cdot dT + 8,83 \cdot 10^5 \cdot \int_{298}^{398} \frac{dT}{T^2} = -745,85 \cdot 10^3 - 13,01 \cdot (398 - 298) + \\
& + 2,51 \cdot 10^{-3} \frac{(398^2 - 298^2)}{2} - 8,83 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right) = -746,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.
\end{aligned}$$

Енді 398 К температурадағы реакцияның энтропиясын термодинамиканың II заңына сәйкес есептейміз:

$$\begin{aligned}
S^0_{398} &= S^0_{298} + \Delta a \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \Delta b \int_{T_1}^{T_2} dT + \Delta c' \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^3} = 13651,91 - 13,01 \cdot \int_{298}^{398} \frac{dT}{T} + \\
& + 2,51 \cdot 10^3 \int_{298}^{398} dT + 8,83 \cdot 10^5 \cdot \int_{298}^{398} \frac{dT}{T^3} = 13651,93 - 13,01 \cdot \ln \frac{398}{298} + 2,51 \cdot 10^{-3} (398 - 298) - \\
& - \frac{8,83 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{398^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 13650,6 \text{ Дж/(моль К)}.
\end{aligned}$$

7. ИЗОЛЯЦИЯЛАНБАҒАН ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ПРОЦЕСТЕР

Изоляцияланбаған жүйелердегі процестердің өздігінен жүру мүмкіндігі *Гельмгольц* және *Гиббс энергиялары* арқылы анықталады.

Егер жүйе тұрақты көлем жағдайында қоршаған ортамен жылу алмасатын болса, онда термодинамиканың I және II заңдарына сәйкес:

$$dS \geq \frac{dU}{T}; \quad dU \leq T dS;$$

Егер жүйе тұрақты қысым жағдайында қоршаған ортамен жылу алмасатын болса, онда термодинамиканың I және II заңдарына сәйкес:

$$dS \geq \frac{dH}{T}; \quad dH \leq T dS;$$

Бұл теңдеулерде теңсіздік белгісі қайтымсыз процестерде орындалады да, теңдік белгісі қайтымды процестерде орындалады. Олай болса, жаңа мынадай термодинамикалық функцияларды енгізуге болады:

$$dF = dU - T dS; \quad dG = dH - T dS; \quad (7.1)$$

Интегралдық теңдеулері былай жазылады:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S; \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (7.2)$$

Мұндағы F – изохоралық-изотермиялық потенциал (*Гельмгольц энергиясы*) деп аталады; G – изобаралық-изотермиялық потенциал (*Гиббс энергиясы*) деп аталады. F және G функциялары *күй функциялары* болып саналады, өйткені теңдеулердің оң жақтарында күй функциялары тұр.

ΔF пен ΔG – жүйенің қоршаған ортаға бере алатын ішкі энергиясының белгілі бір бөлігі. Оларды *еркін энергиялар* деп атайды. Ал $T \cdot \Delta S$ шамасын системада қалатын *байланған энергия* деп атайды.

Гиббс және Гельмгольц энергиялары жүйенің қоршаған ортаға бере алатын жылу (энергия) бөлігін анықтайды. (7.1) және (7.2) теңдеулерге сәйкес, Гиббс және Гельмгольц энергияларының мәндері *энтальпиялық* және *энтропиялық* факторлар арқылы анықталады.

Газдың сығылуы, будың конденсациялануы, сұйықтың қатуы барысында және т.б. жүйенің ΔH артады.

Газ көлемінің ұлғаюы, сұйықтың булануы, қатты заттың балқуы, молекулалардың диссоциациялануы және т.б. барысында жүйенің энтропиясы ΔS артады.

Жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгерістері нөлге тең болады, яғни төмендегі шарттар орындалады:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0; \quad \Delta H = T \cdot \Delta S; \quad (7.3)$$

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S = 0; \quad \Delta U = T \cdot \Delta S. \quad (7.4)$$

Соңғы теңдеулер химиялық және физика-химиялық процестерде тепе-теңдік күйдің орнау шарттары болып саналады.

Процестердің өздігінен жүруінің және тепе-теңдік күйдің шарттары

Термодинамиканың II заңына сәйкес:

$$dS \geq \delta Q / T ;$$

Тұрақты қысым ($p=\text{const}$) жағдайында: $dS \geq dH / T; \quad dH \leq T dS;$

Тұрақты көлем ($V=\text{const}$) жағдайында: $dS \geq dU / T; \quad dU \leq T dS.$

Олай болса, термодинамиканың I және II заңдарының біріктірілген теңдеулері былай жазылады:

$$\begin{aligned} dG &\leq dH - T dS; & \Delta G &\leq \Delta H - T \Delta S; \\ dF &\leq dU - T dS; & \Delta F &\leq \Delta U - T \Delta S. \end{aligned}$$

Жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда төмендегі теңдіктер орындалады:

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS; & \Delta G &= \Delta H - T \Delta S; \\ dF &= dU - T dS; & \Delta F &= \Delta U - T \Delta S. \end{aligned}$$

Тепе-теңдік күй орнамаған жағдайда:

$$dG < dH - T dS; \quad \Delta G < \Delta H - T \Delta S; \quad (7.5)$$

$$dF < dU - T dS; \quad \Delta F < \Delta U - T \Delta S. \quad (7.6)$$

Демек, *изоляцияланбаған (оқшауланбаған) системаларда процестер Гиббс энергиясы мен Гельмгольц энергиясының азаю бағытында өз еркімен жүреді.*

Егер процесс тұрақты қысым мен температура ($p=\text{const}, T=\text{const}$) жағдайында жүрсе, онда оның өз еркімен жүруін анықтау үшін Гиббс энергиясының өсімшесін анықтау керек: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S;$

Егер процесс тұрақты көлем мен температура ($V=\text{const}, T=\text{const}$) жағдайында жүрсе, онда оның өз еркімен жүруін анықтау үшін Гельмгольц энергиясының өсімшесін анықтау керек: $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S.$

Реакция барысында Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгерістерін төмендегі теңдеулер арқылы есептейді:

$$\Delta G = \Sigma (\Delta G_{\text{өнімдер}}) - \Sigma (\Delta G_{\text{бастапқы заттар}}); \quad (7.7)$$

$$\Delta F = \Sigma (\Delta F_{\text{өнімдер}}) - \Sigma (\Delta F_{\text{бастапқы заттар}}). \quad (7.8)$$

Сипаттамалық функциялар және максимал жұмыс

Термодинамикалық функциялар үшін теңдеулерді жазып, оларды тұрақты температурада интегралдасақ, келесі теңдеулерді аламыз:

$$dG = dH - TdS; \quad G = H - T S \quad (7.9)$$

$$dF = dU - TdS; \quad F = U - T S \quad (7.10)$$

Енді осы функциялардың толық дифференциалдарын табайық:

$$dG = dH - TdS - S dT; \quad (7.11)$$

$$F = dU - TdS - S dT. \quad (7.12)$$

(7.11) және (7.12) теңдеулерге термодинамиканың I және II заңдарынан dU мен dH мәндерін қоялық:

$$dG = TdS + V dp - TdS - S dT = - S dT + V dp; \quad (7.13)$$

$$dF = TdS - p dV - TdS - SdT = - S dT - p dV. \quad (7.14)$$

Демек, Гиббс энергиясы температура мен қысымның функциясы:

$G=f(T, p)$. Ал Гельмгольц энергиясы температура мен көлемнің функциясы: $F=f(T, V)$.

Гиббс және Гельмгольц энергиялары күй функциялары болғандықтан, олардың толық дифференциалын жаза аламыз:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp; \quad (7.15)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (7.16)$$

(7.15) және (7.16) теңдеулерді (7.13) және (7.14) теңдеулермен салыстыра отырып, келесі теңдеулерді жаза аламыз:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T; \quad (7.17)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (7.18)$$

Демек, сипаттамалық функциялар деп өздерінің мәндері мен олардың сәйкес параметрлер бойынша дербес туындылары арқылы жүйенің барлық термодинамикалық қасиеттерін (параметрлерін) толықтай нақты сипаттауға болатын функцияларды айтады.

Сипаттамалық функцияларға ішкі энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), Гиббс энергиясы (G) және Гельмгольц энергиясы (F) жатады. Сипаттамалық функцияларды алғаш енгізген ғалым Массье (1869).

Егер жүйе ұлғаю жұмысынан басқа пайдалы жұмыс (W') атқаратын болса, бұл кезде сипаттамалық функциялардың теңдеулеріне пайдалы жұмыс шамасын қосып жазу керек:

$$\begin{aligned} dU &\leq T dS - p dV - \delta W'; \\ dH &\leq T dS + V dp - \delta W'; \\ dF &\leq -S dT - p dV - \delta W'; \\ dG &\leq -S dT + V dp - \delta W'; \\ dS &\geq \delta Q / T = (dU + p dV + \delta W') / T. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Жүйеде тепе-теңдік күй орнай қоймаған жағдайда теңсіздік белгісі жазылады:

$$\begin{aligned} dU &< T dS - p dV - \delta W'; \\ dH &< T dS + V dp - \delta W'; \\ dF &< -S dT - p dV - \delta W'; \\ dG &< -S dT + V dp - \delta W'; \\ dS &> \delta Q / T = (dU + p dV + \delta W') / T. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Жүйеде тепе-теңдік күй орнаған жағдайда теңдік белгісі жазылады:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV - \delta W'; \\ dH &= T dS + V dp - \delta W'; \\ dF &= -S dT - p dV - \delta W'; \\ dG &= -S dT + V dp - \delta W'; \\ dS &= \delta Q / T = (dU + p dV + \delta W') / T. \end{aligned} \quad (7.21)$$

(7.21) теңдеулерден белгілі бір жағдайларда мынадай теңдеулер туындайды:

1) Изохоралық-изотермиялық (V=const; T=const) жағдайда:

$$dF = - \delta W'.$$

2) Изобаралық-изотермиялық ($p=\text{const}$; $T=\text{const}$) жағдайда:

$$dG = - \delta W'. \quad (7.22)$$

3) Изохоралық-изоэнтропиялық ($V=\text{const}$; $S=\text{const}$) жағдайда:

$$dU = - \delta W'.$$

4) Изобаралық-изоэнтропиялық ($p=\text{const}$; $S=\text{const}$) жағдайда:

$$dH = - \delta W'. \quad (7.23)$$

Демек, белгілі бір тиісті параметрлердің тұрақты жағдайында сипаттамалық функцияның өзгерісі атқарылған пайдалы жұмыстың кері шамасына тең болады.

Сипаттамалық функциялардың температураға тәуелдігі

Изотермиялық процестердегі G мен F функцияларының өзгерістерін есептеуге мүмкіндік беретін теңдеулерді (7.2) жазайық:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (7.24)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (7.25)$$

Екіншіден (7.17) және (7.18) теңдеулерге сәйкес:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p;$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v.$$

Соңғы теңдеулердегі энтропияның мәндерін (7.24) және (7.25) теңдеулерге апарып қоятын болсақ, G мен F функцияларының температураға тәуелдігін сипаттайтын теңдеулер аламыз:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p; \quad \Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v. \quad (7.26)$$

Соңғы теңдеулерді *Гиббс-Гельмгольц теңдеулері* деп атайды. Бұл теңдеулер ΔG мен ΔF функцияларының процестің жылу эффектісімен (ΔH және ΔU) байланысын сипаттайды.

Қалыпты қысымда Гиббс және Гельмгольц энергияларының температураға тәуелдіктері төмендегі теңдеулер арқылы өрнектеледі:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT. \quad (7.27)$$

$$\Delta F_T^0 = \Delta U_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v^0 dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_v^0}{T} dT. \quad (7.28)$$

Көп жағдайда теңдеулердің үшінші және төртінші мүшелерінің мәндері алдыңғы екі мүшесімен салыстырғанда аз болып келеді. Сондықтан соңғы екі мүшесін ескермейді. Бұл кезде теңдеулер қарапайым түрге келеді:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0, \quad \Delta F_T^0 \approx \Delta U_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (7.29)$$

Гиббс-Гельмгольц теңдеулері температураның және жылу эффекттерінің өзгеруіне байланысты процестің өздігінен жүруін анықтауға мүмкіндік береді.

Егер

$$\Delta G = -W_{\max}'; \quad \Delta F = -W'$$

екендігін ескерсек, онда Гиббс-Гельмгольц теңдеулерін пайдалы жұмыстар арқылы өрнектеп жазуға болады:

$$W_{\max}' = -\Delta H + T \left(\frac{\partial W_{\max}'}{\partial T} \right)_p; \quad W' = -\Delta U + T \left(\frac{\partial W'}{\partial T} \right)_v. \quad (7.30)$$

Соңғы теңдеулерді де *Гиббс-Гельмгольц теңдеулері* деп атайды. Бұл теңдеулер тепе-теңдік жағдайдағы атқарылған максимал пайдалы жұмысты процестің жылу эффектісімен байланыстырады.

8. ЕРІТІНДІЛЕР. ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ КОЛЛИГАТИВТІК ҚАСИЕТТЕРІ

Ерітінділер деп екі немесе одан да көп компоненттерден тұратын құрамы өзгеріп отыратын, термодинамикалық тұрақты, біртекті гомогенді жүйелерді айтады.

Заттың еріткіште еру процесі өздігінен жүреді, сондықтан еру процесі барысында Гиббс энергиясы кемиді. Процесс тұрақты қысым мен температурада жүрсе, онда еру процесі барысындағы Гиббс энергиясының өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0. \quad (8.1)$$

Еру процесі барысында әрқашан жүйенің энтропиясы артады, яғни

$$\Delta S > 0.$$

Ал энтальпия өзгерісі оң ($\Delta H > 0$) немесе теріс ($\Delta H < 0$) болуы мүмкін.

Ерітінділердің *коллигативтік қасиеттері* деп ерітін заттардың табиғатына байланысты емес, тек олардың мөлшеріне ғана байланысты қасиеттерді айтады.

Коллигативтік қасиеттерге *ерітінді үстіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымының төмендеуі, сұйық ерітінділердің қайнау температурасының өсуі, қату температурасының төмендеуі, осмос және осмос қысымы жатады.*

Ерітінділер *идеал, шекті (өте) сұйытылған және концентрлі* болып бөлінеді.

Идеал ерітінділер деп түзілу барысында көлемдері өзгермейтін және жылу эффектсі байқалмайтын, ал энтропия өзгерісі идеал ерітінділерді араластыру энтропиясына тең ерітінділерді айтады.

$$\Delta V = 0; \quad \Delta H = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{арал}. \quad (8.2)$$

Идеал ерітінділердің көлемі мен энтальпиясы *аддитивті* және ерітіндінің құрамына байланысты.

Идеал ерітінділер өмірде жоқ, алайда өздерінің қасиеттері бойынша идеал ерітінділерге жақын ерітінділер бар. Оларға *сұйытылған ерітінділер* жатады. Сұйытылған ерітінділерде еріген заттар молекулаларының арасындағы қашықтық үлкен, сондықтан олардың өзара әрекеттесуін ескермесе де болады.

Реал ерітінділер идеал және өте сұйытылған ерітінділердің заңдылықтарына бағынбайды, алайда идеал ерітінділер үшін жазылған теңдеулердегі концентрацияны активтікпен алмастыра отырып, оларды реал ерітінділерге де қолдануға болады.

Ерітінді үстіндегі қаныққан бу қысымы

Егер ерітіндідегі еріген зат (В) ұшпайтын, ал еріткіш (А) ұшатын болса, онда ерітінді үстіндегі еріткіштің бу қысымының (p_A) таза еріткіш үстіндегі бу қысымына (p_A^0) қатынасы еріткіштің ерітіндідегі мольдік үлесіне (N_A) тең болады:

$$\frac{p_A}{p_A^0} = N_A; \quad p_A = N_A p_A^0. \quad (8.3)$$

Немесе, басқаша айтатын болсақ, ерітінді үстіндегі еріткіштің қаныққан буының қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесін таза еріткіш үстіндегі бу қысымына көбейткенге тең. Бұл теңдеуді *Рауль заңының* теңдеуі деп атайды.

Ерітіндідегі заттардың мольдік үлестерінің қосындысы 1-ге тең болады: $N_A + N_B = 1$, мұндағы N_B – еріген заттың мольдік үлесі. Олай болса (8.3) теңдеуді түрлендіріп басқаша жазуға болады:

$$\frac{p_A}{p_A^0} = 1 - N_B; \quad \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B. \quad (8.4)$$

Демек, соңғы теңдеуге сәйкес, *еріткіштің қаныққан буының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне (N_B) тең.*

Егер еріткіш те, еріген зат та ұшатын болса, онда ерітінді үстіндегі жалпы бу қысымы осы компоненттердің *парциалдық қысымдарының* қосындысына тең болады:

$$p = p_A + p_B; \quad p_A = N_A p_A^0; \quad p_B = N_B p_B^0. \quad (8.5)$$

Онда Рауль заңына байланысты:

$$p = p_A + p_B = N_A p_A^0 + N_B p_B^0 = (1 - N_B) p_A^0 + N_B p_B^0 = p_A^0 + N_B (p_B^0 - p_A^0). \quad (8.6)$$

Мұндағы p_B^0 – таза еріген заттың үстіндегі бу қысымы.

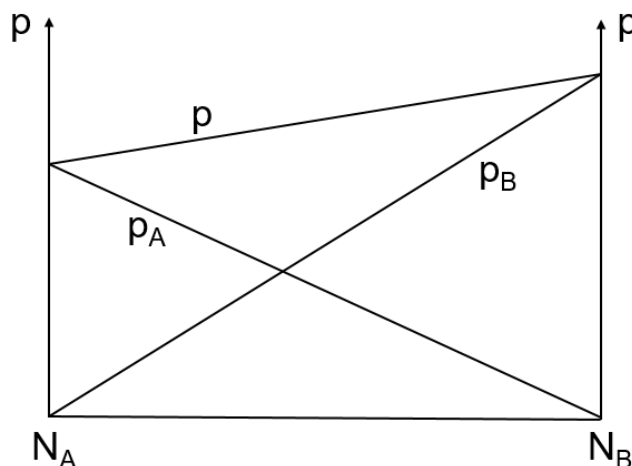
Демек, *ерітінді үстіндегі будың жалпы қысымы еріген заттың ерітіндідегі мольдік үлесіне (N_B) тура пропорционал.*

Жалпы қысым мен компоненттердің парциалдық қысымдарының ерітінді құрамына байланысты өзгерістері 8.1-суретте көрсетілген. Жалпы және парциалдық қысымдар мен ерітінді құрамы арасындағы түзу сызықты байланыстар идеал және сұйытылған ерітінділерде орындалады.

Өте сұйытылған ерітінділерде еріткіштің қаныққан бу қысымы Рауль заңының (8.4) теңдеуі арқылы анықталады. Ал өте сұйытылған ерітінділер үстіндегі еріген заттың қаныққан бу қысымы *Генри заңына* бағынады:

$$p_B = k_{\Gamma} p_B^0. \quad (8.7)$$

Мұндағы k_{Γ} – Генри константасы, ол температура мен заттың табиғатына байланысты, қысымға байланысты емес.



8.1-сурет. Жалпы қысым (p) мен компоненттердің ерітінді үстіндегі парциалдық қысымдарының (p_A және p_B) компоненттердің ерітіндідегі мольдік үлестеріне (N) тәуелділігі

Реал (идеал емес) ерітінділерде жалпы қысым мен ерітінді құрамы арасындағы түзу сызықты байланыс орындалмайды: идеалдық қасиеттен *оң* және *теріс ауытқулар* байқалады.

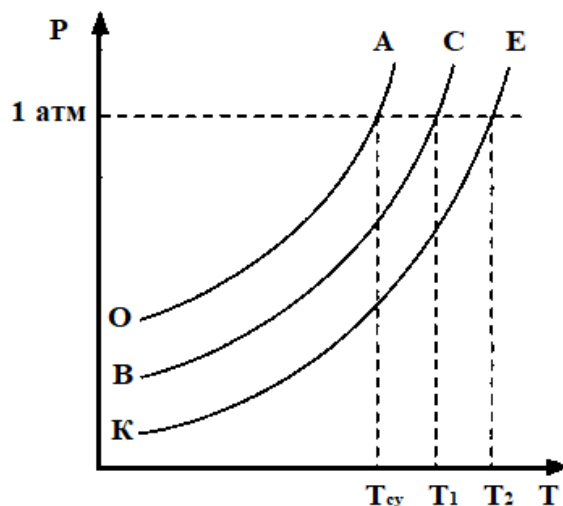
Оң ауытқулар еру процесі барысында жылу сіңірілсе ($\Delta H > 0$) (*эндотермиялық процесс*) байқалады.

Теріс ауытқулар еру процесі барысында жылу бөлінсе ($\Delta H < 0$) (*экзотермиялық процесс*) байқалады.

Ерітінділердің қайнау температурасының артуы және қату температурасының төмендеуі

Ұшпайтын заттың ерітіндісінің қайнау температурасы таза еріткіштің қайнау температурасынан жоғары, ал қату температурасы таза еріткіштің қату температурасынан төмен болады. 8.2-суретте судың және ұшпайтын заттың судағы ерітіндісінің $p - T$ диаграммасы көрсетілген. ОА қисығы таза судың бу қысымының температураға байланысты өзгерісін, ал ВС және КЕ қисықтары заттың судағы ерітіндісі үстіндегі су буы қысымының температураға байланысты өзгерістерін көрсетеді. Графикке сәйкес, температура артқан сайын судың және ерітінділердің бу қысымдары өсіп отырады. Кез келген сұйықтың немесе ерітіндінің бу қысымы қоршаған ортаның қысымымен теңескенде ол қайнайды. Біздің жағдайда қоршаған ортаның қысымы 1 атм, сондықтан таза су мен ерітінділердің қайнау температуралары, сәйкесінше, $T_{\text{су}}$, T_1 және T_2 -ге тең

болады. Диаграммадан мынаны аңғаруға болады: ерітіндінің қайнау температурасы таза еріткіштің (судың) қайнау температурасынан әрқашан жоғары болып келеді. Сонда ерітіндінің концентрациясы артқан сайын, оның қайнау температурасы да өсіп отырады. Оның себебі, Рауль заңына сәйкес, сұйықта ұшпайтын затты еріткенде ерітіндінің үстіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымы төмендейді. Демек, 8.2-суреттегі $p - T$ диаграммасындағы KE қисығына сәйкес келетін ерітіндінің концентрациясы BC қисығына сәйкес келетін ерітіндінің концентрациясынан жоғары жатады.



8.2-сурет. Сұйытылған ерітінділердің қайнау температурасының артуы

Екі компонентті системаны қарастырайық: $A+B$, мұндағы A – еріткіш; B ұшпайтын еріген зат делік. Жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда әр компоненттің газ және сұйық фазалардағы химиялық потенциалдары өзара тең болады, яғни $\mu_A^G = \mu_A^E$ және $\mu_B^G = \mu_B^E$. Сонда ерітіндінің қайнау температурасының артуы (өсімшесі) еріген заттың моляльдық концентрациясына тура пропорционал:

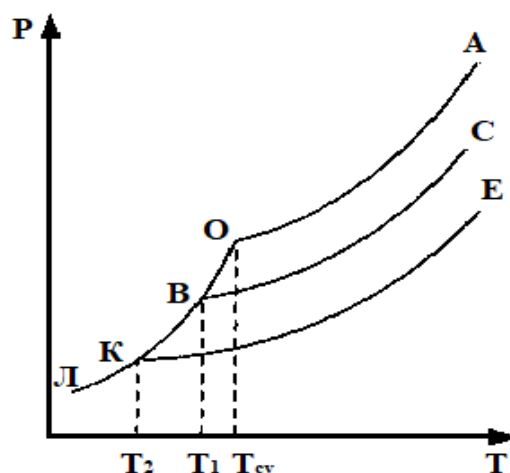
$$\Delta T_{\text{қайнау}} = \frac{R \cdot T_{\text{қайнау}}^2 \cdot M_A}{\Delta H_{\text{булану}}} \cdot m = E \cdot m; \quad E = \frac{R \cdot T_{\text{қайнау}}^2 \cdot M_A}{\Delta H_{\text{булану}}}. \quad (8.8)$$

Мұндағы M_A – еріткіштің мольдік массасы; $\Delta H_{\text{булану}}$ – еріткіштік мольдік булану энтальпиясы; m – еріген заттың моляльдық концентрациясы (моль / 1 кг еріткіште); E – эбулиоскопиялық тұрақты; $T_{\text{қайнау}}$ – еріткіштің қайнау температурасы. (8.8) теңдеуді *эбулиоскопия теңдеуі* деп атайды.

Эбулиоскопиялық тұрақты шама: су үшін $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}$; бензол үшін $E = 2,6 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}$.

8.3-суретте еріткіштің (судың) және заттың судағы ерітінділерінің бу қысымдарының температураға байланысты өзгерістері көрсетілген. Сондағы LO қисығы қатты еріткіштің (мұздың) үстіндегі су бу қысымының температураға байланысты өзгерісін, ал OA , BC және KE қисықтары, сәйкесінше, таза еріткіштің және ерітінділердің үстіндегі бу қысымдарының температураға

байланысты өзгерістерін көрсетеді. Қатты еріткіштің үстіндегі бу қысымы сұйық еріткіштің (немесе ерітіндінің) үстіндегі бу қысымымен теңескенде (О, В және К нүктелерінде) еріткіш (ерітінді) қата бастайды.



8.3-сурет. Сұйытылған ерітінділердің қату температурасының төмендеуі

Сонда О нүктесіне сәйкес келетін температура (T_{cy}) таза еріткіштің, ал В мен К нүктелеріне сәйкес келетін температуралар (T_1 және T_2) ерітінділердің қату температуралары болып саналады. Диаграммадан мынаны аңғаруға болады: ерітіндінің қату температурасы таза еріткіштің қату температурасынан әрқашан төмен жатады. Сонда, ерітіндінің концентрациясы артқан сайын (ВС қисығынан КЕ қисығына өткенде), оның қату температурасы төмендей түседі. Жалпы, таза еріткіштің кристалдануы барысында температура тұрақты болып қалады, ал ерітінді кристалданғанда температура тұрақты болмайды, ол үнемі өзгеріп отырады. Оның себебі, қату процесі барысында ерітіндінің құрамы өзгеріп отырады. Сондықтан, ерітіндінің кристалдануы туралы сөз қозғағанда, ерітіндінің *кристалдануының бастапқы температурасы* деп атап көрсеткен жөн.

Ерітіндінің қату температурасының төмендеуі еріген заттың моляльдық концентрациясына тура пропорционал:

$$\Delta T_{\text{кату}} = \frac{R \cdot T_{\text{кату}}^2 \cdot M_A}{\Delta H_{\text{кату}}} \cdot m = K \cdot m; \quad K = \frac{R \cdot T_{\text{кату}}^2 \cdot M_A}{\Delta H_{\text{кату}}}. \quad (8.9)$$

Мұндағы M_A – еріткіштің мольдік массасы; $\Delta H_{\text{кату}}$ – еріткіштің мольдік қату энтальпиясы; m – еріген заттың моляльдық концентрациясы; K – криоскопиялық тұрақты; $T_{\text{кату}}$ – еріткіштің қату температурасы.

Криоскопиялық тұрақты шама: су үшін $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$; бензол үшін $K = 5,07 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$. (8.9) - *криоскопия теңдеуі* деп аталады.

Егер еріген зат электролит болса, онда оның диссоциациялануы барысында

иондар түзіледі де, нәтижесінде ерітіндідегі еріген заттың бөлшектер саны (концентрациясы) арта түседі. Бұның өзі ерітіндінің қайнау және қату температураларының өсімшелерін арттыра түседі. Бұл кезде электролиттер ерітінділері үшін эбулиоскопия (8.8) және криоскопия (8.9) теңдеулері төмендегідей түрінде жазылады:

$$\Delta T_{\text{қайнау}} = i \cdot E \cdot m; \quad (8.10)$$

$$\Delta T_{\text{қату}} = i \cdot K \cdot m. \quad (8.11)$$

Мұндағы i – *изотондық коэффициент* (Вант-Гофф коэффициенті) деп аталады. Изотондық коэффициент пен электролиттің диссоциациялану дәрежесі (α) арасындағы байланыс төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1). \quad (8.12)$$

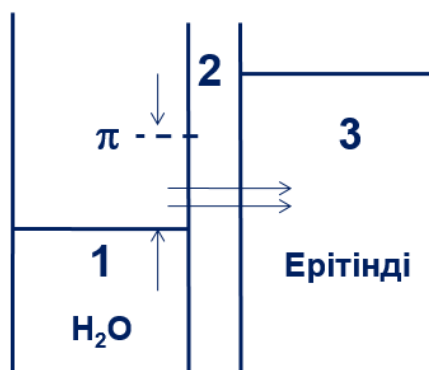
Мұндағы ν – электролит молекуласының диссоциациялануы нәтижесінде түзілетін иондар саны.

Осмос құбылысы және осмос қысымы

Жартылай өткізгіш арқылы еріткіш молекулаларының концентрациясы аз ерітіндіден (судан) концентрациясы жоғары ерітіндіге өздігінен өту (тасымалдану) құбылысын *осмос* деп айтады. Осмос құбылысын 8.4-суретті қарастыра отырып талдайық. Екі бөлікке бөлінген, ортасында жартылай өткізгіш (2) орнатылған ыдысты қарастырайық. Сол жағына (1) таза су толтырылған, ал оң жағына (3) ерітінді, айталық қанттың судағы ерітіндісі, толтырылған делік.

Жартылай өткізгіш арқылы еріген зат молекулалары өте алмайды, ал еріткіштің молекулалары еркін өтіп кетеді делік. Жартылай өткізгіштің екі жағындағы ерітіндінің концентрациясы әртүрлі. Сол жақ бөлігінде судың концентрациясы оң жақ бөлігіндегіден жоғары. Сондықтан жүйе заттың концентрациялары айырымын азайтуға (мүмкіндігінше теңестіруге) тырысады. Концентрациялар айырымының пайда болуы нәтижесінде диффузиялық күш пайда болады.

Сол күштің әсерінен жартылай өткізгіш арқылы еріткіш (су) молекулалары ыдыстың сол жақ бөлігінен оң жақ бөлігіне қарай диффузияланады (тасымалданады). Нәтижесінде сол жақ бөлігіндегі судың деңгейі төмен түседі (көлемі азаяды), ал оң жақ бөлігіндегі ерітіндінің деңгейі жоғары көтеріледі (көлемі ұлғаяды). Бұл құбылысты *осмос құбылысы* деп атайды.



8.4-сурет. Осмос құбылысына түсініктеме беретін сызба-нұсқа
1 – су немесе концентрациясы төмен ерітінді; 2 – жартылай өткізгіш; 3 – концентрациясы жоғары ерітінді

Оң жақ бөлігіндегі ерітінді деңгейінің көтерілуі нәтижесінде төмен қарай бағытталған гидростатикалық (салмақ күші түсіретін) қысым пайда болады. Бұл қысымның шамасы көтерілген сұйықтың биіктігіне тура пропорционал. Гидростатикалық қысым белгілі бір мәніне жеткен кезде, дәл айтқанда, гидростатикалық және осмос қысымдары өзара теңескенде, осмос құбылысы тоқтайды. Жүйеде тепе-теңдік күй орнайды. Мұндай тепе-теңдікке сәйкес келетін қысымды *осмос қысымы* деп атайды.

Осмос қысымы сан жағынан ыдыстың оң жағындағы ерітіндінің деңгейін бастапқы тепе-теңдік күйге қайта алып келу үшін сырттан түсірілетін қысымның шамасына тең.

Идеал ерітінділердегі осмос қысымының шамасы Вант-Гофф теңдеуімен анықталады:

$$\pi = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T. \quad (8.13)$$

Мұндағы π – осмос қысымы, m мен M – еріген заттың массасы мен молекулалық массасы; V – ерітіндінің көлемі; R – универсал газ тұрақтысы; c – ерітіндінің мольдік концентрациясы; T – абсолюттік температура. Соңғы теңдеуден мынадай қорытынды жасауға болады:

Ерітіндінің осмос қысымы оның мольдік концентрациясына және температураға тура пропорционал (Вант-Гофф заңы).

Активтік

Активтік (a) – ерітіндінің шартты эффективтік концентрациясы болып саналады. Активтік концентрацияның аналогы, ол идеал ерітінділердің химиялық потенциалын анықтауға арналған теңдеулерді реал ерітінділерге пайдалану үшін концентрацияның орнына қолданылатын шама. Активтіктің өлшем бірлігі концентрацияның өлшем бірлігімен бірдей.

Электродит емес заттар ерітінділерінде активтік формальды түрде еріген зат пен еріткіш молекулаларының арасындағы әрекеттесуді (сольватация, молекулалардың ассоциациясы) сипаттайды.

Ерітіндінің активтігі компоненттердің табиғатына, концентрацияларына, температура мен қысымға байланысты. Активтік пен концентрация арасындағы байланыс төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$a = \gamma \cdot c. \quad (8.14)$$

Мұндағы γ – активтік коэффициенті, C – концентрация.

Активтік коэффициенті реал ерітінді қасиеттерінің идеал күйден ауытқуын көрсетеді. Идеал ерітінділер үшін активтік коэффициенті бірге тең. Активтік коэффициенті бірден кіші немесе үлкен болуы мүмкін, олай болса активтік те бірден кіші немесе үлкен болуы мүмкін.

Олай болса, реал ерітіндідегі i компонентінің химиялық потенциалы келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i = \mu_i^0 + R T \ln \gamma_i + R T \ln c_i. \quad (8.15)$$

Мұндағы μ_i^0 – i компонентінің стандарттық химиялық потенциалы.

Демек, *активтік деп идеал ерітіндінің химиялық потенциалын есептеуге арналған теңдеуді реал ерітіндінің нағыз химиялық потенциалын анықтау үшін қолданғанда концентрацияның орнына пайдаланатын шаманы айтады.*

Ерітіндідегі i компонентінің активтігі оның ерітінді үстіндегі парциалдық қысымының (p_i) таза сұйықтағы бу қысымына (P_i^0) қатынасына тең:

$$a_i = p_i / P_i^0 \quad (8.16)$$

Есептер.

8.1-есеп. 0,5 кг суда 0,01 моль ұшпайтын зат ерітілген. Ерітіндінің үстіндегі бу қысымының салыстырмалы төмендеуін анықтаңыз.

Шешуі. Алдымен судың моль санын, сонан соң еріген заттың мольдік үлесін есептейік:

$$\begin{aligned} n(H_2O) &= \frac{500}{18} = 27,8 \text{ моль}; \quad N(\text{еріген зат}) = \frac{n(\text{еріген зат})}{n(H_2O) + n(\text{еріген зат})} = \\ &= \frac{0,01}{27,8 + 0,01} = 3,6 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Рауль заңының (8.4) теңдеуіне сәйкес, ерітіндінің бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне тең:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N(\text{еріген зат}) = 3,6 \cdot 10^{-4}.$$

8.2-есеп. 313 К температурада су буының қысымы 7375,4 Па. Дәл осы температурада 0,360 кг суда $0,9206 \cdot 10^{-2}$ кг глицеринді еріткенде пайда болатын ерітінді үстіндегі су буы қысымын есептеңіз.

Шешуі: Алдымен су мен глицериннің моль сандарын, сонан соң судың мольдік үлесін есептейік:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{360}{18} = 20,0 \text{ моль}; \quad n(\text{глицерин}) = \frac{9,206}{92} = 0,1 \text{ моль}.$$

Глицериннің мольдік массасы $M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92$ г/моль.
Судың мольдік үлесі:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{глицерин})} = \frac{20}{20 + 0,1} = 0,995.$$

Рауль заңының (8.3) теңдеуіне сәйкес, ерітіндінің үстіндегі еріткіштің (судың) бу қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесіне тура пропорционал:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot N(\text{H}_2\text{O}) = 7375,4 \cdot 0,995 = 7338,5 \text{ Па}.$$

8.3-есеп. 293 К температурада күкіртті эфир буының қысымы $0,589 \cdot 10^5$ Па-ға, ал осы температурада 0,0061 кг бензой қышқылын 0,05 кг күкіртті эфирде еріткенде пайда болатын ерітінді үстіндегі бу қысымы $0,548 \cdot 10^5$ Па-ға тең. Ерітіндідегі бензой қышқылының молекулалық массасын есептеңіз және тәжірибе жүзінде анықталған мәнді анықтама кітабында келтірілген шамамен салыстыра отырып, тәжірибенің салыстармалы қатесін (%) есептеңіз.

Шешуі: Алдымен еріткіштің (күкіртті эфирдің) моль санын және мольдік үлесін есептейік. Күкіртті эфирдің мольдік массасы $M(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = 74$ г/моль.

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = \frac{50}{74} = 0,676 \text{ моль}.$$

Рауль заңының (8.4) теңдеуіне сәйкес, ерітіндінің бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне тең. Олай болса:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N(\text{бензой қышқылы}) = \frac{0,589 \cdot 10^5 - 0,548 \cdot 10^5}{0,589 \cdot 10^5} = 0,07.$$

Ал ерітіндідегі бензой қышқылының мольдік үлесі оның моль санын

ерітіндідегі заттардың жалпы моль санына бөлгенге тең:

$$N(\text{бензой қышқылы}) = 0,07 = \frac{n(\text{бензой қышқылы})}{n(\text{бензой қышқылы}) + n(C_4H_{10}O)} =$$

$$= \frac{m(\text{бензой қышқылы}) / M(\text{бензой қышқылы})}{m(\text{бензой қышқылы}) / M(\text{бензой қышқылы}) + n(C_4H_{10}O)}.$$

Енді теңдеуге бензой қышқылының массасын және эфирдің моль санын қойып, қышқылдың молекулалық массасын есептейік:

$$0,07 = \frac{6,1 / M(\text{бензой қышқылы})}{6,1 / M(\text{бензой қышқылы}) + 0,676}.$$

Бұдан $M(\text{бензой қышқылы}) = 119,9$ г/моль. Бензой қышқылының анықтама кітабындағы молекулалық массасы $122,12$ г/моль. Олай болса тәжірибелік мәnniң салыстырмалы қатесі мынаған тең:

$$\varepsilon = \frac{(122,12 - 119,9) \cdot 100\%}{122,12} = 1,79 \%.$$

8.4-есеп. Нормальды атмосфералық қысым ($1,0133 \cdot 10^5$ Па) жағдайында кальций хлоридінің судағы 7,5 %-дық ерітіндісі 374 К температурада қайнайды. Ал 374 К-де су буының қысымы $1,05 \cdot 10^5$ Па-ға тең. Изотондық коэффициент (i) мәнін және диссоциациялану дәрежесін есептеңіз.

Шешуі. Рауль заңының (8.4) теңдеуіне сәйкес, ерітінді үстіндегі бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне тең. Олай болса:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_{\text{прак}}(CaCl_2); \quad \frac{1,05 \cdot 10^5 - 1,0133 \cdot 10^5}{1,05 \cdot 10^5} = 0,035.$$

Енді кальций хлоридінің массасына байланысты ерітіндідегі (теория жүзіндегі) мольдік үлесін есептейік:

$$N_{\text{теория}}(CaCl_2) = \frac{n(CaCl_2)}{n(CaCl_2) + n(H_2O)} = \frac{m(CaCl_2) / M(CaCl_2)}{m(CaCl_2) / M(CaCl_2) + m(H_2O) / M(H_2O)} =$$

$$= \frac{7,5 / 111}{7,5 / 111 + 92,5 / 18} = 0,013.$$

Өйткені, 100 г 7,5 %-дық ерітіндіде 7,5 г $CaCl_2$ және 92,5 г су болады.

Демек, кальций хлоридінің тәжірибе жүзінде анықталған (практикалық) мольдік үлесі оның теориялық мәнінен әлдеқайда жоғары:

$$N_{\text{прак}}(\text{CaCl}_2) = 0,035 > N_{\text{теория}}(\text{CaCl}_2) = 0,013.$$

Оның себебі, кальций хлориді ерітіндіде иондарға диссоциацияланады, нәтижесінде еріген заттың бөлшектерінің саны (концентрациясы) артады:



Сондықтан, кальций хлоридінің судағы ерітіндісі үшін Рауль заңының теңдеуіне электролиттің диссоциациялануын ескеретін изотондық коэффициентті (i) қосып жазу керек:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_{\text{прак}}(\text{CaCl}_2) = i N_{\text{теория}}(\text{CaCl}_2) = 0,035.$$

Бұдан

$$i = \frac{N_{\text{прак}}(\text{CaCl}_2)}{N_{\text{теория}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{0,035}{0,013} = 2,7.$$

Изотондық коэффициент пен диссоциациялану дәрежесі (α) арасындағы байланысты өрнектейтін (8.12) теңдеуінен диссоциациялану дәрежесін анықтайық. Кальций хлориді үшін $\nu = 3$. Олай болса:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} = \frac{2,7 - 1}{3 - 1} = 0,85 \text{ (85\%)}.$$

8.5-есеп. 0,1 кг эфирде ($M=74$ г/моль) 0,01 кг ұшпайтын зат ерітілді. 293 К температурада осы ерітінді үстіндегі бу қысымы 426 мм сын. бағ.-на, ал таза эфир үстіндегі бу қысымы 442 мм сын. бағ.-на тең. Еріген заттың молекулалық массасын есептеңіз.

Шешуі. Алдымен еріткіштің (эфирдің) ерітіндідегі мольдік үлесін есептейік. Рауль заңының (8.3) теңдеуіне сәйкес:

$$p_{\text{эфир}} = p_{\text{эфир}}^0 \cdot N(\text{эфир}); \quad N(\text{эфир}) = \frac{p_{\text{эфир}}}{p_{\text{эфир}}^0} = \frac{426}{442} = 0,964.$$

Олай болса, еріген заттың мольдік үлесі мынаған тең болады:

$$N(\text{еріген зат}) = 1 - N(\text{эфир}) = 1 - 0,964 = 0,036.$$

Енді еріген заттың мольдік үлесін біле отырып, оның молекулалық массасын есептеуге болады:

$$N(\text{еріген зат}) = \frac{m(\text{еріген зат}) / M(\text{еріген зат})}{m(\text{еріген зат}) / M(\text{еріген зат}) + m(\text{эфир}) / M(\text{эфир})} =$$

$$= \frac{10 / M(\text{еріген зат})}{10 / M(\text{еріген зат}) + 100 / 74} = 0,036.$$

Соңғы теңдеуден еріген заттың молекулалық массасын есептей аламыз:

$$M(\text{еріген зат}) = 198,4 \text{ г / моль}.$$

8.6-есеп. Судың 1 кг массасында 0,0684 кг қант ($M=342$ г/моль) ерітілді. Осы ерітіндінің 373 К температурадағы бу қысымын және қайнау температурасын есептеңіз. Судың қайнау температурасындағы меншікті булану жылуы $2256,7 \cdot 10^3$ Дж/кг.

Шешуі. Алдымен ерітіндідегі су мен қанттың моль сандарын, сонан соң мольдік үлестерін есептейік:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}; \quad n(\text{кант}) = \frac{68,4}{342} = 0,2 \text{ моль}.$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{55,56}{55,56 + 0,2} = 0,996; \quad N(\text{кант}) = \frac{0,2}{55,56 + 0,2} = 0,004.$$

Таза су нормальды атмосфералық қысымда ($1,0133 \cdot 10^5$ Па) 373 К температурада қайнайды. Олай болса, 373 К температурада таза су үстіндегі қаныққан бу қысымы атмосфералық қысымға ($p^0(\text{H}_2\text{O}) = 1,0133 \cdot 10^5$ Па) тең болады. Онда, Рауль заңына (8.3 теңдеуге) сәйкес:

$$p(\text{H}_2\text{O}) = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot p^0(\text{H}_2\text{O}) = 0,996 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 = 1,0092 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Эбулиоскопия (8.8) теңдеуіне сәйкес, ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы оның моляльдық концентрациясына тура пропорционал:

$$\Delta T_{\text{кайнау}} = E \cdot m; \quad E = \frac{R T_{\text{кайнау}}^2 M_{\text{су}}}{\Delta H_{\text{булану}}}.$$

Соңғы теңдеуден судың эбулиоскопия тұрақтысын есептейік. Ол үшін алдымен судың мольдік булану жылуын анықтау керек:

$$\Delta H_{\text{булану}} = 2256,7 \cdot 10^3 \text{ Дж / кг} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль} = 40,62 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}.$$

$$(8.8) \text{ теңдеуден} \quad E = \frac{8,314 \cdot 373,15^2 \cdot 18}{40620} = 513 \frac{\text{К} \cdot \text{г}}{\text{моль}} = 0,513 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Енді қанттың моляльдық концентрациясы $m=0,2$ моль/1 кг = 0,2 моль/кг екендігін ескере отырып, ерітіндінің қайнау температурасының артуын есептейік:

$$\Delta T_{\text{кайнау}} = E \cdot m = 0,513 \cdot 0,2 = 0,10 \text{ К}.$$

Демек, ерітіндінің қайнау температурасы:

$$T_{ep} = T_{cy} + \Delta T_{кайнау} = 373,15 + 0,10 = 373,25 \text{ K}.$$

Сонымен, берілген ерітінді 373,25 K температурада қайнайды.

8.7-есеп. Нормальды атмосфералық қысымдағы таза бензолдың қату температурасы 278,500 K, ал $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфораны $3,055 \cdot 10^{-2}$ кг бензолда еріткенде пайда болатын ерітіндінің қату температурасы 278,254 K. Бензолдың мольдік кристалдану температурасының төмендеуі $K=5,16 \text{ K} \cdot \text{кг/моль}$. Камфораның молекулалық массасын анықтаңыз.

Шешуі. (8.9) теңдеуіне сәйкес:

$$\Delta T_{қату} = T_{бензол, қату} - T_{ер, қату} = K \cdot m = K \frac{m (\text{камфора})}{M (\text{камфора}) \cdot Q (\text{бензол, кг})}.$$

$$\Delta T_{қату} = 278,500 - 278,254 = 0,246 = 5,16 \frac{0,2242}{M (\text{камфора}) \cdot 0,03055}.$$

Соңғы теңдеуден камфораның молекулалық массасын анықтайық:

$$M (\text{камфора}) = 5,16 \frac{0,2242}{0,246 \cdot 0,03055} = 153,9 \text{ г/моль}.$$

8.8-есеп. $0,506 \cdot 10^{-3}$ кг HIO_3 қышқылын $22,48 \cdot 10^{-3}$ кг этил спиртінде еріткенде пайда болатын ерітінді нормальды (қалыпты) атмосфералық қысым жағдайында 351,624 K температурада қайнайды, ал таза этил спиртінің қайнау температурасы 351,46 K. Спирттің мольдік қайнау температурасының жоғарылауы $1,19^\circ$. HIO_3 қышқылының диссоциациялану дәрежесін анықтаңыз.

Шешуі. Эбулиоскопия (8.8) теңдеуін пайдаланып, еріген заттың берілген концентрациясына сәйкес келетін ерітіндінің теориялық қайнау температурасының өсімшесін есептейік:

$$\Delta T_{кайнау}^{теор} = T_{спирт, қайнау} - T_{ер, қайнау} = E \cdot m = E \frac{m (\text{HIO}_3)}{M (\text{HIO}_3) \cdot Q (\text{C}_2\text{H}_6\text{O, кг})}.$$

$$M(\text{HIO}_3) = 175,9 \text{ г/моль}.$$

$$\Delta T_{кайнау}^{теор} = 1,19 \frac{0,506}{175,9 \cdot 0,02248} = 0,152 \text{ K}.$$

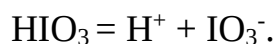
Ал ерітіндінің іс жүзіндегі (тәжірибелік) қайнау температурасының өсімшесі мынаған тең:

$$\Delta T_{\text{кайнау}}^{\text{тэж}} = T_{\text{спирт, кайнау}} - T_{\text{ер, кайнау}} = 351,624 - 351,46 = 0,164 \text{ K}.$$

Ерітіндінің қайнау температурасы өсімшесінің іс жүзіндегі мәнінің теориялық шамасынан өзгеше (үлкен) болуын HIO_3 қышқылының диссоциациялануымен түсіндіруге болады. Соның нәтижесінде еріген зат бөлшектерінің ерітіндідегі концентрациясы артады. Олай болса, тәжірибелік және теориялық мәндердің арасындағы байланысты изотондық коэффициент арқылы былай өрнектеуге болады:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кайнау}}^{\text{тэж}}}{\Delta T_{\text{кайнау}}^{\text{теория}}} = \frac{0,164}{0,152} = 1,08.$$

Енді (8.12) теңдеуін пайдалана отырып, қышқылдың диссоциациялану дәрежесін есептейік. HIO_3 үшін $\nu=2$, өйткені 1 моль қышқыл молекуласы диссоциацияланғанда 1 моль H^+ және 1 моль IO_3^- иондары түзіледі:



Олай болса

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} = \frac{1,08-1}{2-1} = 0,08 \text{ (8 \%)}.$$

8.9-есеп. $1,632 \cdot 10^{-3}$ кг үшхлорлы сірке қышқылын ($\text{Cl}_3\text{C-COOH}$) 0,1 кг бензолда (C_6H_6) еріткенде түзілетін ерітіндінің нормальды атмосфералық қысымдағы кристалдану температурасы таза бензолмен салыстырғанда $0,350^\circ$ -қа төмен. Олай болса, бензолдағы ерітіндіде үшхлорлы сірке қышқылының молекулалары қаншалықты дәрежеде диссоциацияланатындығын немесе ассоциаттар түзетіндігін анықтаңыз. Бензолдың мольдік кристалдану температурасының төмендеуі $5,16^\circ$ -қа тең.

Шешуі. Криоскопия теңдеуін (8.9) пайдалана отырып, ерітіндінің қату температурасы төмендеуінің теориялық мәнін есептейік:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{кату}}^{\text{теор}} &= T_{\text{бензол, кату}} - T_{\text{ер, кату}} = K \cdot m = K \cdot \frac{m(\text{Cl}_3\text{CCOOH})}{M(\text{Cl}_3\text{CCOOH}) \cdot Q(\text{C}_6\text{H}_6, \text{кг})} = \\ &= 5,16 \cdot \frac{1,632}{163,5 \cdot 0,1} = 0,515 \text{ K}. \end{aligned}$$

$$M(\text{Cl}_3\text{C-COOH}) = 163,5 \text{ г/моль}.$$

Енді ерітіндінің қату температурасының іс жүзіндегі (тәжірибелік) төмендеуін жазайық:

$$\Delta T_{\text{кату}}^{\text{тэж}} = T_{\text{спирт, кату}} - T_{\text{ер, кату}} = 0,350 \text{ K}.$$

Демек, ерітіндінің қату температурасы төмендеуінің теориялық мәні оның тәжірибелік шамасынан едәуір үлкен:

$$\Delta T_{\text{кату}}^{\text{теория}} = 0,515 > \Delta T_{\text{кату}}^{\text{тэж}} = 0,350.$$

Бұл шама үшхлорлы сірке қышқылы молекулаларының бензолда ассоциаттар түзетіндігінің дәлелі бола алады. Олай болса, изотондық коэффициент:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кату}}^{\text{тэж}}}{\Delta T_{\text{кату}}^{\text{теория}}} = \frac{0,350}{0,515} = 0,68.$$

8.10-есеп. 0,001 моль цинк хлоридін 1 кг суда еріткенде түзілетін ерітінді 273,1545 К температурада қатады, ал 0,0819 моль цинк хлоридін 1 кг суда еріткенде түзілетін ерітінді 272,7746 К-де қатады. Судың криоскопиялық тұрақтысы 1,86. Изотондық коэффициент мәнін есептеңіз.

Шешуі. Бірінші ерітіндінің қату температурасы таза судікіне өте жуық, сондықтан оны таза су ретінде қарастыруға болады. ZnCl_2 -нің диссоциацияланатындығын ескере отырып, екінші ерітінді үшін криоскопия (8.9) теңдеуін жазып, одан изотондық коэффициентті есептейік:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{кату}} &= T_{\text{ер}} - T_{\text{H}_2\text{O}} = 273,1545 - 272,7746 = 0,3799 = K \frac{i \cdot m(\text{ZnCl}_2)}{M(\text{ZnCl}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= i \cdot 1,86 \cdot 0,0819 = i \cdot 0,1523. \quad i = 2,49. \end{aligned}$$

8.11-есеп. CS_2 -ң қайнау температурасы 319,2 К. Ал $0,217 \cdot 10^{-3}$ кг күкіртті $1,918 \cdot 10^{-2}$ кг CS_2 -де еріткенде пайда болатын ерітінді 319,304 К температурада қайнайды. Көміртек дисульфидінің эбулиоскопиялық тұрақтысы $2,37^\circ$. Көміртек дисульфидінде ерітілген күкірт молекуласының құрамына кіретін атомдар санын анықтаңыз. Күкірттің атомдық массасы 32.

Шешуі. Эбулиоскопия (8.8) теңдеуін пайдаланып, еріген заттың молекулалық массасын есептейік:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{кайнау}} &= T_{\text{CS}_2, \text{кайнау}} - T_{\text{ер, кайнау}} = 319,304 - 319,2 = 0,104 = E \frac{m(S)}{M(S) \cdot Q(\text{CS}_2, \text{кг})} = \\ &= 2,37 \cdot \frac{0,217}{M(S) \cdot 1,918 \cdot 10^{-2}}; \end{aligned}$$

Бұдан молекулалық массаны анықтасақ:

$$M(S) = 2,37 \cdot \frac{0,217}{0,104 \cdot 1,918 \cdot 10^{-2}} = 257,8 \text{ г/моль.}$$

Демек, күкірттің молекулалық массасы 257,8 г/моль-ға тең. Олай болса

күкірт молекуласының құрамына кіретін атомдар саны:

$$n(S) = \frac{257,8}{32} = 8,06.$$

Сонымен күкірт молекуласының формуласы былай жазылады: S_8 .

8.12-есеп. 298 К температурада 30 г глюкоза 1000 мл суда ерітілді. Ерітіндінің осмос қысымын есептеңіз. Глюкозаның молекулалық массасы 180 г/моль. Ерітіндінің көлемі $V=1030$ мл.

Шешуі. Глюкозаның мольдік концентрациясын есептейік:

$$C = \frac{m(\text{глюкоза})}{M(\text{глюкоза}) \cdot V(\text{л})} = \frac{30}{180 \cdot 1,030} = 0,162 \text{ моль / л} = 162 \text{ моль / м}^3.$$

Енді Вант-Гофф теңдеуін (8.13) пайдалана отырып, осмос қысымын есептейік:

$$\pi = 162 \cdot 8,314 \cdot 298 = 4,01 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

8.13-есеп. 293 К температурада су буының қысымы 2338,5 Па, ал ұшпайтын А затының судағы ерітіндісі үстіндегі су буы қысымы 2295,8 К. Осы температурада ерітіндінің тығыздығы 1,01 г/см³, А затының молекулалық массасы 60 г/моль. 313 К-дегі осмос қысымын есептеңіз.

Шешуі. Рауль заңының (8.4) теңдеуін пайдаланып еріген А заты мен судың мольдік үлестерін анықтайық:

$$\frac{p_{\text{ер}}^0 - p_{\text{су}}}{p_{\text{су}}^0} = \frac{2338,5 - 2295,8}{2338,5} = 0,0183 = N_A.$$

$$N_{H_2O} = 1 - 0,0183 = 0,9817.$$

Демек, егер 1 моль ерітінді алсақ, онда 0,9817 моль H_2O және 0,0183 моль А заты болады. Олай болса:

0,0183 моль А ----- (0,9817·18 + 0,0183·60) г ерітіндіде,

0,0183 моль А ----- 18,77 г ерітіндіде ----- 18,77 / (1,01) = 18,58 см³ ерітіндіде.

Пропорция құрайық:

0,0183 моль А ----- 18,58 см³ ерітіндіде,

с(А) ----- 1000 см³ ерітіндіде. Бұдан с(А) = 0,985 моль/л.

Енді Вант-Гофф теңдеуін қолданып, осмос қысымын есептейік:

$$\pi = c \cdot R \cdot T = 0,985 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 313 = 2,56 \cdot 10^6 \text{ Па} = 25,3 \text{ атм}$$

8.14-есеп. Төменде келтірілген 25 °С температурада қант ерітіндісі үстіндегі су буы қысымының ерітіндінің концентрациясына байланысты өзгерісін сипаттайтын мәліметтерден (8.1-кесте) еріткіштің активтігін және активтік коэффициентін есептеңіз.

8.1-кесте

m (қант), моль/кг	0,000	0,200	0,500	1,000	2,000
P (су буы), мм. сын. бағ.	23,75	23,66	23,52	23,28	22,75

Шешуі. Судың ерітіндідегі мольдік үлесін келесі теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$N(H_2O) = \frac{m(H_2O) / M(H_2O)}{m(H_2O) / M(H_2O) + m(\text{қант}) / M(\text{қант})}.$$

Судың активтігін (8.16) теңдеу арқылы есептейміз: $a(H_2O) = p(H_2O) / P^0$. Мұндағы P^0 – таза судың үстіндегі бу қысымы.

Судың активтік коэффициентін (8.14) теңдеу көмегімен есептей аламыз, яғни $\gamma(H_2O) = a(H_2O) / N(H_2O)$. Алынған мәліметтерді 8.2-кестеге енгізейік.

8.2-кесте

M (қант), моль/кг	0,000	0,200	0,500	1,000	2,000
P (су буы), мм. сын. бағ.	23,75	23,66	23,52	23,28	22,75
N(H ₂ O)	1,000	0,996	0,993	0,982	0,965
a(H ₂ O)	1,000	0,996	0,990	0,980	0,958
γ(H ₂ O)	1,000	1,000	0,997	0,998	0,993

Кестедегі мәліметтерден мынадай қорытынды жасауға болады: ерітіндінің концентрациясы артқан сайын идеалдық қасиеттен ($\gamma=1,0$) ауытқу арта түседі және активтік коэффициентінің шамасы кемуі түседі.

8.15-есеп. 20 г этил спирті 80 г суда ерітілді. 20 °С температурада осы ерітінді үстіндегі спирт пен судың бу қысымдары мынаған тең: $p_{\text{сп}}=1,68 \cdot 10^3$ Па және $p_{\text{су}}=2,12 \cdot 10^3$ Па. Таза заттар (сұйықтар) үстіндегі бу қысымдары мынадай: $P^0_{\text{сп}}= 5,81 \cdot 10^3$ Па және $P^0_{\text{су}}= 2,33 \cdot 10^3$ Па. Ерітіндінің стандартты жағдайдағы активтігін және активтік коэффициентін есептеңіз.

Шешуі. (8.16) теңдеуге сәйкес ерітінді компоненттерінің активтіктерін есептейік:

$$a(H_2O) = \frac{p(H_2O)}{P^0(H_2O)} = \frac{2,12 \cdot 10^3}{2,33 \cdot 10^3} = 0,91; \quad a(C_2H_6O) = \frac{p(C_2H_6O)}{P^0(C_2H_6O)} = \frac{1,68 \cdot 10^3}{5,81 \cdot 10^3} = 0,29.$$

Массаларына сәйкес ерітінді компоненттерінің (теориялық) моль сандарын, сонан соң мольдік үлестерін есептейік:

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{80}{18} = 4,44 \text{ моль}; \quad n(C_2H_6O) = \frac{m(C_2H_6O)}{M(C_2H_6O)} = \frac{20}{46} = 0,43 \text{ моль}.$$

$$N(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(C_2H_6O)} = \frac{4,44}{4,44 + 0,43} = 0,91;$$

$$N(C_2H_6O) = \frac{n(C_2H_6O)}{n(H_2O) + n(C_2H_6O)} = \frac{0,43}{4,44 + 0,43} = 0,09.$$

Енді компоненттердің активтіктері пен мольдік үлестерін біле отырып, (8.14) теңдеуге сәйкес олардың активтік коэффициенттерін есептеуге болады:

$$\gamma(H_2O) = \frac{a(H_2O)}{N(H_2O)} = \frac{0,91}{0,91} = 1,0; \quad \gamma(C_2H_6O) = \frac{a(C_2H_6O)}{N(C_2H_6O)} = \frac{0,29}{0,09} = 3,22.$$

9. БІРКОМПОНЕНТТІ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК

Фазалық тепе-теңдік деп гетерогендік жүйедегі термодинамикалық тепе-теңдік күйде фазалардың бірізділікте өмір сүруін айтады. Фазалық тепе-теңдік *Гиббстің фазалар ережесі* арқылы анықталады.

Компоненттердің бір фазадан екінші фазаға өтуін *фазалық түрлену (айналу)* деп атайды. Фазалық түрленудің интенсивтік факторы ретінде *химиялық потенциал (μ)* саналады. Фазалық түрлену кезінде зат химиялық потенциалы жоғары фазадан химиялық потенциалы аз фазаға қарай өтеді (тасымалданады). Егер

$$\mu_i^\alpha dn_i > \mu_i^\beta dn_i; \quad \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta, \quad (9.1)$$

мұндағы, μ_i^α мен μ_i^β – сәйкесінше, i компонентінің α және β фазалардағы химиялық потенциалдары; n_i – i компонентінің моль саны. Онда i компоненті α фазадан β фазаға өтеді (тасымалданады).

Жүйеде фазалық тепе-теңдік күй орнағанда компоненттердің әрбір фазадағы химиялық потенциалдары өзара тең болады:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta; \quad (9.2)$$

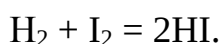
Гиббстің фазалар ережесі

Фаза (Ф) деп системаның құрамы мен физикалық күйі (қасиеттері) бойынша біртекті бөлігін айтады.

Компонент (К) деп қоспадан бөліп алуға болатын, сондықтан қоспадан тыс өмір сүре алатын системаның біртекті затын айтады. Компоненттер санына қарай жүйелер *бір-, екі- және үшкомпонентті жүйелер* деп бөлінеді.

Тәуелсіз компоненттер саны (K_n) деп жүйенің барлық фазаларын түзуге қажетті компоненттердің минималды санын айтады. Тәуелсіз компоненттер саны жүйедегі компоненттердің жалпы санынан (K) компоненттерді өзара байланыстыратын теңдеулер санын (z) алып тастағанға тең: $K_n = K - z$.

Мысалы, жүйеде төмендегі реакция жүреді делік:



Реакцияға 3 компонент қатысады ($K=3$), компоненттерді өзара байланыстырып тұрған 1 теңдеу бар, демек $z = 1$. Олай болса, $K_n = 3 - 1 = 2$.

Еркіндік дәрежесінің саны (С) деп жүйедегі өзара тепе-теңдік күйдегі

фазалар санына және түріне нұқсан келтірмей өзгертуге болатын термодинамикалық параметрлер санын айтады. Еркіндік дәрежесі жүйенің вариантығын анықтайды. Еркіндік дәрежесінің санына қарай жүйелерді *моно-* ($C=1$), *ди-* ($C=2$) және *үшвариантты* ($C=3$) деп бөледі.

Егерде $C=0$ болса, онда жүйені *инвариантты* деп атайды.

Гиббстің фазалар ережесі: Тепе-теңдік күйдегі термодинамикалық жүйенің еркіндік дәрежесі (C) тәуелсіз компоненттер санынан (K_n) фазалар санын (Φ) алып тастап, оған сыртқы әсер ететін факторлар (температура немесе бірізгілікте әсер ететін температура мен қысым) санын (n) қосқанға тең:

$$C = K_n - \Phi + n. \quad (9.3)$$

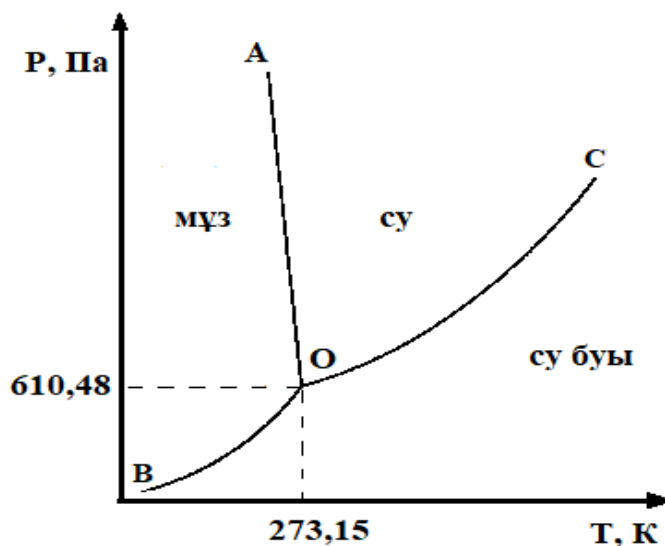
Конденсирленген жүйелер үшін:

$$C = K_n - \Phi + 1. \quad (9.4)$$

Конденсирленбеген жүйелер үшін:

$$C = K_n - \Phi + 2. \quad (9.5)$$

Судың фазалық (күй) диаграммасын (9.1-сурет) қарастыра отырып, әртүрлі фазалық күйдегі біркөпөментті жүйенің вариантығын анықтайық.



9.1-сурет. Судың күй диаграммасы

Судың күй диаграммасы үш бөліктен: қатты (мұз), сұйық және газ (су буы) фазалары аймақтарынан тұрады. Сонда АО түзуі мұздың балқу температурасының қысымға байланысты өзгерісін көрсетеді. Диаграммадан қысым артқан сайын мұздың балқу температурасы төмендейтіндігін аңғаруға болады.

ОС қысығы судың үстіндегі су буы қысымының температураға байланысты өзгерісін көрсетеді: температура артқан сайын су буының қысымы өсе түседі. ВО қысығы мұздың үстіндегі су буы қысымының температураға байланысты өзгерісін көрсетеді. О нүктесін *үштік нүкте* деп атайды, бұл нүктеге сәйкес келетін қысым мен температура (610,48 Па; 273,15 К) жағдайында су бірізгі күйде *үш фазалық күйде* (мұз, сұйық су және су буы) өмір сүреді.

Енді судың әртүрлі фазалық күйіндегі еркіндік дәрежесін (варианттығын) анықтайық.

1) Бірфазалы (монофазалық) аймақтарда: $C = K_n - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$. Жүйе *дивариантты*, яғни бұл аймақтарда жүйедегі фазалар санына және түріне нұқсан келтірмей бірізгі күйде екі параметрді (қысым мен температураны) өзгертуге болады.

2) Фазаларды бөлуші сызықтар (АО, ОС және ВО) бойында: $C = 1 - 2 + 2 = 1$. Жүйе *моновариантты*, яғни бұл аймақтарда жүйедегі фазалар санына және түріне нұқсан келтірмей бірізгі күйде бір ғана параметрді (қысымды немесе температураны) өзгертуге болады.

3) Үштік нүктеде (О): $C = 1 - 3 + 2 = 0$. Жүйе *инвариантты*, яғни үштік нүктеде жүйедегі фазалар санына және түріне нұқсан келтірмей өзгертуге болатын параметр жоқ. Қысымды немесе температураны өзгертсеңіз фазалар түрі мен саны өзгеріп кетеді, үшфазалы жүйе екіфазалы немесе бір фазалы жүйеге айналып кетеді.

Бірккомпонентті жүйелердегі фазалық өзгерістердің (түрленулердің) жылу эффектілері

Фазалық өзгеріс (түрлену) барысында жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда әрбір (1 және 2) фазадағы заттың 1 моліне сәйкес келетін Гиббс энергиялары өзара тең болады, яғни $G_1 = G_2$ теңдігі орындалады.

Егер бір мезгілде p мен T өзгертін болса, онда жүйенің Гиббс энергиясы да dG -ға өзгереді. Сонда жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда $dG_1 = dG_2$.

Термодинамиканың I және II заңдарына, (7.13) теңдеуге сәйкес компоненттің әр фазадағы Гиббс энергиясының шамасын жазайық:

$$dG_1 = -S_1dT + V_1dP; \quad dG_2 = -S_2dT + V_2dP.$$

Тепе-теңдік күй орнағанда:

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP.$$

Енді ұқсас параметрлерді біріктіріп, теңдеуді ықшамдайық:

$$(V_2 - V_1) dP = (S_2 - S_1) dT.$$

Соңғы теңдеуден қысымның температура бойынша дербес туындысын табайық:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (9.6)$$

Термодинамиканың II заңына сәйкес таза заттың фазалық өзгерісі (түрленуі) кезіндегі энтропияның өзгерісі (5.9) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S_{\text{ф.т.}} = \Delta H_{\text{ф.т.}} / T_{\text{ф.т.}}$$

Олай болса, соңғы теңдеуді (9.6) теңдеуге апарып қойсақ келесі теңдеуді аламыз:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)} = \frac{\Delta H_{\text{ф.т.}}}{T \Delta V}. \quad (9.7)$$

Мұндағы dP/dT қатынасы екі фазаның арасында тепе-теңдік сақталғанда температураның әсерінен қысымның өзгеруін сипаттайды.

(9.7) теңдеуді *Клапейрон-Клаузиус теңдеуі* деп атайды. Ол фазалық түрленудің (өзгерістің) жылу эффектiсін ($\Delta H_{\text{ф.т.}}$) қаныққан бу қысымымен, температурамен және фазалық түрлену барысындағы жүйе көлемінің өзгерісімен (ΔV) байланыстырады.

Клапейрон-Клаузиус теңдеуін әртүрлі фазалық өзгерістерге қолдану

1) Булану процесіне қолдану:

$$\Delta H_{\text{булану}} = T \frac{dP}{dT} \Delta V = T \frac{dP}{dT} (V_{\text{бу}} - V_{\text{сұйык}}). \quad (9.8)$$

2) Сублимация процесіне қолдану:

$$\Delta H_{\text{суб}} = T \frac{dP}{dT} \Delta V = T \frac{dP}{dT} (V_{\text{бу}} - V_{\text{кат. зат}}). \quad (9.9)$$

3) Балқу процесіне қолдану:

$$\Delta H_{\text{балқу}} = T \frac{dP}{dT} \Delta V = T \frac{dP}{dT} (V_{\text{сұйык}} - V_{\text{кат. зат}}). \quad (9.10)$$

Мұндағы $V_{\text{бу}}$, $V_{\text{сұйык}}$ және $V_{\text{кат.зат}}$ – заттың, сәйкесінше бу, сұйық және қатты күйіндегі мольдік көлемі.

Булану процесіне Клапейрон-Клаузиус теңдеуін интегралдық түрінде қолдануға болады. Ол үшін (9.8) теңдеуді ықшамдау керек.

Әдетте, заттың бу күйіндегі мольдік көлемі сұйық күйіндегі мольдік көлемінен бірнеше есе артық болып келеді, яғни $V_{бу} \gg V_{сұйық}$. Олай болса булану процесіне есептеулер жүргізгенде сұйықтың көлемін ескермесек, айтарлықтай қате кетпейді. Сонда (9.8) теңдеу былайша қарапайым түрге айналады:

$$\Delta H_{булану} = T \frac{dP}{dT} (V_{бу} - V_{сұйық}) \approx T \frac{dP}{dT} V_{бу}. \quad (9.11)$$

Қысым мен температура айтарлықтай жоғары болмағанда түзілген буды идеал газ деп қарастыруға болады. Олай болса, соңғы теңдеудегі бу көлемін қысыммен алмастыра аламыз:

$$V_{бу} = RT / P.$$

Сонда, (9.11) теңдеуді басқаша былай жазуымызға болады:

$$\Delta H_{булану} = \frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT}.$$

Соңғы теңдеудің айнымалыларын бөліп жазып, сонан соң анықталған интегралын табайық:

$$\frac{dP}{P} = \Delta H_{булану} \frac{dT}{RT^2}. \quad (9.12)$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta H_{булану} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Мұндағы P_1 және P_2 – сәйкесінше, T_1 және T_2 температурадағы бу қысымы.

Көрсетілген температуралар интервалында заттың булану жылуы өзгермейді (тұрақты) деп санасақ, онда оны интеграл таңбасының сыртына шығарып жіберуге болады. Нәтижесінде интегралдау жеңілдей түседі:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{булану}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}.$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{булану}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (9.13)$$

Демек, T_1 және T_2 температуралардағы бу қысымдары (P_1 мен P_2) белгілі

болса, онда (9.13) теңдеуді пайдалана отырып, заттың булану жылуын анықтауға болады.

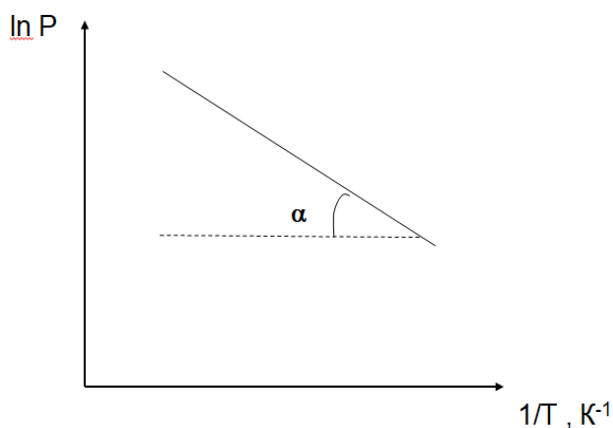
Егер (9.12) теңдеуден анықталмаған интеграл табатын болсақ, онда келесі теңдеу пайда болады:

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{булану}}}{R} \int \frac{dT}{T^2} + C.$$

Бұдан

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{булану}}}{R} \frac{1}{T} + C. \quad (9.14)$$

Демек, $\ln P$ мен $(1/T)$ арасында түзу сызықты байланыс бар (9.2-сурет).



9.2-сурет. $\ln P$ шамасының температураның кері мәніне тәуелділігі

Түзу сызықтың көлбеулігінен сұйықтың булану жылуын есептеуге болады:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{\text{булану}}}{R}.$$

Есептер.

9.1-есеп. Сынаптың балқу жылуы $11,8 \cdot 10^3$ Дж/кг, ал үштік нүктедегі (234,29 К) сұйық және қатты сынаптың тығыздықтары, сәйкесінше, 13690 және 14193 кг/м³. Сынаптың балқу температурасы 235,29 К болу үшін қажетті қысымды анықтаңыз.

Шешуі. Сынаптың балқу барысындағы көлем өзгерісін ΔV есептейік:

$$\Delta V = V_c - V_{\text{кат. зат}} = \frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_{\text{кат. зат}}} = \frac{1}{13690} - \frac{1}{14193} = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Енді dP/dT шамасын есептейік:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{балқу}}}{T \Delta V} = \frac{11800}{234,29 \cdot 2,59 \cdot 10^{-6}} = 19,45 \cdot 10^6 \text{ Па} / \text{К}.$$

Демек, соңғы мәліметке сәйкес, сынаптың балқу температурасын бір градусқа арттыру үшін қысымды $19,45 \cdot 10^6$ Па-ға өсіру керек. Олай болса, сынаптың балқу температурасын 235,29 К-ге дейін жоғарылату үшін қысымды қанша паскальға арттыру керектігін есептейік. Ол үшін соңғы теңдеуден анықталған интегралды табайық:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = 19,45 \cdot 10^6 \int_{T_1}^{T_2} dT; \quad \Delta P = P_2 - P_1 = 19,45 \cdot 10^6 \cdot (T_2 - T_1) =$$

$$= 19,45 \cdot 10^6 \cdot (235,29 - 234,29) = 19,45 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Анықтама кітабынан сынаптың үштік нүктедегі қысымы $0,2 \cdot 10^{-3}$ Па-ға тең екендігін білеміз. Олай болса, сынаптың балқу температурасы 235,29 К болуы үшін қысымның шамасы мынаған тең болуы тиіс:

$$P_2 = 0,2 \cdot 10^{-3} + 19,45 \cdot 10^6 = 19,45 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

9.2-есеп. Нормальды атмосфералық қысым жағдайында қатты фенолдың тығыздығы $\rho_{\text{қ.з}} = 1,072 \cdot 10^3$ кг/м³, ал сұйық фенолдың тығыздығы $\rho_{\text{с}} = 1,056 \cdot 10^3$ кг/м³, фенолдың балқу жылуы $\Delta H_{\text{балқу}} = 1045 \cdot 10^5$ Дж/кг, фенолдың қату температурасы 314,2 К. Фенол үшін dP/dT шамасын және $P = 5,065 \cdot 10^7$ Па қысым жағдайындағы фенолдың балқу температурасын анықтаңыз.

Шешуі. Балқу барысындағы көлем өзгерісін ΔV есептейік:

$$\Delta V = V_{\text{с}} - V_{\text{кат.зат}} = \frac{1}{\rho_{\text{с}}} - \frac{1}{\rho_{\text{кат.зат}}} = \frac{1}{1,056 \cdot 10^3} - \frac{1}{1,072 \cdot 10^3} = 0,015 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Енді dP/dT шамасын анықтайық:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{булаңу}}}{T \Delta V} = \frac{1,045 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 0,015 \cdot 10^{-3}} = 2,215 \cdot 10^7 \text{ Па} / \text{К}.$$

Кері мәнін есептейік:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{2,215 \cdot 10^7} = 4,525 \cdot 10^{-8} \text{ К} / \text{Па}.$$

Демек, соңғы мәліметке сәйкес, қысымды 1 Па-ға арттырғанда фенолдың балқу температурасы $4,525 \cdot 10^{-8}$ К-ге өсіп отырады. Олай болса, қысымды $5,065 \cdot 10^7$ Па-ға дейін өсіргенде фенолдың балқу температурасы мынадай шамаға артады:

$$\Delta T = \left(\frac{dT}{dP} \right) \cdot \Delta P = 4,525 \cdot 10^{-8} \cdot (5,065 \cdot 10^7 - 1,0133 \cdot 10^5) = 2,29 \text{ К}.$$

Олай болса, $5,065 \cdot 10^7$ Па қысымда фенолдың балқу температурасы мынаған тең болады:

$$T_{\text{балқу}} = 314,2 + 2,29 = 316,49 \text{ К}.$$

9.3-есеп. Хлорбензол нормальды атмосфералық қысым жағдайында 405,4 К температурада, ал $5,332 \cdot 10^4$ Па қысымда 382,2 К температурада қайнайды. 266,6 Па қысымдағы хлорбензолдың қайнау температурасын анықтаңыз. 1 моль хлорбензолдың нормальды қысымда қайнау температурасындағы булану жылуын, энтропияның, ішкі энергияның, Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгерістерін есептеңіз.

Шешуі. Клапейрон-Клаузиус (9.13) теңдеуін пайдаланып, хлорбензолдың булану жылуын анықтайық:

$$\ln \frac{5,332 \cdot 10^4}{1,013 \cdot 10^5} = \frac{\Delta H_{\text{булану}}}{8,314} \left(\frac{1}{405,4} - \frac{1}{382,2} \right); \quad \Delta H_{\text{булану}} = 35,8 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}.$$

Булану жылуын біле отырып, $P_3=266,6$ Па қысымдағы хлорбензолдың қайнау температурасын (T_3) анықтауға болады. Ол үшін тағы да (9.13) теңдеуін қолданамыз:

$$\ln \frac{266,6}{1,013 \cdot 10^5} = \frac{35,8 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{405,4} - \frac{1}{T_3} \right); \quad T_3 = 259,9 \text{ К}.$$

Енді нормальды қайнау процесінің энтропия өзгерісін есептейік. Термодинамиканың II заңына сәйкес фазалық түрлену процесінің энтропия өзгерісін (5.9) теңдеу арқылы есептейміз:

$$\Delta S_{\text{булану}} = \frac{\Delta H_{\text{булану}}}{T_{\text{кайнау}}} = \frac{35,8 \cdot 10^3}{405,4} = 88,31 \text{ Дж / моль}.$$

Энтропияның өзгерісін біле отырып, булану процесінің (изотермиялық процестің) Гиббс энергиясының өзгерісін есептей аламыз:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 35,8 \cdot 10^3 - 405,4 \cdot 88,31 = -0,874 \text{ Дж/моль.}$$

Ішкі энергияның өзгерісін (3.12) теңдеу арқылы есептейміз:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T = 35800 - 1,8,314 \cdot 405,4 = 32429,5 \text{ Дж/моль} = \\ = 32,4 \text{ кДж/моль.}$$

Гельмгольц энергиясының өзгерісін келесі теңдеу арқылы есептейміз:

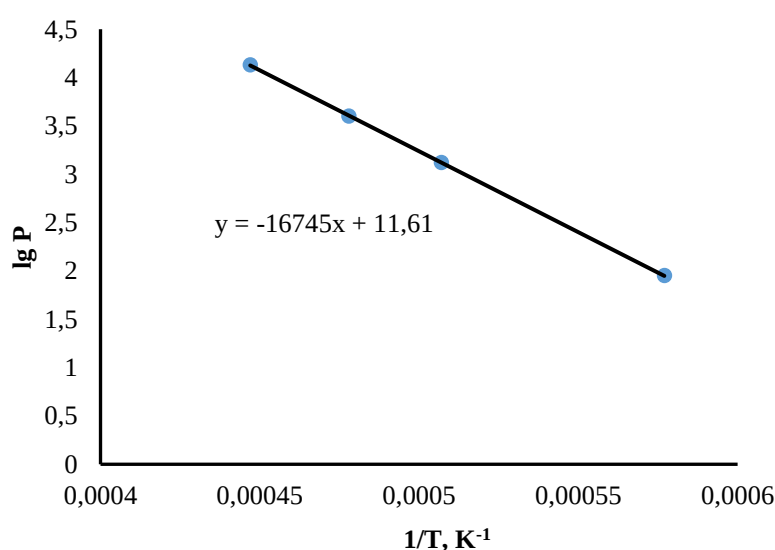
$$\Delta F = \Delta G - \Delta n R T = -0,874 - 1,8,314 \cdot 405,4 = -3371,36 \text{ Дж/моль} = \\ = -3,37 \text{ кДж/моль.}$$

9.4-есеп. Алюминий буы қысымының әртүрлі температурадағы мәндері төменде келтірілген:

T, K	1734	1974	2093	2237
P, Па	89,3	1333	3972	13410
1/T, K ⁻¹	5,77·10 ⁻⁴	5,07·10 ⁻⁴	4,78·10 ⁻⁴	4,47·10 ⁻⁴
lg P	1,95	3,12	3,60	4,13

Тәжірибелік мәндерді пайдаланып, сұйық алюминийдің қаныққан бу қысымының температураға тәуелдігін сипаттайтын $\lg P = A - B/T$ теңдеуінің A және B коэффициенттерін есептеңіз. Алынған теңдеу арқылы алюминийдің нормальды қысымдағы қайнау температурасын анықтаңыз, оны анықтама кітабынан алынған мәнімен ($T_{н.к.т} = 2600 \text{ K}$) салыстырыңыз.

Шешуі. Тәжірибелік мәндерден температураның кері шамасын ($1/T$) және $\lg P$ есептеп, оларды кестеге енгізейік. Excel бағдарламасын пайдаланып, $\lg P = f(1/T)$ графигін тұрғызайық (9.3-сурет).



9.3-сурет. Алюминий буының $\lg P = f(1/T)$ графигі

Графиктен алюминий буы қысымының температураға тәуелдігін өрнектейтін теңдеуді анықтай аламыз, ол былай жазылады:

$$\lg P = 11,61 - 16745 / T.$$

Графиктен нормальды қысымда ($1,01 \cdot 10^5$ Па) $T = 2535$ К. Тәжірибелік мән әдебиеттегі шамаға жуық.

Демек, $A=11,61$; $B=16745$. Енді теңдеудің дұрыстығын тексерейік, ол үшін нормальды қысымдағы алюминийдің қайнау температурасын есептейік:

$$\lg (1,0133 \cdot 10^5) = 11,61 - 16745 / T.$$

Бұдан $T = 2535,5$ К.

9.5-есеп. Сұйық хлордың үстіндегі қаныққан бу қысымының (Па) температураға тәуелдігі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$P = 3,58 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 \cdot T + 80,11 \cdot T^2. \quad (9.15)$$

$P=0,1013$ МПа қысым жағдайындағы хлордың булану жылуын есептеңіз.

Шешуі. Клапейрон-Клаузиус теңдеуін (9.12) түрінде пайдаланайық:

$$\frac{dP}{dT} = \Delta H_{булану} \frac{P}{RT^2}. \quad (9.16)$$

Бұл теңдеуде хлордың қайнау температурасы белгісіз. Оны табу үшін (9.15) теңдеуге нормальды қысымның мәнін қойып хлордың қайнау температурасын есептейміз:

$$0,1013 \cdot 10^6 = 3,58 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 \cdot T + 80,11 \cdot T^2.$$

Бұдан квадрат теңдеу шығады: $80,11 \cdot T^2 - 3,37 \cdot 10^4 \cdot T + 3,48 \cdot 10^6 = 0$. Квадрат теңдеудің екі шешімі бар: $T_1 = 182$ К және $T_2 = 238,6$ К.

Анықтама кітабынан нормальды қысымда хлордың қайнау температурасы $T_{кай} = 238,6$ К екендігін анықтауға болады. Олай болса, теңдеудің екінші шешімін қабылдаймыз.

Жоғарыдағы Клапейрон-Клаузиус теңдеуінде тағы бір белгісіз параметр бар, ол dP/dT туындысы. Оның мәнін анықтау үшін (9.15) теңдеуден қысымның температура бойынша туындысын табу керек:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= (3,58 \cdot 10^6 - 3,37 \cdot 10^4 \cdot T + 80,11 \cdot T^2)' = (3,58 \cdot 10^6)' - (3,37 \cdot 10^4 \cdot T)' + (80,11 \cdot T^2)' = \\ &= -3,37 \cdot 10^4 + 2 \cdot 80,11 \cdot T. \end{aligned}$$

Соңғы теңдеуге хлордың қайнау температурасын қойып, dP/dT мәнін есептейік:

$$\frac{dP}{dT} = -3,37 \cdot 10^4 + 2 \cdot 80,11 \cdot 238,6 = 4528 \text{ Па / К}.$$

Енді dP/dT мәнін (9.16) теңдеуге қойып, хлордың қайнау температурасындағы булану жылуын есептеуімізге болады:

$$\Delta H_{\text{булану}} = \frac{RT_{\text{кайнау}}^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{8,314 \cdot (238,6)^2}{0,1013 \cdot 10^6} \cdot 4528 = 21156,7 \text{ Дж / моль} = 21,16 \text{ кДж / моль}.$$

9.6-есеп. Сірке қышқылының қаныққан бу қысымының әртүрлі температурадағы мәндері төменде келтірілген:

T, К	363	383	403
P, мм. сын. бағ.	293	583	1040

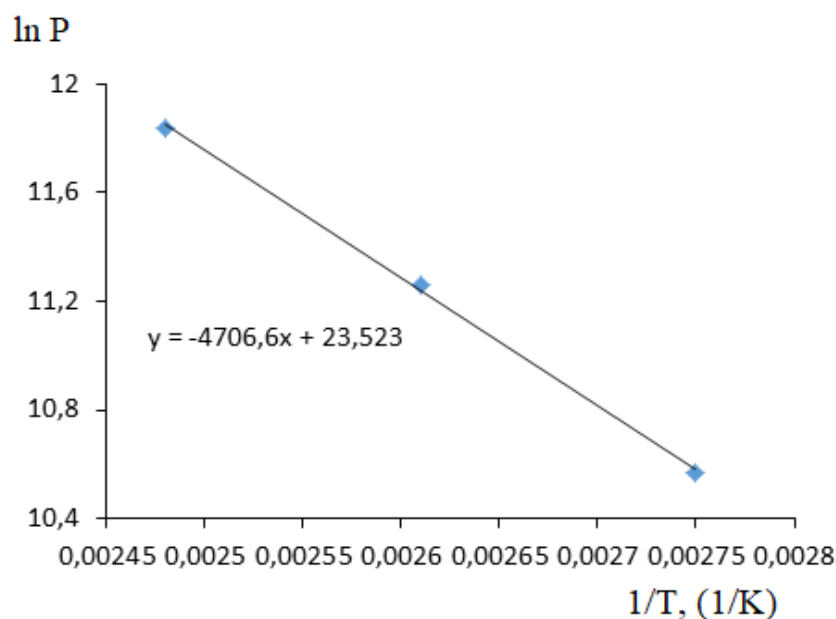
Осы мәліметтерді және калориметрлік әдіс арқылы анықталған сірке қышқылының меншікті булану жылуын ($\Delta H_{\text{булану}} = 406,83 \text{ Дж/г}$) пайдаланып, бу фазасындағы сірке қышқылының молекулалық массасын анықтаңыз.

Шешуі. Клапейрон-Клаузиус (9.14) теңдеуін пайдаланып, сірке қышқылының мольдік булану жылуын есептейік. Ол үшін қысымның мәндерін Па-ға ауыстырып, сонан соң $\ln P$ және $1/T$ мәндерін кестеге енгізейік (1 мм сын. бағ. = 133,322 Па).

T, К	363	383	403
P, мм сын. бағ.	293	583	1040
P, Па	$39,06 \cdot 10^3$	$77,73 \cdot 10^3$	$138,65 \cdot 10^3$
$1/T, \text{ К}^{-1}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$
$\ln(P, \text{ Па})$	10,57	11,26	11,84

Енді Excel бағдарламасы көмегімен $\ln P = f(1/T)$ графигін тұрғызып (9.4-сурет), одан (9.14) теңдеуге сәйкес, сірке қышқылының мольдік булану жылуын есептейік. Графиктен сірке қышқылының қаныққан бу қысымының температураға тәуелдігін өрнектейтін теңдеуді анықтай аламыз, ол былай жазылады:

$$\ln P = 23,523 - 4706,6 / T.$$



9.4-сурет. Сірке қышқылының қаныққан бу қысымының температураның кері шамасына тәуелділігі

Демек, $A = 23,523$ және $B = 4706,6$.

(9.14) теңдеуге байланысты түзу сызықтың көлбеулігі $\operatorname{tg} \alpha = B = 4706,6 = \Delta H_{\text{булану}} / R$. Бұдан $\Delta H_{\text{булану}} = 4706,6 \cdot 8,314 = 39130,7$ Дж/моль.

Заттың мольдік булану жылуы мен меншікті булану жылуы арасында мынадай байланыс бар:

$$\Delta H_{\text{мол,булану}} (\text{Дж} / \text{моль}) = \Delta H_{\text{мен,булану}} (\text{Дж} / \text{г}) \cdot M (\text{г} / \text{моль}).$$

Мұндағы M – заттың молекулалық массасы. Соңғы теңдеуден сірке қышқылының молекулалық массасын есептейік:

$$M = \frac{\Delta H_{\text{мол,булану}} (\text{Дж} / \text{моль})}{\Delta H_{\text{мен,булану}} (\text{Дж} / \text{г})} = \frac{39130,7}{406,83} = 96,18 \text{ г} / \text{моль}.$$

Анықтама кітабынан алынған сірке қышқылының теориялық (ассоциацияланбаған) молекулалық массасы 60,06 г/моль. Ал тәжірибелік мәні теориялық мәнінен біршама жоғары. Демек, алынған тәжірибелік мәлімет «сірке қышқылының молекулалары бу фазасында да ассоциаттар (димерлер) түрінде өмір сүреді» деп тұжырым жасауға негіз бола алады.

9.7-есеп. Сұйық бромның бу қысымының температураға байланысты өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\lg P (\text{мм.сын. баг}) = -\frac{2210}{T} - 4,08 \cdot \lg T + 19,82. \quad (9.17)$$

Бромның булану жылуының температураға тәуелдігін өрнектейтін теңдеуді қорытып шығарыңыз және қайнау температурасында (331,2 К) 1 моль бром буланғандағы жүйенің энтропиясының өзгерісін есептеңіз.

Шешуі. Булану процесі үшін жазылған Клапейрон-Клаузиус (9.12) теңдеуінен булану жылуын табайық:

$$\Delta H_{\text{булану}} = R \cdot T^2 \cdot \frac{dP}{P \cdot dT} = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT}. \quad (9.18)$$

Өйткені, $(dP/P) = (d \ln P)$ және $\ln P = 2,3 \cdot \lg P$.

Демек, булану жылуының температураға тәуелдігін өрнектейтін теңдеуді қорытып шығару үшін (9.17) теңдеудің екі жағын 2,3 коэффициентіне көбейтіп, сонан соң $\ln P$ -ның температура бойынша туындысын табуымыз керек:

$$\begin{aligned} 2,3 \cdot \lg P (\text{мм.сын. баг}) &= \ln P (\text{мм.сын. баг}) = -\frac{2,3 \cdot 2210}{T} - 2,3 \cdot 4,08 \cdot \lg T + 2,3 \cdot 19,82 = \\ &= -\frac{5083}{T} - 4,08 \cdot \ln T + 45,586. \\ \frac{d \ln P}{dT} &= \left(-\frac{5083}{T} \right)' - (4,08 \cdot \ln T)' + (45,586)' = \frac{5083}{T^2} - \frac{4,08}{T} + 0 = \frac{5083}{T^2} - \frac{4,08}{T}. \end{aligned}$$

Енді $(d \ln P/dT)$ мәнін (9.18) теңдеуге апарып қоялық:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{булану}} &= R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT} = R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{5083}{T^2} - \frac{4,08}{T} \right) = 5083 \cdot R - 4,08 \cdot R \cdot T = \\ &= 5083 \cdot 8,314 - 4,08 \cdot 8,314 \cdot T = 42260 + 33,92 \cdot T. \end{aligned}$$

Демек, бромның булану жылуының температураға тәуелдігін өрнектейтін теңдеу былай жазылады:

$$\Delta H_{\text{булану}} = 42260 + 33,92 \cdot T.$$

Бромның қайнау температурасындағы булану жылуын есептейік:

$$\Delta H_{\text{булану}} = 42260 + 33,92 \cdot 331,2 = 53494,3 \text{ Дж / моль}.$$

Енді бромның қайнау температурасындағы энтропияның өзгерісін есептейік. Таза заттың булану процесі изотермиялық процесс, олай болса фазалық түрлену процесіндегі энтропияның өзгерісі (5.9) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S_{\text{булану}} = \frac{\Delta H_{\text{булану}}}{T_{\text{кайнау}}} = \frac{53494,3}{331,2} = 161,52 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}.$$

9.8-есеп. Фреонның CCl_2F_2 қаныққан бу қысымының (Па) температураға байланысты өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\lg P = 34,5 - \frac{2406,1}{T} - 9,26 \cdot \lg T + 0,0037 \cdot T.$$

298 К температурада 1 моль фреон буланғандағы қаныққан бу қысымын, булану жылуын, энтропияның, Гиббс энергиясының және $\Delta S_{\text{ф.т.}}$ өзгерістерін анықтаңыз.

Шешуі. Соңғы теңдеудің екі жағын 2,3 коэффициентіне көбейтіп түрлендірейік:

$$\begin{aligned} 2,3 \cdot \lg P &= \ln P = 2,3 \cdot 34,5 - \frac{2,3 \cdot 2406,1}{T} - 2,3 \cdot 9,26 \cdot \lg T + 2,3 \cdot 0,0037 \cdot T; \\ \ln P &= 79,35 - \frac{5534,03}{T} - 9,26 \cdot \ln T + 0,00851 \cdot T. \end{aligned} \quad (9.19)$$

Соңғы теңдеуден 298 К температурадағы фреонның бу қысымын есептейік:

$$\ln P = 79,35 - \frac{5534,03}{298} - 9,26 \cdot \ln 298 + 0,00851 \cdot 298 = 10,56.$$

$$P = e^{10,56} = 3,86 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Енді (dP/dT) туындысын анықтайық:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P}{dT} &= (79,35)' - \left(\frac{5534,0}{T} \right)' - (9,26 \cdot \ln T)' + (0,00851 \cdot T)' = \\ &= 0 + \frac{5534,0}{T^2} - \frac{9,26}{T} + 0,00851. \end{aligned}$$

Демек,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{5534,0}{T^2} - \frac{9,26}{T} + 0,00851.$$

$(d \ln P / dT)$ мәнін (9.18) теңдеуге апарып қойып, сонан соң 298 К температурадағы булану жылуын есептейік:

$$\Delta H_{\text{булану}} = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT} = R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{5534,0}{T^2} - \frac{9,26}{T} + 0,00851 \right) =$$

$$= R (5534,0 - 9,26 \cdot T + 0,00851 \cdot T^2) = 8,314 \cdot [5534,0 - 9,26 \cdot 298 + 0,00851 \cdot (298)^2] =$$

$$= 29350,4 \text{ Дж / моль} = 29,35 \text{ кДж / моль}.$$

Булану процесі барысында жүйенің жылусыйымдылығының өзгерісін Кирхгоф заңын (4.2 теңдеуін) қолдана отырып, анықтай аламыз:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p.$$

Олай болса, соңғы теңдеуден тұрақты қысымдағы $(d\Delta H/dT)_p$ туындысын анықтап, сонан соң $\Delta C_{\text{ф.т.}}$ -н 298 К температурадағы шамасын есептейік:

$$\frac{d(\Delta H_{\text{булану}})}{dT} = \Delta C_{\text{ф.т.}} = R \cdot [5534,0 - 9,26 \cdot T + 0,00851 \cdot T^2]' =$$

$$= R \cdot [(5534,0)' - (9,26 \cdot T)' + (0,00851 \cdot T^2)'] = 8,314 \cdot (0 - 9,26 + 2 \cdot 0,00851 \cdot T) =$$

$$= 8,314 \cdot (-9,26 + 0,01702 \cdot 298) = -55,90 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Фреонның булануы барысында температура тұрақты болып қалады (изотермиялық процесс), олай болса булану процесі кезіндегі энтропияның өзгерісі (5.9) теңдеу арқылы анықталады:

$$\Delta S_{\text{булану}} = \frac{\Delta H_{\text{булану}}}{T_{\text{қайнау}}} = \frac{29350,4}{298} = 98,49 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Енді булану процесі барысындағы энтальпия мен энтропияның өзгерістерін біле отырып, (7.2) теңдеуді қолданып Гиббс энергиясының өзгерісін есептей аламыз:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 29350,4 - 298 \cdot 98,49 = 0,38 \approx 0 \text{ Дж / моль}.$$

9.9-есеп. Қатты және сұйық күміс үстіндегі қаныққан буының қысымына температураның әсерін сипаттайтын теңдеулер белгілі делік:

қатты күміс үшін

$$\lg P = 13,892 - \frac{1,402 \cdot 10^4}{T}, \quad (9.20)$$

сұйық күміс үшін

$$\lg P = 13,347 - \frac{1,334 \cdot 10^4}{T}. \quad (9.21)$$

Үштік нүктедегі күмістің балқу температурасын, қаныққан бу қысымын және балқу жылуын есептеңіз.

Шешуі. Үштік нүктеде қатты күміс пен сұйық күміс үстеріндегі қаныққан бу қысымдары өзара тең болуы тиіс. Олай болса, үштік нүктеде (9.20) және (9.21) теңдеулерінің оң жақтары өзара тең болуы тиіс:

$$13,892 - \frac{1,402 \cdot 10^4}{T} = 13,347 - \frac{1,334 \cdot 10^4}{T}.$$

Соңғы теңдеуден үштік нүктеге сәйкес келетін температураның мәнін анықтай аламыз:

$$13,892 - 13,347 = \frac{1,402 \cdot 10^4}{T} - \frac{1,334 \cdot 10^4}{T};$$

Бұдан, $T_{\text{ү.н.}} = 1247,7$ К. Олай болса, үштік нүктеге сәйкес келетін қысым мынаған тең болады:

$$\lg P = 13,892 - \frac{1,402 \cdot 10^4}{1247,7} = 2,66; \quad P = 10^{2,66} = 452,2 \text{ Па}.$$

Демек, үштік нүктедегі қысым $P = 452,2$ Па-ға тең.

Күмістің балқу жылуын есептеу үшін Клапейрон-Клаузиустың балқу процесіне арнап жазған (9.10) теңдеуін қолданамыз:

$$\Delta H_{\text{балқу}} = T \frac{dP}{dT} \Delta V = T \frac{dP}{dT} (V_{\text{сұйық}} - V_{\text{кат. зат}}).$$

Балқу процесі барысындағы көлемнің өзгерісін сұйық және қатты заттардың тығыздықтары арқылы есептеуге болады:

$$\Delta V = V_c - V_{\text{к. зат}} = \frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_{\text{к. зат}}}.$$

Анықтама кітабынан күмістің сұйық және қатты күйіндегі мольдік тығыздықтарын табайық:

$$\rho_{\text{с, Ag}} = 9320 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 = 86,45 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3;$$

$$\rho_{\text{к, Ag}} = 10500 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3 = 97,40 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

Көлемнің өсімшесін есептейік:

$$\Delta V = \frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_{\text{к. зат}}} = \frac{1}{86,45 \cdot 10^3} - \frac{1}{97,40 \cdot 10^3} = 1,30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

Енді қатты күміс үшін (dP/dT) туындысының мәні белгісіз, соны табуымыз керек. Ол үшін (9.20) теңдеудің екі жағын 2,3 коэффициентке көбейтіп, сонан соң температура бойынша туындысын табайық:

$$2,3 \cdot \lg P = \ln P = 2,3 \cdot 13,892 - \frac{2,3 \cdot 1,402 \cdot 10^4}{T} = 31,952 - \frac{3,225 \cdot 10^4}{T};$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = (31,952)' - \left(\frac{3,225 \cdot 10^4}{T} \right)' = 0 + \frac{3,225 \cdot 10^4}{T^2} = \frac{3,225 \cdot 10^4}{T^2}.$$

Енді ($d \ln P/dT$) туындысын пайдалану үшін Клапейрон-Клаузиус (9.10) теңдеуін аздап түрлендіріп жазайық:

$$\Delta H_{\text{балқу}} = T \frac{P \cdot dP}{P \cdot dT} \Delta V = T \cdot P \cdot \frac{d \ln P}{dT} (V_{\text{сұйық}} - V_{\text{кат. зат}}).$$

Ары қарай, ($d \ln P/dT$) туындысының және басқа параметрлердің мәндерін соңғы теңдеуге қойып, үштік нүктедегі күмістің балқу жылуын есептейік:

$$\Delta H_{\text{балқу}} = T \cdot P \cdot \frac{d \ln P}{dT} (V_{\text{сұйық}} - V_{\text{кат. зат}}) = T \cdot P \cdot \frac{3,225 \cdot 10^4}{T^2} (V_{\text{сұйық}} - V_{\text{кат. зат}}) =$$

$$= 452,2 \cdot \frac{3,225 \cdot 10^4}{1247,7} \cdot 1,30 \cdot 10^{-6} = 0,0152 \text{ Дж / моль}.$$

9.10-есеп. Төртхлорлы көміртектің мольдік булану жылуының температураға байланысты өзгерісі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\Delta H = 10960 - \frac{10,53}{T}. \quad (9.22)$$

1 атм қысым жағдайында CCl_4 348,2 К температурада қайнайды. 333,2 К температурадағы қаныққан бу қысымын анықтаңыз.

Шешуі. Клапейрон-Клаузиустың булану процесін сипаттайтын (9.12) теңдеуін жазып, анықталған интегралын табайық:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta H_{\text{булану}} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Есептің шарты бойынша булану жылуы тұрақты емес, температура өзгергенде ол да өзгеріп отырады. Сондықтан, соңғы теңдеуге (9.22) теңдеуден булану жылуының шамасын қойып, теңдеуді интегралдайық:

$$\begin{aligned}\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} &= \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left(10960 - \frac{10,53}{T}\right) \cdot \frac{dT}{T^2} = \frac{1}{R} \cdot \left[10960 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} - 10,53 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^3}\right] = \\ &= \frac{1}{R} \cdot \left[10960 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{10,53}{2} \cdot \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)\right].\end{aligned}$$

Мұндағы P_1 мен P_2 – сәйкесінше, T_1 және T_2 температурадағы қаныққан бу қысымы. Есептің шарты бойынша $T_1=348,2$ К; $P_1=1,0133 \cdot 10^5$ Па; $T_2=333,2$ К. P_2 мәнін есептейік:

$$\ln \frac{P_2}{1,0133 \cdot 10^5} = \frac{1}{8,314} \cdot \left[10960 \cdot \left(\frac{1}{348,2} - \frac{1}{333,2}\right) + \frac{10,53}{2} \cdot \left(\frac{1}{333,2^2} - \frac{1}{348,2^2}\right)\right].$$

$$\ln \frac{P_2}{1,0133 \cdot 10^5} = -0,1722; \quad P_2 = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,1722} = 8,53 \cdot 10^4 \text{ Па} =$$

$$= 639,8 \text{ мм. сын. баг.}$$

10. ХИМИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК

Химиялық потенциал. Гиббс және Гельмгольц энергиялары арқылы процестің өздігінен жүруін және жүйеде тепе-теңдік күйдің орнауын анықтауға болады. Бұл энергиялар заттың мөлшеріне байланысты. Мұндай тәуелдік химиялық потенциал (μ) арқылы анықталады.

Химиялық потенциал жүйе құрамындағы компоненттердің концентрацияларына және парциалдық қысымдарына байланысты. Химиялық потенциал интенсивтік параметр, ол процестің жүру бағытын анықтайды.

Процесс химиялық потенциалдың көп жағынан аз жағына қарай, яғни химиялық потенциалдың кему бағытында жүреді.

Ашық жүйелерде қоршаған ортамен зат алмасуы нәтижесінде k компоненттен тұратын жүйеде компоненттердің моль сандарының өзгеруіне байланысты Гиббс энергиясының өзгерісі (7.13) теңдеуге сәйкес, төмендегі өрнек арқылы анықталады:

$$dG \leq -S dT + V dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_{i-1},n_{i+1},\dots,n_k} dn_i + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_i,\dots,n_{k-1}} dn_k \quad (10.1)$$

Температура мен қысым тұрақты болғанда:

$$dG \leq \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\dots,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_{i-1},n_{i+1},\dots,n_k} dn_i + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_i,\dots,n_{k-1}} dn_k.$$

Гиббс энергиясының заттың бір моль мөлшеріне шағып есептелінген мәні сол заттың *химиялық потенциалына* тең болады:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_{i-1},n_{i+1},\dots,n_k}. \quad (10.2)$$

Олай болса, (10.1) теңдеуді химиялық потенциал арқылы жалпы түрде былай жазуға болады:

$$dG \leq -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (10.3)$$

(7.19) теңдеулерді ескере отырып, тек ұлғаю жұмысын атқаратын жүйелер үшін басқа сипаттамалық функцияларды да компоненттердің химиялық потенциалдары арқылы өрнектеп жазуға болады:

$$dF \leq -S dT - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (10.4)$$

$$dH \leq T dS + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (10.5)$$

$$dU \leq T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (10.6)$$

Олай болса, химиялық потенциалды Гиббс энергиясынан басқа сипаттамалық функциялар арқылы да өрнектеп жазуға болады:

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k}; \\ \mu &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k}; \\ \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_k}. \end{aligned} \quad (10.7)$$

Демек, *химиялық потенциал деп* жүйедегі басқа компоненттердің моль сандары және сәйкес параметрлері тұрақты болғанда сипаттамалық функцияның белгілі бір компоненттің моль саны бойынша дербес туындысына тең шаманы айтады.

Изобаралық-изотермиялық процестер үшін (10.3) теңдеуге сәйкес:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \leq 0. \quad (10.8)$$

Жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда теңдік белгісі қойылады:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0. \quad (10.9)$$

Тепе-теңдік константасы

Химиялық процестердегі тепе-теңдік күйді *химиялық тепе-теңдік* деп атайды. Тепе-теңдік күй орнаған соң жүйенің параметрлері уақыт өткен сайын өзгермейді. Химиялық тепе-теңдік күй сан жағынан *тепе-теңдік константасы* (K_T) арқылы өрнектеледі. K_T заттың табиғатына байланысты, концентрация мен қысымға байланысты емес. Берілген температурада ол тұрақты шама. Тепе-теңдік константасын заттардың парциалдық қысымдары (K_p) немесе концентрациялары (K_c) арқылы өрнектеп жазуға болады.

Қайтымды реакцияны қарастырайық:



Жүйеде химиялық тепе-теңдік орнағанда (10.9) теңдігі орындалуы тиіс, яғни

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D - a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B = 0. \quad (10.11)$$

Мұндағы μ_A , μ_B , μ_C және μ_D – сәйкесінше, А, В, С және D заттарының химиялық потенциалдары; a , b , c және d – реакция теңдеуінде, сәйкесінше А, В, С және D заттарының алдында тұрған стехиометриялық коэффициенттер.

Реакцияға қатысатын заттар мен өнімдер идеал газдар делік. Идеал газдар үшін парциалдық қысым (p_i) мен химиялық потенциал арасында мынадай байланыс бар:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln p_i. \quad (10.12)$$

Мұндағы μ_i^0 – i компонентінің стандарттық ($p_i = 1$ болған жағдайдағы) химиялық потенциалы. Стандарттық химиялық потенциал қысымға және концентрацияға байланысты емес, ол тек температураға тәуелді. Тұрақты температурада μ_i^0 тұрақты шама.

Реакцияға қатысқан әрбір заттың химиялық потенциалын жазайық:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + R \cdot T \cdot \ln p_A; \\ \mu_B &= \mu_B^0 + R \cdot T \cdot \ln p_B; \\ \mu_C &= \mu_C^0 + R \cdot T \cdot \ln p_C; \\ \mu_D &= \mu_D^0 + R \cdot T \cdot \ln p_D. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Заттардың химиялық потенциалдарының мәндерін (10.11) теңдеуге апарып қоялық:

$$\begin{aligned} c \cdot (\mu_C^0 + R \cdot T \cdot \ln p_C) + d \cdot (\mu_D^0 + R \cdot T \cdot \ln p_D) - a \cdot (\mu_A^0 + R \cdot T \cdot \ln p_A) - \\ - b \cdot (\mu_B^0 + R \cdot T \cdot \ln p_B) = 0. \end{aligned}$$

Жақшаларды ашып жазып, сонан соң стандарттық химиялық потенциалдарды теңдіктің сол жағына, ал парциалдық қысымдар мәндерін теңдіктің оң жағына шығарып ықшамдайық:

$$c \cdot \mu_C^0 + d \cdot \mu_D^0 - a \cdot \mu_A^0 - b \cdot \mu_B^0 = c \cdot R \cdot T \cdot \ln p_C + d \cdot R \cdot T \cdot \ln p_D - a \cdot R \cdot T \cdot \ln p_A - b \cdot R \cdot T \cdot \ln p_B =$$

$$= R \cdot T \cdot (\ln p_C^c + \ln p_D^d - \ln p_A^a - \ln p_B^b).$$

Тұрақты температурада $R \cdot T$ шамасы да тұрақты болады, сондықтан оны теңдеудің сол жағына шығарайық және парциал қысымдарының логарифмдік мәндерін біріктірейік:

$$\frac{c \cdot \mu_C^0 + d \cdot \mu_D^0 - a \cdot \mu_A^0 - b \cdot \mu_B^0}{R T} = \ln \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right).$$

Тұрақты температурада теңдіктің сол жағындағы өрнек – тұрақты шама, оны $\ln K_p$ деп белгілейік, сонда мынадай теңдеу пайда болады:

$$\frac{c \cdot \mu_C^0 + d \cdot \mu_D^0 - a \cdot \mu_A^0 - b \cdot \mu_B^0}{R T} = \ln K_p = \ln \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right).$$

Теңдіктің сол жағындағы шама тұрақты болса, онда оң жағындағы өрнек те тұрақты болуы тиіс. Онда, мынадай теңдік жазуға болады:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (10.14)$$

K_p -ны *тепе-теңдік константасы* деп атайды.

Егер заттардың мөлшерлерін тепе-теңдік концентрациялары арқылы өрнектеп жазатын болсақ, онда төмендегідей теңдеуді аламыз:

$$K_C = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}. \quad (10.15)$$

Демек, *жүйеде тепе-теңдік күй орнаған жағдайда (яғни $\Delta G=0$ немесе $\Delta F=0$ болғанда), берілген тұрақты температурада реакция өнімдерінің тепе-теңдік жағдайдағы парциалдық қысымдарының (концентрацияларының) көбейтіндісінің бастапқы заттардың парциалдық қысымдарының (концентрацияларының) көбейтіндісіне қатынасы тұрақты шама*. Бұл кезде реакция теңдеуіндегі заттардың алдында тұрған стехиометриялық коэффициенттер парциалдық қысымдардың (концентрациялардың) дәреже көрсеткіштері болып жазылады.

(10.14) және (10.15) теңдеулерді *әрекеттесуші массалар заңының теңдеулері* деп атайды.

K_p мен K_C арасындағы байланысты өрнектеу үшін (10.14) теңдеуге әр зат үшін $p_i = c_i \cdot R \cdot T$ мәнін қою керек. Сонда мынадай теңдік пайда болады:

$$K_p = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \cdot (RT)^{\Delta n} = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}. \quad (10.16)$$

Мұндағы Δn – реакция барысындағы газды заттардың моль сандарының өзгерісі:

$$\Delta n = \sum (n_{\text{онимдер}}) - \sum (n_{\text{баст. заттар}}).$$

Химиялық реакцияның изотерма теңдеулері

Берілген (10.10) реакциясы үшін *химиялық реакциялардың изотерма* теңдеулері Гиббс (немесе Гельмгольц) энергиясының өзгерісі, тепе-теңдік константасы және температура арасындағы байланысты өрнектейді.

Реакция тұрақты қысым ($P=\text{const}$) мен температура ($T=\text{const}$) жағдайында жүрсе, онда

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \left[\ln \frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} - \ln K_p \right]. \quad (10.17)$$

Реакция тұрақты көлем ($V=\text{const}$) мен температура ($T=\text{const}$) жағдайында жүрсе, онда

$$\Delta F = R \cdot T \cdot \left[\ln \frac{(c'_C)^c \cdot (c'_D)^d}{(c'_A)^a \cdot (c'_B)^b} - \ln K_C \right]. \quad (10.18)$$

Мұндағы p' – жүйеде әлі тепе-теңдік күй орнай қоймаған жағдайдағы газдың парциалдық қысымы; c' – жүйеде әлі тепе-теңдік күй орнай қоймаған жағдайдағы заттың концентрациясы.

(10.17) және (10.18) теңдеулерді *химиялық реакциялардың изотерма теңдеулері* деп атайды.

Химиялық реакциялардың изотерма теңдеулері берілген температура мен парциалдық қысымдар (концентрациялар) жағдайында реакциялар қай бағытта жүретіндігін анықтауға мүмкіндік береді.

Егер тұрақты қысым мен температура жағдайында

$$\frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} < \ln K_p \text{ болса, онда } \Delta G < 0.$$

Егер тұрақты көлем мен температура жағдайында

$$\frac{(c'_C)^c \cdot (c'_D)^d}{(c'_A)^a \cdot (c'_B)^b} < \ln K_C \text{ болса, онда } \Delta F < 0.$$

Бұл кезде реакция *тура*, яғни өнімдер түзілу бағытында өз еркімен жүреді. Егер тұрақты қысым мен температура жағдайында

$$\frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} > \ln K_P \text{ болса, онда } \Delta G > 0.$$

Егер тұрақты көлем мен температура жағдайында

$$\frac{(c'_C)^c \cdot (c'_D)^d}{(c'_A)^a \cdot (c'_B)^b} > \ln K_C \text{ болса, онда } \Delta F > 0.$$

Бұл кезде реакция кері, яғни өнімдер ыдырап *бастапқы заттар* түзілу бағытында өз еркімен жүреді.

Егер

$$\frac{(p'_C)^c \cdot (p'_D)^d}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} = \ln K_P \text{ болса, онда } \Delta G = 0.$$

$$\frac{(c'_C)^c \cdot (c'_D)^d}{(c'_A)^a \cdot (c'_B)^b} = \ln K_C \text{ болса, онда } \Delta F = 0.$$

Бұл жағдайларда жүйеде *тепе-теңдік күй орнады* деп есептелінеді. Бұл кездегі тепе-теңдік константасының мәні реакцияның қаншалықты терең жүргендігін, яғни *реакцияның шығымын* есептеп анықтауға мүмкіндік береді. Тепе-теңдік константасының мәні неғұрлым жоғары болған сайын, реакцияның шығымы соғұрлым жоғары болады.

Жалпы тепе-теңдік күй Ле-Шателье принципіне бағынады: *жүйеге сырттан әсер еткенде, тепе-теңдік күй сол әсерді азайту бағытына ығысады.*

Демек, тепе-теңдік күйдегі реакциялық ортаға өнімдерді қоссаңыз, тепе-теңдік күй сол бағытқа, яғни өнімдер ыдырап, бастапқы заттар түзілу бағытына қарай ығысады. Ал тепе-теңдік күйдегі реакциялық ортаға бастапқы заттарды қоссаңыз, тепе-теңдік күй оң бағытқа, яғни бастапқы заттар реакцияласып, өнімдер түзілу бағытына қарай ығысады.

Егер $p=\text{const}$; $T=\text{const}$ жағдайында жүйеде заттардың парциалдық қысымдары 1 атм-ға тең болса, яғни $p'_A = p'_B = p'_C = p'_D = 1$ атм, болса бұл кезде (10.17.) теңдеуге сәйкес

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P. \quad (10.19)$$

Егер $V=\text{const}$; $T=\text{const}$ жағдайында жүйеде заттардың концентрациялары 1-

ге тең болса, яғни $c'_A = c'_B = c'_C = c'_D = 1$, бұл кезде (10.18.) теңдеуге сәйкес

$$\Delta F^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C. \quad (10.20)$$

Сондағы ΔG^0 және ΔF^0 шамаларын, сәйкесінше *стандарттық жағдайдағы Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгерістері* деп атайды.

Демек, стандарттық жағдайда K_p немесе K_c мәндерін есептеп, реакцияның қай бағытта жүретіндігін анықтауға болады.

Химиялық реакциялардың изобара және изохора теңдеулері

Химиялық реакциялардың изобара және изохора теңдеулері тепе-теңдік константасы мен реакцияның өздігінен жүру бағытының температураға тәуелдігін өрнектейді.

Тұрақты қысым ($p=\text{const}$) жағдайында

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (10.21)$$

Тұрақты көлем ($V=\text{const}$) жағдайында

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{R \cdot T^2}. \quad (10.22)$$

Тепе-теңдік константаларына температураның әсерін сипаттайтын теңдеулер алу үшін соңғы теңдеулерді интегралдап шешу керек.

Тұрақты қысым жағдайында T_1 температурада $K_{p,1}$, ал T_2 температурада $K_{p,2}$ деп интеграл шектерін белгілейік. Енді (10.21) теңдеудің айнымалыларын бөліп жазып, анықталған интегралын табайық:

$$\int_{K_{p,1}}^{K_{p,2}} d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT.$$

Егер $(T_1 \div T_2)$ интервалында реакцияның жылу эффектісі (ΔH) өзгермейді (тұрақты) деп санасақ, онда оны интеграл таңбасының сыртына шығарып жіберуге болады. Бұл кезде соңғы теңдеудің шешімі төмендегідей болады:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}. \quad (10.23)$$

(10.21) теңдеудің анықталмаған интегралын табатын болсақ, онда мынадай теңдеу аламыз:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + B. \quad (10.24)$$

(10.23) және (10.24) теңдеулерді химиялық реакциялардың *изобара теңдеулері* деп атайды. Олар тұрақты қысым жағдайында тепе-теңдік константасының (K_p) мәніне температураның әсерін сипаттайды.

Тұрақты көлем жағдайында T_1 температурада $K_{c,1}$, ал T_2 температурада $K_{c,2}$ деп интеграл шектерін белгілейік. Енді (10.22) теңдеудің айнымалыларын бөліп жазып, анықталған интегралын табайық:

$$\int_{K_{c,1}}^{K_{c,2}} d \ln K_c = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{T^2} dT.$$

Егер ($T_1 \div T_2$) интервалында реакцияның жылу эффектісі (ΔU) өзгермейді (тұрақты) деп санасақ, онда оны интеграл таңбасының сыртына шығарып жіберуге болады. Бұл кезде соңғы теңдеудің шешімі төмендегідей болады:

$$\ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}. \quad (10.25)$$

(10.22) теңдеудің анықталмаған интегралын табатын болсақ, онда мынадай теңдеу аламыз:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{1}{T} + C. \quad (10.26)$$

(10.25) және (10.26) теңдеулерді химиялық реакциялардың *изохора теңдеулері* деп атайды. Олар тұрақты көлем жағдайында тепе-теңдік константасының (K_c) мәніне температураның әсерін сипаттайды.

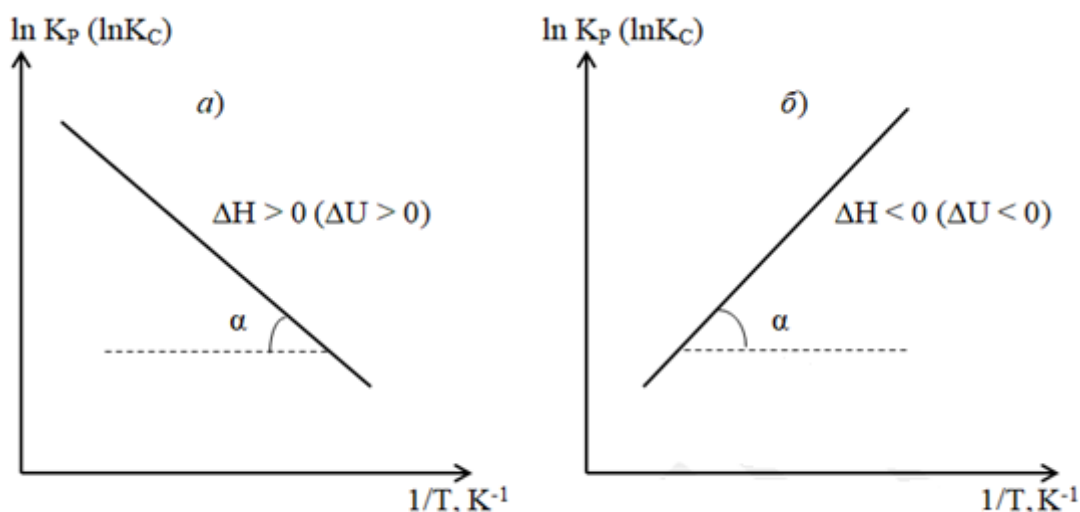
Изобара және изохора теңдеулеріне сәйкес тепе-теңдік константасына температураның әсері реакцияның жылу эффектісінің (ΔH пен (ΔU) таңбасы арқылы анықталады.

Реакция эндотермиялық ($\Delta H > 0$ және $\Delta U > 0$) болса, онда температура өскен сайын, тепе-теңдік константасының мәні арта түседі, яғни тепе-теңдік оңға қарай, өнімдер түзілу жағына қарай ығысады (10.1, а-сурет).

Реакция экзотермиялық ($\Delta H < 0$ және $\Delta U < 0$) болса, онда температура өскен сайын, тепе-теңдік константасының мәні кеми түседі, яғни тепе-теңдік солға қарай, бастапқы заттар түзілу жағына қарай ығысады (10.1, б-сурет).

Графиктен реакцияның жылу эффектісінің шамасын есептеуге болады:

$$\Delta H = -R \cdot \text{tg} \alpha.$$



10.1-сурет. Тепе-теңдік константасы логарифмінің температураның кері шамасына тәуелдіктері

Есептер.

10.1-есеп. 1 моль сірке қышқылы мен 1 моль этил спиртін араластырғанда төмендегі реакция жүреді:



Тепе-теңдік орнағанда реакциялық ортада 1/3 моль қышқыл, 1/3 моль спирт, 2/3 моль эфир және 2/3 моль су болды делік. Реакцияның тепе-теңдік константасын есептеңіз. Сонымен бірге, берілген температурада келесі жағдайларда жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда реакциялық ортадағы эфирдің моль санын есептеңіз: 1) 1 моль қышқыл мен 2 моль спирт араластырылды; 2) 1 моль қышқыл, 1 моль спирт және 1 моль су араластырылды; 3) 1 моль эфир және 3 моль су араластырылды; 4) 1 моль қышқыл, 1 моль спирт, 1 моль эфир және 1 моль су араластырылды.

Шешуі. (10.15) теңдеуге сәйкес берілген реакция үшін тепе-теңдік константасын жазайық:

$$K_c = \frac{c(CH_3COOC_2H_5) \cdot c(H_2O)}{c(CH_3COOH) \cdot c(C_2H_5OH)}. \quad (10.28)$$

Есептің шарты бойынша тепе-теңдік күй орнағаннан кейінгі заттардың концентрациялары төмендегідей болады:

$$c(CH_3COOH) = \frac{1}{3 \cdot V}; \quad c(C_2H_5OH) = \frac{1}{3 \cdot V}; \quad c(CH_3COOC_2H_5) = \frac{2}{3 \cdot V};$$

$$c(H_2O) = \frac{2}{3 \cdot V}. \text{ Мұндағы } V - \text{ реакциялық ортаның көлемі.}$$

Енді концентрациялардың мәндерін (10.28) теңдеуге қойып, тепе-теңдік константасын есептейік:

$$K_c = \frac{(2/3) \cdot V \cdot (2/3) \cdot V}{(1/3) \cdot V \cdot (1/3) \cdot V} = 4.$$

1) Айталық, реакция барысында қышқылдың α моль мөлшері реакцияласты делік, олай болса, реакцияның (10.27) теңдеуіне сәйкес, тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың концентрациялары төмендегідей болады:

$$c(CH_3COOH) = \frac{1-\alpha}{V}; \quad c(C_2H_5OH) = \frac{2-\alpha}{V};$$

$$c(CH_3COOC_2H_5) = \frac{\alpha}{V}; \quad c(H_2O) = \frac{\alpha}{V}.$$

Енді заттардың тепе-теңдік орнағаннан кейінгі концентрацияларын (10.28) теңдеуге қойып, α мәнін анықтайық:

$$K_c = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V} \cdot \frac{2-\alpha}{V}} = 4.$$

Соңғы теңдеуден квадрат теңдеу шығады: $0,75\alpha^2 - 3\alpha + 2 = 0$. Теңдеудің екі жауабы бар: $\alpha_1 = 0,845$ моль; $\alpha_2 = 3,155$ моль. Бұдан бірінші жауабын аламыз, өйткені есептің шартына сәйкес $3,155$ моль эфир түзілу мүмкін емес. Демек, жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортада $0,845$ моль эфир болады.

2) Айталық, реакция барысында қышқылдың α моль мөлшері реакцияласты делік, олай болса, реакцияның (10.27) теңдеуіне сәйкес, тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың концентрациялары төмендегідей болады:

$$c(CH_3COOH) = \frac{1-\alpha}{V}; \quad c(C_2H_5OH) = \frac{1-\alpha}{V};$$

$$c(CH_3COOC_2H_5) = \frac{\alpha}{V}; \quad c(H_2O) = \frac{1+\alpha}{V}.$$

Енді заттардың тепе-теңдік орнағаннан кейінгі концентрацияларын (10.28) теңдеуге қойып, α мәнін анықтайық:

$$K_C = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{1+\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V} \cdot \frac{1-\alpha}{V}} = 4.$$

Соңғы теңдеуден мынадай квадрат теңдеу шығады: $3\alpha^2 - 9\alpha + 4 = 0$. Теңдеудің екі жауабы бар: $\alpha_1 = 0,543$ моль; $\alpha_2 = 2,457$ моль. Бұдан бірінші жауабын аламыз, өйткені есептің шартына сәйкес 2,457 моль эфир түзілу мүмкін емес. Демек, жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортада 0,543 моль эфир болады.

3) Айталық, реакция барысында эфирдің α моль мөлшері сумен реакцияласты делік, олай болса, реакция (10.27) теңдеуіне сәйкес, тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың концентрациялары төмендегідей болады:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{\alpha}{V}; \quad c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{\alpha}{V};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = \frac{1-\alpha}{V}; \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3-\alpha}{V}.$$

Енді заттардың тепе-теңдік орнағаннан кейінгі концентрацияларын (10.28) теңдеуге қойып, α мәнін анықтайық:

$$K_C = \frac{\frac{1-\alpha}{V} \cdot \frac{3-\alpha}{V}}{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}} = 4.$$

Соңғы теңдеуден мынадай квадрат теңдеу шығады: $3\alpha^2 + 4\alpha - 3 = 0$. Теңдеудің екі жауабы бар: $\alpha_1 = -1,868$ моль; $\alpha_2 = 0,535$ моль. Бұдан екінші жауабын аламыз, өйткені заттың мөлшері минус таңбамен болуы мүмкін емес. Демек, жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортада $(1-0,535) = 0,465$ моль эфир болады.

4) Айталық, реакция барысында қышқылдың α моль мөлшері реакцияласты делік, олай болса, реакция (10.27) теңдеуіне сәйкес, тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың концентрациялары төмендегідей болады:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1-\alpha}{V}; \quad c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1-\alpha}{V};$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = \frac{1+\alpha}{V}; \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1+\alpha}{V}.$$

Енді заттардың тепе-теңдік орнағаннан кейінгі концентрацияларын (10.28) теңдеуге қойып, α мәнін анықтайық:

$$K_c = \frac{\frac{1+\alpha}{V} \cdot \frac{1+\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V} \cdot \frac{1-\alpha}{V}} = 4.$$

Соңғы теңдеуден квадрат теңдеу шығады: $3\alpha^2 - 10\alpha + 3 = 0$.

Теңдеудің екі жауабы бар: $\alpha_1 = 0,333$ моль; $\alpha_2 = 3,0$ моль. Бұдан бірінші жауабын аламыз, өйткені қышқылдың реакцияласқан мөлшері 3 моль болуы мүмкін емес, өйткені оның бастапқы мөлшері, бар-жоғы 1 моль. Демек, жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортада $(1+0,333)=1,333$ моль эфир болады.

10.2-есеп. 800 К температурада $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ реакциясының тепе-теңдік константасы 4,12-ге тең. 20 % CO және 80 % H_2O тұратын қоспа 800 К-ге дейін қыздырылды делік. Жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейінгі қоспаның құрамын және сутектің шығымын анықтаңыз. Бастапқыда 1 кг су буы алынды деп есептеңіз.

Шешуі. Егер су буының массасы 1 кг (80%) болса, онда есептің шартына сәйкес CO-ң массасы $(20/80) = 0,25$ кг болады.

Су мен көміртек оксидінің бастапқы моль сандарын есептейік:

$$n_0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}; \quad n_0(\text{CO}) = \frac{250}{28} = 8,93 \text{ моль};$$

$$n_0(\text{CO}_2) = 0 \text{ моль}; \quad n_0(\text{H}_2) = 0 \text{ моль}.$$

Айталық, судың α моль мөлшері реакцияға түсті делік. Онда тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың моль сандары төмендегідей болады:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n_0(\text{H}_2\text{O}) - \alpha = 55,56 - \alpha; \quad n(\text{CO}) = n_0(\text{CO}) - \alpha = 8,93 - \alpha;$$

$$n(\text{CO}_2) = n_0(\text{CO}_2) + \alpha = 0 + \alpha = \alpha; \quad n(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2) + \alpha = 0 + \alpha = \alpha.$$

Сонда заттардың жалпы моль саны мынаған тең болады:

$$n_{\text{жс}} = 55,56 - \alpha + 8,93 - \alpha + \alpha + \alpha = 46,63 \text{ моль}.$$

Енді заттардың ерітіндідегі мольдік үлестерін анықтайық:

$$N(H_2O) = \frac{55,56 - \alpha}{46,63}; \quad N(CO) = \frac{8,93 - \alpha}{46,63}; \quad N(CO_2) = \frac{\alpha}{46,63}; \quad N(H_2) = \frac{\alpha}{46,63}.$$

Газды заттардың парциалдық қысымдарын анықтайық. Дальтон заңына сәйкес, газдың парциалдық қысымы оның газдар қоспасындағы мольдік үлесін жалпы қысымға ($P_{ж}$) көбейткенге тең. Олай болса, берілген заттардың парциалдық қысымдары төмендегі мәндерге тең болады:

$$p(H_2O) = N(H_2O) \cdot P_{ж} = \frac{55,56 - \alpha}{46,63} \cdot P_{ж}; \quad p(CO) = N(CO) \cdot P_{ж} = \frac{8,93 - \alpha}{46,63} \cdot P_{ж};$$

$$p(CO_2) = N(CO_2) \cdot P_{ж} = \frac{\alpha}{46,63} \cdot P_{ж}; \quad p(H_2) = N(H_2) \cdot P_{ж} = \frac{\alpha}{46,63} \cdot P_{ж}.$$

Ары қарай, парциалдық қысымдар мәндерін (10.14) теңдеуге қойып, тепе-теңдік константасы теңдеуінен α мәнін анықтайық:

$$K_p = \frac{p(CO_2) \cdot p(H_2)}{p(CO) \cdot p(H_2O)} = \frac{\frac{\alpha}{46,63} \cdot \frac{\alpha}{46,63}}{\frac{(8,93 - \alpha)}{46,63} \cdot \frac{(55,56 - \alpha)}{46,63}} = \frac{\alpha^2}{(8,93 - \alpha) \cdot (55,56 - \alpha)} = 4,12.$$

Бұдан мынадай квадрат теңдеу аламыз: $0,757\alpha^2 - 64,49\alpha + 496,15 = 0$. Теңдеудің екі жауабы бар: $\alpha_1 = 8,552$ моль; $\alpha_2 = 76,639$ моль. Бұдан бірінші жауабын аламыз, өйткені судың реакцияласқан мөлшері 76,639 моль болуы мүмкін емес, өйткені оның бастапқы мөлшері, бар-жоғы 55,57 моль.

Демек, тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортада

$n(H_2O) = 55,57 - 8,552 = 47,008$ моль H_2O ; $n(CO) = 8,93 - 8,552 = 0,378$ моль CO ; $n(CO_2) = 8,552$ моль CO_2 және $n(H_2) = 8,552$ моль H_2 болады.

Енді газдардың тепе-теңдік күйдегі массаларын, сонан соң қоспадағы массалық үлестерін есептейік:

$$m(H_2O) = 47,008 \cdot 18 = 846,14 \text{ г}; \quad m(CO) = 0,378 \cdot 28 = 10,58 \text{ г};$$

$$m(CO_2) = 8,552 \cdot 44 = 376,29 \text{ г}; \quad m(H_2) = 8,552 \cdot 2 = 17,10 \text{ г}.$$

Қоспадағы заттардың жалпы массасы:

$$m_{ж} = 846,14 + 10,58 + 376,29 + 17,10 = 1250,11 \text{ г}.$$

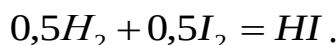
Заттардың массалық үлестері:

$$\omega(CO_2) = \frac{376,29}{1250,11} = 0,301 (30,1\%); \quad \omega(H_2) = \frac{17,10}{1250,11} = 0,014 (1,4\%);$$

$$\omega(CO) = \frac{10,58}{1250,11} = 0,0085 (0,85\%); \quad \omega(H_2O) = \frac{846,14}{1250,11} = 0,677 (67,7\%).$$

10.3-есеп. $H_2 + I_2 = 2HI$ реакциясының 717 К температурадағы тепе-теңдік константасы 46,7. 1 моль HI -ты 717 К-ге дейін қыздырғанда йодты сутектің ыдыраған мөлшерін анықтаңыз.

Шешуі. Реакция теңдеуінің екі жағын екіге бөліп, қайтадан жазайық:



Егер йодтысутектің ыдырау дәрежесін α деп белгілесек, онда жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың мөлшері мынаған тең болады:

$$n(HI) = (1 - \alpha) \text{ моль}; \quad n(H_2) = 0,5\alpha \text{ моль}; \quad n(I_2) = 0,5\alpha \text{ моль}.$$

Ал концентрациялары келесі теңдеулер арқылы анықталады:

$$c(HI) = \frac{1 - \alpha}{V}; \quad c(H_2) = \frac{0,5\alpha}{V}; \quad c(I_2) = \frac{0,5\alpha}{V}.$$

Енді берілген реакция үшін тепе-теңдік константасының (10.15) теңдеуін жазып, оған заттардың концентрацияларының мәндерін қоялық:

$$K_C = \frac{c(HI)^2}{c(H_2) \cdot c(I_2)} = \frac{\left(\frac{1 - \alpha}{V}\right)^2}{\frac{0,5\alpha}{V} \cdot \frac{0,5\alpha}{V}} = \frac{(1 - \alpha)^2}{0,25\alpha^2} = 46,7.$$

Бұдан квадрат теңдеу шығады: $10,675\alpha^2 + 2\alpha - 1 = 0$. Теңдеудің екі жауабы бар: $\alpha_1 = -0,413$; $\alpha_2 = 0,226$. Бұдан екінші жауабын аламыз, өйткені диссоциациялану дәрежесі минус таңбамен болуы мүмкін емес.

Демек, йодтысутектің диссоциациялану дәрежесі 0,226 (22,6 %).

10.4-есеп. $1,513 \cdot 10^{-3}$ моль I_2 молекуласын 1073 К температураға дейін қыздырғанда ол атомарлы йодқа диссоциацияланады. Бұл кезде оның буы $5,81 \cdot 10^4$ Па қысымда $249 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ көлемді алады. I_2 -ң диссоциациялану реакциясының тепе-теңдік константаларын (K_p және K_C) анықтаңыз.

Шешуі. Молекулалық йодтың диссоциациялану реакциясының теңдеуін жазайық: $I_2 = 2I$.

Алдымен 1073 К температурадағы газдарды идеал газдар деп қарастыра отырып, олардың жалпы моль сандарын есептейік:

$$n_{жс} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{5,81 \cdot 10^4 \cdot 249 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 1073} = 1,622 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Енді молекулалық йодтың ыдыраған мөлшерін есептейік, ол үшін тепе-теңдік орнағаннан кейінгі реакциялық қоспадағы заттардың моль сандарын анықтайық. Молекулалық йодтың диссоциацияланған мөлшерін α моль десек, онда реакция теңдеуіне сәйкес заттардың тепе-теңдік орнағаннан кейінгі моль сандары төмендегідей болады:

$$n(I_2) = 1,513 \cdot 10^{-3} - \alpha; \quad n(I) = 2\alpha.$$

Мұның бәрі газдардың жалпы моль сандарына тең болуы тиіс:

$$n_{жс} = n(I_2) + n(I) = 1,513 \cdot 10^{-3} - \alpha + 2\alpha = 1,662 \cdot 10^{-3}.$$

Бұдан $\alpha = 0,149 \cdot 10^{-3}$ моль. Демек, тепе-теңдік күй орнағаннан кейінгі заттардың реакциялық ортадағы моль сандары төмендегідей болады:

$$n(I_2) = 1,513 \cdot 10^{-3} - 0,149 \cdot 10^{-3} = 1,364 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(I) = 2 \cdot 0,149 \cdot 10^{-3} = 0,2980 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Заттардың жалпы моль сандары:

$$n_{жс} = n(I_2) + n(I) = 1,364 \cdot 10^{-3} + 0,2980 \cdot 10^{-3} = 1,662 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Заттардың мольдік үлестерін есептейік

$$N(I_2) = \frac{n(I_2)}{n_{жс}} = \frac{1,364 \cdot 10^{-3}}{1,662 \cdot 10^{-3}} = 0,821; \quad N(I) = \frac{n(I)}{n_{жс}} = \frac{0,2980 \cdot 10^{-3}}{1,662 \cdot 10^{-3}} = 0,179.$$

1073 К температурада молекулалық йод та, атомарлық йод та газ күйінде болады. Сондықтан олардың парциалдық қысымдарын есептеуге болады:

$$p(I_2) = N(I_2) \cdot P = 0,821 \cdot 5,81 \cdot 10^4 = 4,77 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p(I) = N(I) \cdot P = 0,179 \cdot 5,81 \cdot 10^4 = 1,04 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Заттардың парциалдық қысымдарын біле отырып, K_p тепе-теңдік константасын есептейік. (10.14) теңдеуге сәйкес:

$$K_p = \frac{p(I)^2}{p(I_2)} = \frac{(1,04 \cdot 10^4)^2}{4,77 \cdot 10^4} = 2267.$$

K_p мәнін біле отырып, K_c шамасын есептеу үшін (10.16) теңдеуді қолданамыз:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}.$$

Берілген реакция үшін $\Delta n = n(I) - n(I_2) = 2 - 1 = 1$ моль. Олай болса,

$$K_c = \frac{2267}{8,314 \cdot 1073} = 0,2541.$$

10.5-есеп. 328 К температурада $N_2O_4 = 2NO_2$ реакциясының тепе-теңдік константасы $K_p = 1,38 \cdot 10^5$ Па. Жүйеде тепе-теңдік күй орнағанда NO_2 -нің концентрациясы 0,2 моль/м³ болуы үшін көлемі 1 м³ ыдысқа қанша моль N_2O_4 орналастыру керек?

Шешуі. (10.14) теңдеуге сәйкес реакцияның тепе-теңдік константасының теңдеуін газдардың парциалдық қысымдары және мольдік үлестері арқылы өрнектеп жазайық:

$$K_p = 1,38 \cdot 10^5 \text{ Па} = \frac{p(NO_2)^2}{p(N_2O_4)} = \frac{[N(NO_2) \cdot P_{жс}]^2}{N(N_2O_4) \cdot P_{жс}} = \frac{\left[\frac{n(NO_2)}{n(NO_2) + n(N_2O_4)} \cdot P_{жс} \right]^2}{\frac{n(N_2O_4)}{n(NO_2) + n(N_2O_4)} \cdot P_{жс}}.$$

Мұндағы p – газдың парциалдық қысымы; $P_{жс}$ – газ қоспасының жалпы қысымы; N – газдың қоспадағы мольдік үлес; n – тепе-теңдік күйдегі газдың моль саны.

Есептің шартына сәйкес, тепе-теңдік күйде $n(NO_2) = 0,2$ моль/м³. Олай болса реакция теңдеуін ескерсек, тепе-теңдік күйдегі N_2O_4 -ң моль саны мынаған тең болады: $n(N_2O_4) = (x - 0,1)$ моль/м³. Мұндағы x – N_2O_4 -ң бастапқы моль саны. Олай болса, соңғы теңдеуді басқаша түрлендіріп жазуымызға болады:

$$K_p = \frac{\left[\frac{0,2}{0,2+x-0,1} \cdot P_{ж} \right]^2}{\frac{x-0,1}{0,2+x-0,1} \cdot P_{ж}} = \frac{0,04 \cdot P_{ж}}{(x+0,1) \cdot (x-0,1)} = \frac{0,04 \cdot P_{ж}}{x^2 - 0,1^2} = 1,38 \cdot 10^5.$$

Егер жалпы қысым нормальды атмосфералық қысымға ($1,0133 \cdot 10^5$ Па) тең болса, онда

$$\frac{0,04 \cdot 1,0133 \cdot 10^5}{(x^2 - 0,1^2)} = 1,38 \cdot 10^5; \quad \frac{0,04 \cdot 1,0133 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^5} = x^2 - 0,1^2; \quad x = 0,198 \text{ моль/м}^3.$$

Демек, 1 м^3 көлемге $0,198$ моль N_2O_4 орналастыру керек.

10.6-есеп. 525 K температурада $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ реакциясының тепе-теңдік константасы $K_p = 1,780$. $V = \text{const}$ жағдайында қысымның қандай мәнінде PCl_3 пен Cl_2 -ң эквимольдік қоспасын алғанда тепе-теңдік күй орнағаннан кейін PCl_5 -ң қысымы $5,00 \cdot 10^4$ Па-ға тең болады?

Шешуі. Тепе-теңдік константасының теңдеуін жазайық. (10.14) теңдеуге сәйкес берілген реакцияның тепе-теңдік константасы төмендегідей жазылады:

$$K_p = \frac{P(\text{Cl}_2) \cdot P(\text{PCl}_3)}{P(\text{PCl}_5)} = 1,780.$$

Мұндағы P – газдың парциалдық қысымы.

Дальтон заңына сәйкес, газдар қоспасындағы компоненттің парциалдық қысымы сол газдың мольдік үлесін (N) жалпы қысымға ($P_{ж}$) көбейткенге тең. Олай болса, берілген реакция үшін:

$$P(\text{Cl}_2) = N(\text{Cl}_2) \cdot P_{ж}; \quad P(\text{PCl}_5) = N(\text{PCl}_5) \cdot P_{ж}; \quad P(\text{PCl}_3) = N(\text{PCl}_3) \cdot P_{ж}.$$

Есептің шарты бойынша, PCl_3 пен Cl_2 -ң моль сандары бірдей, олай болса, олардың мольдік үлестері мен парциалдық қысымдары да өзара тең болуы тиіс:

$$P(\text{Cl}_2) = P(\text{PCl}_3).$$

Тепе-теңдік константасы теңдеуіне газдардың парциалдық қысымдарының мәндерін қоялық:

$$K_p = \frac{P(\text{Cl}_2) \cdot P(\text{PCl}_3)}{P(\text{PCl}_5)} = \frac{P(\text{Cl}_2)^2}{5,00 \cdot 10^4} = 1,780.$$

Бұдан хлордың парциалдық қысымын анықтасак: $P(\text{Cl}_2) = 2,983 \cdot 10^2$ Па. Сонда тепе-теңдік жағдайдағы газдар қоспасының жалпы қысымы мынаған тең болады:

$$P_{\text{ж}} = P(\text{Cl}_2) + P(\text{PCl}_5) + P(\text{PCl}_3) = 2,983 \cdot 10^2 + 2,983 \cdot 10^2 + 5,00 \cdot 10^4 = 505,97 \cdot 10^2 \text{ Па}.$$

10.7-есеп. $T=323$ К температурада $0,5 \text{ N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2$ реакциясында N_2O_4 -ң диссоциациялану дәрежесі $\alpha = 0,533$, ал жалпы қысым $5,49 \cdot 10^4$ Па. K_p және K_c тепе-теңдік константаларын есептеңіз.

Шешуі. (10.14) теңдеуге сәйкес берілген реакцияның тепе-теңдік константасы былай жазылады:

$$K_p = \frac{P(\text{NO}_2)}{[P(\text{N}_2\text{O}_4)]^{0,5}}.$$

Мұндағы P – газдың парциалдық қысымы.

Дальтон заңына сәйкес, газдар қоспасындағы компоненттің парциалдық қысымы сол газдың мольдік үлесін (N) жалпы қысымға ($P_{\text{ж}}$) көбейткенге тең. Олай болса, берілген реакция үшін:

$$P(\text{NO}_2) = N(\text{NO}_2) \cdot P_{\text{ж}}; \quad P(\text{N}_2\text{O}_4) = N(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot P_{\text{ж}}.$$

Егер бастапқыдағы N_2O_4 -ң мөлшерін 1 моль десек, онда реакция жүріп, тепе-теңдік орнағаннан кейінгі заттардың моль сандары төмендегідей болады:

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - \alpha) = 0,467 \text{ моль}; \quad n(\text{NO}_2) = 2\alpha = 1,066 \text{ моль}.$$

Газдардың жалпы моль саны:

$$n_{\text{ж}} = n(\text{N}_2\text{O}_4) + n(\text{NO}_2) = 0,467 + 1,066 = 1,533 \text{ моль}.$$

Енді компоненттердің мольдік үлестерін анықтайық:

$$N(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{n_{\text{ж}}} = \frac{0,467}{1,533} = 0,305; \quad N(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2)}{n_{\text{ж}}} = \frac{1,066}{1,533} = 0,695.$$

Енді газдардың парциалдық қысымдарының мәндерін K_p теңдеуіне апарып қоялық:

$$K_p = \frac{P(\text{NO}_2)}{[P(\text{N}_2\text{O}_4)]^{0,5}} = \frac{N(\text{NO}_2) \cdot P_{\text{ж}}}{[N(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot P_{\text{ж}}]^{0,5}} = \frac{0,695 \cdot 5,49 \cdot 10^4}{(0,305 \cdot 5,49 \cdot 10^4)^{0,5}} = 294,9.$$

K_p мәнін біле отырып, K_c шамасын есептеу үшін (10.16) теңдеуді қолданамыз:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}.$$

Реакция теңдеуіне сәйкес $\Delta n = n(\text{NO}_2) - n(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 - 0,5 = 0,5$ моль. Олай болса,

$$K_c = \frac{294,9}{(8,314 \cdot 323)^{0,5}} = 5,691.$$

10.8-есеп. 500 К температурада $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ реакциясының тепе-теңдік константасы $K_p = 3,374 \cdot 10^4$ Па. Дәл осы температурада тепе-теңдік күй орнағанда жалпы қысым $8,0106 \cdot 10^4$ Па-ға тең болған кездегі PCl_5 -ң диссоциациялану дәрежесін анықтаңыз. Жалпы қысымның қандай мәнінде PCl_5 -ң диссоциациялану дәрежесі 70 % болады?

Шешуі. (10.14) теңдеуге сәйкес берілген реакцияның тепе-теңдік константасы төмендегідей жазылады:

$$K_p = \frac{P(\text{Cl}_2) \cdot P(\text{PCl}_3)}{P(\text{PCl}_5)} = 3,374 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Мұндағы P – газдың парциалдық қысымы.

Дальтон заңына сәйкес, газдың қоспадағы парциалдық қысымы сол газдың мольдік үлесін (N) жалпы қысымға ($P_{\text{ж}}$) көбейткенге тең. Олай болса, берілген реакция үшін:

$$P(\text{Cl}_2) = N(\text{Cl}_2) \cdot P_{\text{ж}}; \quad P(\text{PCl}_5) = N(\text{PCl}_5) \cdot P_{\text{ж}}; \quad P(\text{PCl}_3) = N(\text{PCl}_3) \cdot P_{\text{ж}}.$$

Егер PCl_5 -ң бастапқы мөлшерін 1 моль, ал диссоциациялану дәрежесін α десек, онда реакция жүріп, тепе-теңдік орнағаннан кейінгі заттардың моль сандары төмендегідей болады:

$$n(\text{PCl}_5) = (1 - \alpha) \text{ моль}; \quad n(\text{PCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = \alpha \text{ моль}.$$

Ал газдардың жалпы моль саны:

$$n_{\text{ж}} = n(\text{PCl}_5) + n(\text{PCl}_3) + n(\text{Cl}_2) = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = (1 + \alpha) \text{ моль}.$$

Енді газдардың мольдік үлестерін есептейік:

$$N(\text{PCl}_5) = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n_{\text{ж}}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}; \quad N(\text{PCl}_3) = \frac{n(\text{PCl}_3)}{n_{\text{ж}}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}; \quad N(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)}{n_{\text{ж}}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

Газдардың парциалдық қысымдарын диссоциациялану дәрежесі арқылы өрнектеп жазайық:

$$P(\text{PCl}_5) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{\text{жс}}; \quad P(\text{PCl}_3) = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{\text{жс}}; \quad P(\text{Cl}_2) = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{\text{жс}}.$$

Соңғы теңдеудегі газдардың парциалдық қысымдарын тепе-теңдік константасының теңдеуіне апарып қоялық та, α мәнін есептейік:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{\text{жс}} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{\text{жс}}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P_{\text{жс}}} = \frac{\alpha^2 \cdot P_{\text{жс}}}{(1+\alpha) \cdot (1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot 8,0106 \cdot 10^4}{(1+\alpha) \cdot (1-\alpha)} = 3,374 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Бұдан $\alpha = 0,544$.

Енді жалпы қысымның қандай мәнінде PCl_5 -ң диссоциациялану дәрежесі 70 % болатындығын есептейік. Ол үшін соңғы теңдеуге $\alpha = 0,70$ мәнін қойып, $P_{\text{жс}}$ шамасын есептейік:

$$K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P_{\text{жс}}}{(1+\alpha) \cdot (1-\alpha)} = \frac{0,70^2 \cdot P_{\text{жс}}}{(1+0,70) \cdot (1-0,70)} = 3,374 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Бұдан $P_{\text{жс}} = 3,512 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

10.9-есеп. Газдар арасында $2\text{A} + \text{B} = 3\text{C} + 2\text{D}$ реакциясы жүреді делік. 25°C пен $1,00 \text{ бар}$ ($1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$) қысым жағдайында $1,00 \text{ моль A}$, $2,00 \text{ моль B}$ және $1,00 \text{ моль D}$ газдарын араластырғанда, тепе-теңдік күйдегі қоспада $0,90 \text{ моль C}$ газы болады. Әр газдың тепе-теңдік күйдегі мольдік үлесін, тепе-теңдік константаларын (K_c мен K_p) және ΔG_{298}^0 шамасын есептеңіз.

Шешуі. (10.4) теңдеуге сәйкес берілген реакцияның тепе-теңдік константасы төмендегідей жазылады:

$$K_p = \frac{P(\text{C})^3 \cdot P(\text{D})^2}{P(\text{A})^2 \cdot P(\text{B})}.$$

Мұндағы P – газдың парциалдық қысымы.

Егер реакция нәтижесінде $0,9 \text{ моль C}$ заты түзілген болса, онда тепе-теңдік күй орнағаннан кейін реакциялық ортадағы заттардың моль сандары төмендегідей болады:

$$n(\text{A}) = \left(1 - \frac{0,9}{1,5}\right) = 0,4 \text{ моль}; \quad n(\text{B}) = \left(2 - \frac{0,9}{3}\right) = 1,7 \text{ моль}; \quad n(\text{C}) = 0,9 \text{ моль};$$

$$n(D) = \left(1 + \frac{0,9}{1,5}\right) = 1,6 \text{ моль.}$$

Газдардың жалпы моль сандары мынаған тең болады:

$$n_{\text{жс}} = 0,4 + 1,7 + 0,9 + 1,6 = 4,6 \text{ моль.}$$

Компоненттердің қоспадағы мольдік үлестерін есептейік:

$$N(A) = \frac{n(A)}{n_{\text{жс}}} = \frac{0,4}{4,6} = 0,087; \quad N(B) = \frac{n(B)}{n_{\text{жс}}} = \frac{1,7}{4,6} = 0,370; \quad N(C) = \frac{n(C)}{n_{\text{жс}}} = \frac{0,9}{4,6} = 0,196;$$

$$N(D) = \frac{n(D)}{n_{\text{жс}}} = \frac{1,6}{4,6} = 0,348.$$

Енді газдардың парциалдық қысымдарын есептейік. Дальтон заңына сәйкес, газдың қоспадағы парциалдық қысымы сол газдың мольдік үлесін (N) жалпы қысымға ($P_{\text{жс}}$) көбейткенге тең. Олай болса, берілген реакция үшін:

$$P(A) = N(A) \cdot P_{\text{жс}} = 0,087 \cdot 1,0 \cdot 10^5 = 0,087 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P(B) = N(B) \cdot P_{\text{жс}} = 0,370 \cdot 1,0 \cdot 10^5 = 0,370 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P(C) = N(C) \cdot P_{\text{жс}} = 0,196 \cdot 1,0 \cdot 10^5 = 0,196 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P(D) = N(D) \cdot P_{\text{жс}} = 0,348 \cdot 1,0 \cdot 10^5 = 0,348 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Газдардың парциалдық қысымдарының мәндерін жоғарыдағы K_p теңдеуіне қойып, тепе-теңдік константасының мәнін есептейік:

$$K_p = \frac{(0,196 \cdot 10^5)^3 \cdot (0,348 \cdot 10^5)^2}{(0,087 \cdot 10^5)^2 \cdot (0,370 \cdot 10^5)} = 3,25 \cdot 10^9.$$

K_p мәнін біле отырып, K_c шамасын есептеу үшін (10.16) теңдеуді қолданамыз:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}.$$

Реакция теңдеуіне сәйкес $\Delta n = n(C) + n(D) - n(A) - n(B) = 3 + 2 - 2 - 1 = 2$ моль. Олай болса,

$$K_c = \frac{3,25 \cdot 10^9}{(8,314 \cdot 298)^2} = 529.$$

Стандарттық жағдайдағы Гиббс энергиясының өзгерісін (10.19) теңдеуі

арқылы есептей аламыз:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln (3,25 \cdot 10^9) = -54,26 \text{ кДж/моль}.$$

10.10-есеп. $N_2O_4(\text{газ}) = 2NO_2(\text{газ})$ реакциясы бойынша 298 К температура мен 1,00 атм жалпы қысым жағдайында N_2O_4 18,46 %-ға диссоциацияланады. Осы температурадағы K_p мен ΔG^0_{298} шамаларын есептеңіз.

Шешуі. (10.14) теңдеуге сәйкес берілген реакцияның тепе-теңдік константасы төмендегідей жазылады:

$$K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)}.$$

Мұндағы P – газдың парциалдық қысымы.

Дальтон заңына сәйкес, газдар қоспасындағы компоненттің парциалдық қысымы сол газдың мольдік үлесін (N) жалпы қысымға ($P_{\text{ж}}$) көбейткенге тең. Олай болса, берілген реакция үшін:

$$P(NO_2) = N(NO_2) \cdot P_{\text{ж}}; \quad P(N_2O_4) = N(N_2O_4) \cdot P_{\text{ж}}.$$

Егер бастапқыдағы N_2O_4 -ң мөлшерін 1 моль десек, онда реакция жүріп, тепе-теңдік орнағаннан кейінгі заттардың моль сандары төмендегідей болады:

$$n(N_2O_4) = (1 - \alpha) = 1 - 0,1846 = 0,8154 \text{ моль}; \quad n(NO_2) = 2\alpha = 0,3692 \text{ моль}.$$

Газдардың жалпы моль саны:

$$n_{\text{ж}} = n(N_2O_4) + n(NO_2) = 0,8146 + 0,3692 = 1,1838 \text{ моль}.$$

Енді компоненттердің мольдік үлестерін анықтайық:

$$N(N_2O_4) = \frac{n(N_2O_4)}{n_{\text{ж}}} = \frac{0,8154}{1,1838} = 0,6888; \quad N(NO_2) = \frac{n(NO_2)}{n_{\text{ж}}} = \frac{0,3692}{1,1838} = 0,3112.$$

Енді газдардың парциалдық қысымдарының мәндерін K_p теңдеуіне апарып қоялық:

$$K_p = \frac{[P(NO_2)]^2}{P(N_2O_4)} = \frac{[N(NO_2) \cdot P_{\text{ж}}]^2}{N(N_2O_4) \cdot P_{\text{ж}}} = \frac{(0,3112 \cdot 1,013 \cdot 10^5)^2}{0,6888 \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 1,42 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Стандарттық жағдайдағы Гиббс энергиясының өзгерісін (10.19) теңдеуі

арқылы есептейміз:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln (1,42 \cdot 10^4) = -23,69 \text{ кДж/моль}.$$

10.11-есеп. $2\text{H}=\text{H}_2$ реакциясының тепе-теңдік константасына температураның әсері төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\lg K_p(\text{Па}) = \frac{22570}{T} - 1,504 \cdot \lg T - 0,767. \quad (10.29)$$

800 К температурадағы реакцияның жылу эффектісін анықтаңыз және $\Delta H = f(T)$ теңдеуін қорытып шығарыңыз.

Шешуі. Химиялық реакцияның әртүрлі температурадағы жылу эффектісін есептеу үшін реакцияның изобара (10.21) теңдеуін пайдалану керек:

$$\Delta H = R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p.$$

Бұл теңдеуде $(\partial \ln K_p / \partial T)_p$ туындысы белгісіз, оны (10.29) теңдеуінен анықтауымызға болады. Туынды таппас бұрын, теңдеудің екі жағын 2,3 коэффициентіне көбейтіп, ондық логарифмді натурал логарифмге аударайық:

$$2,3 \cdot \lg K_p(\text{Па}) = \frac{2,3 \cdot 22570}{T} - 1,504 \cdot 2,3 \cdot \lg T - 2,3 \cdot 0,767;$$

$$\ln K_p = \frac{51911}{T} - 1,504 \cdot \ln T - 1,764.$$

Енді соңғы теңдеуден $(\partial \ln K_p / \partial T)_p$ туындысын табайық:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p}{dT} &= \left(\frac{51911}{T} - 1,504 \cdot \ln T - 1,764 \right)' = \left(\frac{51911}{T} \right)' - (1,504 \cdot \ln T)' - (1,764)' = \\ &= -\frac{51911}{T^2} - \frac{1,504}{T} - 0 = -\frac{51911}{T^2} - \frac{1,504}{T}. \end{aligned}$$

Туындының мәнін жоғарыдағы реакцияның изобара теңдеуіне апарық қойып, 800 К температурадағы реакцияның жылу эффектісін есептейік:

$$\begin{aligned}\Delta H &= R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = R \cdot T^2 \cdot \left(-\frac{51911}{T^2} - \frac{1,504}{T} \right) = R \cdot (-51911 - 1,504 \cdot T) = \\ &= 8,314 \cdot (-51911 - 1,504 \cdot 800) = -441,59 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Демек, $\Delta H = f(T)$ теңдеуі былай өрнектеледі:

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= R \cdot (-51911 - 1,504 \cdot T) = 8,314 \cdot (-51911 - 1,504 \cdot T) = \\ &= 431588,05 - 12,504 \cdot T \text{ (Дж/моль)} = 431,58 - 12,504 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (кДж/моль)}.\end{aligned}$$

11. ЕКІ КОМПОНЕНТТІ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ҚАТТЫ ДЕНЕ – СҰЙЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІГІ

Қатты ерітінділер

Қатты ерітінділер деп екі немесе одан да көп компоненттерден тұратын біртекті қатты жүйелерді айтады. Қатты ерітінділерді кез келген кристалдық қатты заттар түзе алады. Көп жағдайда қатты ерітінділер концентрацияның кішкентай интервалында, сирек жағдайда концентрацияның кең интервалында түзіледі. Мысал ретінде әшекейлік алтын бұйымдарды (Au-Cu құймаларын), табиғи қымбат тастарды, слюданы, дала шпаттарын, металдардың құймаларын, болатты, шойынды, жезді және т.б. келтіруге болады.

Алыну әдістеріне және компоненттердің әрекеттесу ерекшеліктеріне қарай қатты ерітінділер мынадай топтарға бөлінеді: 1) алмасқан; 2) енгізілген және 3) ығыстырылған қатты ерітінділер.

Алмастырылған қатты ерітінділер еріткіштің кристалл торларындағы молекулаларды, атомдарды және иондарды еріген заттың атомдарымен, молекулаларымен және иондарымен алмастыру нәтижесінде түзіледі. Алмастырылған қатты ерітінділерді атомдық радиустары бір-біріне жуық немесе бір-бірінен 15 %-ға өзгешелік бар элементтер түзеді. Мысалы, оларға Cu-Ni құймасын жатқызуға болады.

Енгізілген қатты ерітінділерді атомдық радиустарында қатты айырмашылық бар атомдар түзеді. Енгізілген қатты ерітінділер металлеместерді (бор, сутек, оттек, азот, көміртек) металдарға енгізу арқылы түзіледі. Оларға болат, шойын және т.б. жатады.

Ығыстырылған қатты ерітінділер кристалл торларынан атомдардың «түсіп қалуы» нәтижесінде түзіледі. Оларды кейде кристалл торларында дефект (ақау) бар қатты ерітінділер деп те атайды.

Құрамындағы компоненттердің өзара еруіне байланысты қатты ерітінділерді өзара шексіз еритін және шекті еритін қатты ерітінділер деп екіге бөледі.

Шексіз еритін қатты ерітінділерде компоненттер өзара сұйық және қатты күйлерінде шексіз (кез келген қатынаста) ериді.

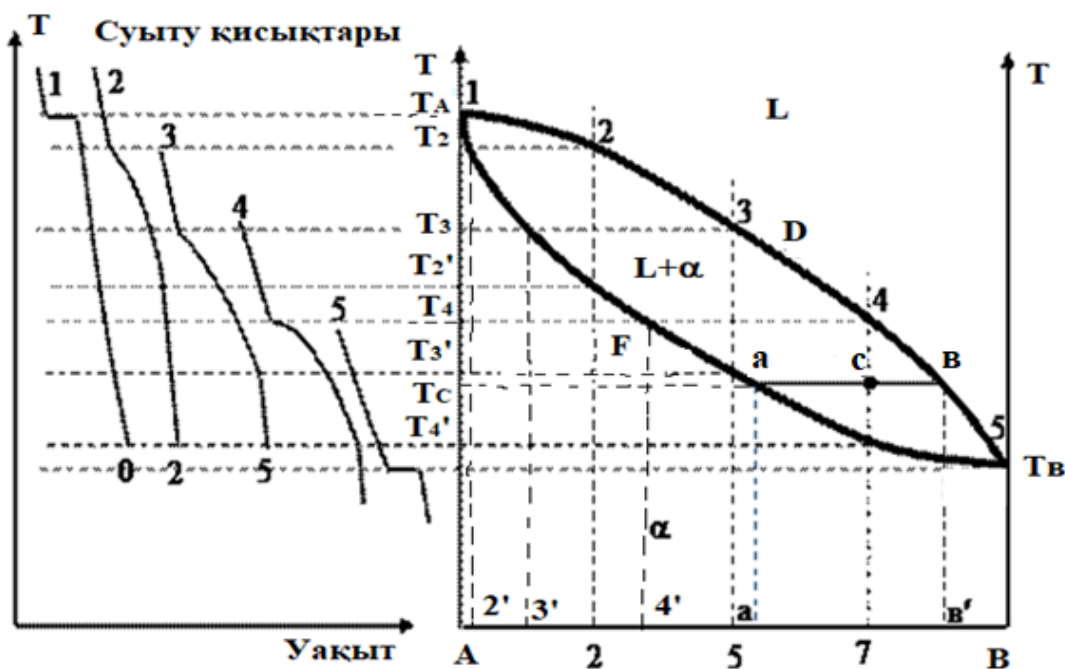
Шекті еритін қатты ерітінділерде компоненттер өзара сұйық күйінде шексіз ериді, ал қатты күйінде шекті ериді. Оларды *эвтектикасы бар (эвтектикалық қоспа түзетін) ерітінділер* деп те атайды.

Бірнеше фазалық күйде бола алатын көпкомпонентті жүйелердің қасиеттерін физика-химиялық талдау әдістері көмегімен зерттейді. Физика-химиялық талдау арқылы жүйенің тепе-теңдік күйдегі қасиеттеріне (жылулық, электрлік, механикалық және т.б.) қоспаның құрамының әсерін зерттейді. Сонан соң зерттеу нәтижелерін «жүйенің қасиеті – құрамы» күй диаграммалары түрінде көрсетеді. Бұл кезде, әдетте ордината өсіне жүйенің қасиетін, ал абсцисса өсіне қоспа құрамын салады. Күй диаграммаларын зерттеу арқылы жүйедегі компоненттердің өзара әрекеттесуі, химиялық құрамы, сонымен бірге жүйе

қандай фазалық күйлерде болатындығы туралы мәліметтер алуға болады. Енді екікомпонентті жүйелердің күй (балқу) диаграммаларын қарастырайық.

Сұйық және қатты күйінде өзара шексіз еритін екі компонентті жүйелер

Сұйық және қатты күйінде өзара шексіз еритін екі компонентті (А және В компоненттерінен тұратын) жүйелердің тұрақты қысымдағы күй (балқу) диаграммасы 11.1-суретте көрсетілген.



11.1-сурет. Сұйық және қатты күйінде өзара шексіз еритін екікомпонентті жүйелердің күй (балқу) диаграммасы және суыту қисықтары

Диаграмманы шартты түрде үш бөлікке (аймаққа) бөліп қарастыруға болады. $T_A D T_B$ қисығынан жоғары жатқан аймақта (L аймағы) жүйеде сұйық ерітінді түзіледі, $T_A F T_B$ қисығынан төмен жатқан аймақта (α аймағы) жүйеде біртекті қатты ерітінді түзіледі.

$T_A D T_B$ және $T_A F T_B$ қисықтарының арасында жатқан аймақта (L+ α аймағы) жүйеде екі фаза – сұйық және қатты фазалар бірізгілікте өзара тепе-теңдік күйде өмір сүреді.

Күй диаграммасына сәйкес екікомпонентті жүйенің әртүрлі фазалық күйіндегі еркіндік дәрежесін анықтайық. Сыртқы параметрлердің біреуі тұрақты ($P = \text{const}$) болғандықтан, өзгертін параметрлер саны $n = 1$. Сұйық (балқыма) (L аймағы) және қатты (α аймағы) фазаларда жүйенің еркіндік дәрежесі фазалар ережесіне, (9.3) теңдеуге сәйкес: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Яғни бұл аймақтарда фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бірізгілікте екі параметрді (температура мен құрамды) өзгертуге болады. Гетерогендік аймақта

(L+α аймақта): $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Демек, бұл аймақта фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бір ғана параметрді (температураны немесе құрамды) өзгертуге болады.

Күй (балқу) диаграммаларын *физика-химиялық анализ* көмегімен тұрғызады. Ол үшін суыту қисықтарын зерттейді. *Суыту қисықтары* деп жүйенің (сұйық немесе қатты фазаның) температурасының уақытқа байланысты өзгерісін көрсететін қисықтарды айтады. Енді сұйық және қатты күйлерінде өзара шексіз еритін екікомпонентті жүйенің суыту қисықтарын қарастырайық (11.1-сурет).

Таза А және В компоненттерінің балқу температуралары, сәйкесінше, T_A және T_B . 1-қисық – ол таза А компонентінің суыту қисығы. А компонентінің балқымасын суытқанда оның температурасы T_A мәніне дейін түзу сызықтың бойымен төмендейді. T_A температураға жеткенде А затының алғашқы кристалдары пайда болады да, уақыт өткен сайын кристалдардың массасы арта түседі.

Жалпы, таза заттар фазалық өзгерістерге ұшырағанда (қату, балқу, булану, конденсациялану) жүйенің температурасы тұрақты болып қалады. Сондықтан, суыту қисықтарында горизонталь түзу (жазықтық) пайда болады. Температураның тұрақты болып қалуы А заты толық кристалданып болғанша сақталады. Сұйық фаза толығымен кристалданғаннан кейін, ары қарай қатты фаза суыды, температура күрт төмен түседі. Дәл осындай құбылыс таза В компонентінің балқымасын суытқанда да (5-қисық) байқалады. В компонентінің балқымасы T_B температурада кристалданады.

Енді құрамы (2) нүкте арқылы анықталатын қоспаның (балқыманың) суыту қисығын (2-қисық) қарастырайық. Балқыма T_2 температураға жеткенде кристалдана бастайды. Пайда болған қатты ерітіндінің құрамын табу үшін балқу диаграммасындағы 2 нүкте арқылы абсцисса өсіне параллель түзу жүргізіп, оның $T_A T_B$ (солидус) қисығымен қиылысқан нүктесін табамыз да, одан абсцисса өсіне перпендикуляр түсіреміз. Сонда перпендикулярдың абсцисса өсін қиған (2') нүктесі алғаш түзілген қатты ерітіндінің (құйманың) құрамын көрсетеді. Көріп отырғандарыңыздай, алғашқы пайда болған қатты фазаның (ерітіндінің) құрамы бастапқы балқыманың құрамынан өзгеше. Құйманың құрамында балқу температурасы жоғары компоненттің үлесі бастапқы балқыманың құрамындағыдан жоғары болып келеді. Сондықтан екікомпонентті балқыма кристалданғанда оның температурасы таза заттардағыдай тұрақты болып қалмайды, тек суыту қисығында сынық пайда болады. Өйткені кристалдану процесі барысында балқыманың да, құйманың да құрамдары үнемі өзгеріп отырады.

Кристалдану барысында балқыманың құрамында оңай балқитын (қату температурасы төмен) компоненттің үлесі артып отырады, ал құйманың құрамында, керісінше, қиын балқитын (қату температурасы жоғары) компоненттің үлесі өсе түседі. Кристалдану процесі барысында балқыманың құрамы мен оның кристалдану температурасы $T_A D T_B$ қисығының (ликвидус) бойымен үнемі өзгеріп (төмендеп) отырады. Ал қатты ерітіндінің құрамы

кристалдану процесі барысында $T_{АFTВ}$ қисығының (солидус) бойымен өзгеріп отырады. Қатты ерітіндінің құрамы бастапқы балқыманың құрамына тең болғанда, яғни T_2' температурада балқыма толығымен қатады. Бұл кезде суыту қисығында екінші сынық пайда болады. Ары қарай қатты ерітінді суыйды, температура күрт төмен түседі.

Енді құрамы (3) нүкте арқылы анықталатын қоспаның (балқыманың) суыту қисығын (3-қисық) қарастырайық. Балқыма T_3 температураға жеткенде кристалдана бастайды. Пайда болған алғашқы қатты ерітіндінің құрамын табу үшін балқу диаграммасындағы (3) нүкте арқылы абсцисса өсіне параллель түзу жүргізіп, оның $T_{АFTВ}$ (солидус) қисығымен қиылысқан нүктесін табамыз да, одан абсцисса өсіне перпендикуляр түсіреміз. Сонда перпендикулярдың абсцисса өсін қиған (3') нүктесі түзілген алғашқы қатты ерітіндінің құрамын көрсетеді. Мұнда да, байқағанымыздай, алғашқы пайда болған қатты ерітіндінің құрамы бастапқы балқыманың құрамынан өзгеше.

Сондықтан балқыма кристалданғанда оның температурасы тұрақты болып қалмайды, суыту қисығында тек сынық пайда болады. Мұнда да кристалдану барысында балқыманың құрамы оңай балқитын компонентпен байи түседі, ал құйманың құрамында, керісінше, қиын балқитын (қату температурасы жоғары) компоненттің үлесі арта түседі. Кристалдану процесі барысында балқыманың құрамы мен кристалдану температурасы $T_{АDTВ}$ қисығының (ликвидус) бойымен үнемі өзгеріп (төмендеп) отырады. Ал қатты ерітіндінің құрамы $T_{АFTВ}$ қисығының (солидус) бойымен өзгеріп отырады.

Қатты ерітіндінің құрамы бастапқы балқыманың құрамына тең болғанда, яғни T_3' температурада балқыма толығымен қатады. Бұл кезде суыту қисығында екінші сынық пайда болады. Ары қарай қатты ерітінді суыйды, температура күрт төмен түседі.

(4) нүкте арқылы анықталатын балқыма да дәл осындай жолмен қатады. T_4 температурада алғашқы кристалдар пайда болады. Пайда болған алғашқы құйманың құрамы (4') нүктесі арқылы анықталады және T_4' температурада құйманың құрамы бастапқы балқыманың құрамымен теңеседі. Температура ары қарай сәл төмендегенде, балқыма толығымен қатады да, сонан соң құйма суыйды.

Екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммалары иін ережесіне бағынады. Мысалы, құрамы (7) нүкте арқылы анықталатын қоспаны T_C температураға дейін қыздырғанда (11.1-сурет), қатты ерітінді балқып, гетерогендік жүйе (балқыма мен құйма) түзіледі. Сондағы балқыманың құрамы ν' нүктесі, ал құйманың құрамы α' нүктесі арқылы анықталады. Сонда, иін ережесіне сәйкес, T_C температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын сұйық фазаның (балқыманың) массасының қатты фазаның (құйманың) массасына қатынасы ac кесіндісінің $св$ кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(\text{құйма})} = \frac{ac}{св};$$

$$m(\text{балқыма}) + m(\text{құйма}) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы $m(\text{балқыма})$ мен $m(\text{құйма})$ – сәйкесінше, балқыма мен құйманың массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

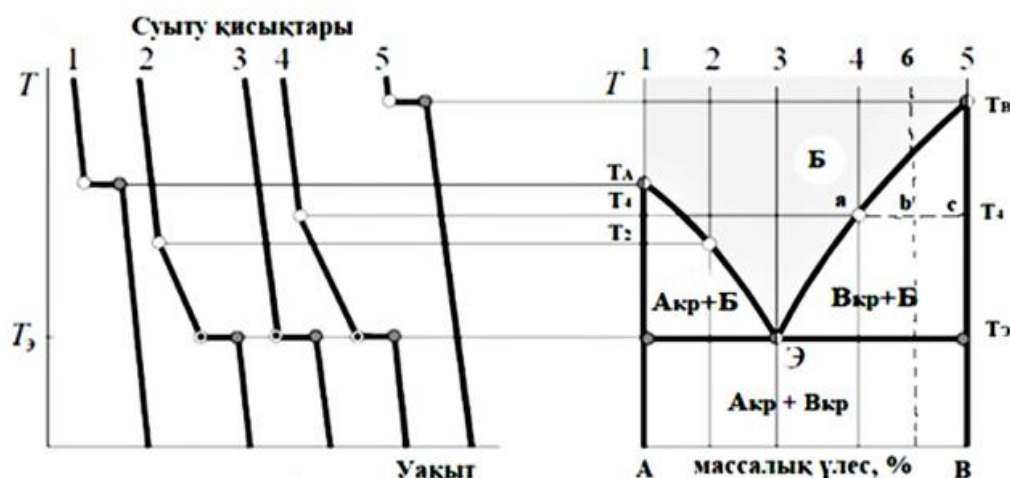
Сұйық күйінде өзара шексіз еритін, ал қатты күйінде ерімейтін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы

Сұйық күйінде өзара шексіз араласатын, ал қатты күйінде бір-біріне мүлдем ерімейтін екі компонентті (А және В компоненттерінен тұратын) жүйелердің тұрақты қысымдағы күй (балқу) диаграммасы 11.2-суретте көрсетілген.

Диаграмманы шартты түрде төрт бөлікке (аймаққа) бөліп қарастыруға болады. $T_AЭT_B$ қисығынан (*ликвидус қисығынан*) жоғары жатқан аймақта (Б аймағы) жүйеде біртекті сұйық ерітінді түзіледі. $T_AЭ$ қисығы мен $T_Э$ изотерма түзуімен шектелген аймақта ($A_{кр}+B$ аймағында) А компонентінің кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда $T_AЭ$ қисығы А компонентінің кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді. $T_BЭ$ қисығы мен $T_Э$ изотерма түзуімен шектелген аймақта ($B_{кр}+B$ аймағында) В компонентінің кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда $T_BЭ$ қисығы В компонентінің кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді.

Э нүктесінде бір мезгілде үш фаза – А және В компоненттерінің кристалдары және балқыма – өзара тепе-теңдік күйде болады. Балқыманың құрамы Э нүктесі арқылы анықталады. Э нүктесін *үштік нүкте (эвтектикалық нүкте)* деп атайды.

Эвтектикалық нүктеге сәйкес келетін температураны ($T_Э$) *эвтектикалық температура* деп атайды. Эвтектикалық температурадан төмен жатқан ($A_{кр}+B_{кр}$) аймақта екі қатты фаза – А және В компоненттерінің кристалдары болады.



11.2-сурет. Сұйық күйінде өзара шексіз еритін, ал қатты күйінде ерімейтін (эвтектикалық нүктесі бар) екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы мен суыту қисықтары

Күй диаграммасына сәйкес жүйенің әртүрлі фазалық күйіндегі еркіндік дәрежесін анықтайық. Сыртқы параметрлердің біреуі тұрақты ($P = \text{const}$) болғандықтан, өзгертін параметрлер саны $n = 1$. Сұйық (балқыма) (Б) аймағында жүйенің еркіндік дәрежесі фазалар ережесіне, (9.3) теңдеуге сәйкес: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Яғни бұл аймақта фаза санына және түріне нұқсан келтірмей бірізгілікте екі параметрді (температура мен құрамды) өзгертуге болады. Гетерогендік аймақта ($A_{\text{кр}} + B$ және $B_{\text{кр}} + B$ аймақтарында): $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Демек, бұл аймақтарда фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бір ғана параметрді (температураны немесе құрамды) өзгертуге болады. Температураны өзгертсек, қоспаның құрамы өздігінен өзгереді, немесе қоспаның құрамын өзгертсек температура өздігінен өзгеріске ұшырайды.

Үштік нүктеде (Э нүктесінде) жүйенің еркіндік дәрежесі нөлге тең: $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Демек, бұл нүктеде жүйенің фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей ешқандай параметрді өзгертуге болмайды. Температураны немесе қоспа құрамын өзгертетін болсақ, фазалар саны мен түрлері өзгеріп кетеді.

Енді жүйенің суыту қисықтарын қарастырайық (11.2-сурет). Таза А және В компоненттерінің балқу температуралары, сәйкесінше, T_A және T_B . 1-қисық – ол таза А компонентінің суыту қисығы. А компонентінің балқымасын суытқанда оның температурасы T_A мәніне дейін түзу сызықтың бойымен төмендейді. T_A температураға жеткенде А затының алғашқы кристалдары пайда болады да, уақыт өткен сайын қатты фазаның массасы арта түседі. Суыту қисығында абсцисса өсіне параллель түзу (плато) пайда болады. Температураның тұрақты болып қалуы А заты толық кристалданып болғанша сақталады. Сұйық фаза толығымен кристалданғаннан кейін, ары қарай А компонентінің кристалдары суыйды, температура күрт төмен түседі. Дәл осындай құбылыс таза В компонентінің балқымасын суытқанда да (5-қисық) байқалады. В компонентінің балқымасы T_B температурада кристалданады.

Енді құрамы (2) нүкте арқылы анықталатын қоспаның (балқыманың) суыту қисығын (2-қисық) қарастырайық. Балқыманы суытып, T_2 температураға жеткенде балқымадан А компоненті кристалл түрінде бөліне бастайды. Кристалдану барысында балқыманың құрамы өзгеріп отырады (балқыманың құрамындағы А компонентінің мөлшері азая түседі), олай болса балқыманың қату температурасы өзгеріп отырады – қату температурасы $T_{AЭ}$ (ликвидус) қисығының бойымен төмендейді. Суыту қисығында сынық пайда болады.

Температура эвтектикалық температураға (T_3) жеткенде үшінші фаза – В компонентінің кристалдары – пайда бола бастайды. T_3 температурада бірізгілікте үш фаза – А және В компоненттерінің кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде өмір сүреді. Бұл кезде суыту қисығында температураның тұрақты болуы байқалады. $T = \text{const}$ жағдайы балқыма толығымен кристалданғанша сақталады. Балқыма толық кристалданғаннан кейін, ары қарай А және В компоненттерінің кристалдары суыйды ($A_{\text{кр}} + B_{\text{кр}}$ аймақ), температура күрт төмен түседі.

Енді құрамы (3) нүкте арқылы анықталатын қоспаның (балқыманың) суыту қисығын (3-қисық) қарастырайық. T_3 температураға жеткенде балқыма өзінің құрамын өзгертпей кристалдана бастайды, балқымадан А және В кристалдары жеке-дара бөліне бастайды. Эвтектикалық температурада уақыт өткен сайын балқыманың массасы азаяды, ал А және В компоненттері кристалдарының массалары арта түседі. Бұл кезде суыту қисығында температура тұрақты болып қалады және $T = \text{const}$ жағдайы балқыма толық кристалданғанша байқалады. Балқыма толық кристалға айналған соң, ары қарай қатты фаза суыйды, температура күрт төмен түседі. Құрамы үштік (эвтектикалық) нүктеге сәйкес келетін қоспаларды *эвтектикалық қоспалар* деп атайды. Эвтектикалық қоспалар құрамын өзгертпей кристалданады (балқиды).

Енді құрамы (4) нүкте арқылы анықталатын қоспаның (балқыманың) суыту қисығын (4-қисық) қарастырайық. Балқыманы суытып, T_4 температураға жеткенде балқымадан В компоненті кристалл түрінде бөліне бастайды. Кристалдану барысында балқыманың құрамы өзгеріп отырады (балқыманың құрамындағы В компонентінің мөлшері азая түседі), олай болса балқыманың қату температурасы өзгеріп отырады – қату температурасы $T_{ВЭ}$ (ликвидус) қисығының бойымен төмендейді. Суыту қисығында сынық пайда болады.

Температура эвтектикалық температураға (T_3) жеткенде үшінші фаза – А компонентінің кристалдары – пайда бола бастайды. T_3 температурада біртегізде үш фаза – А және В компоненттерінің кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Бұл кезде суыту қисығында температураның тұрақты болуы байқалады. $T = \text{const}$ жағдайы балқыма толығымен кристалданғанша сақталады. Балқыма толық кристалданғаннан кейін, ары қарай А және В компоненттерінің кристалдары ($A_{кр} + B_{кр}$ аймақта) суыйды, температура күрт төмен түседі.

Қарастырып отырған екікомпонентті жүйелердің балку диаграммаларына да *иін ережесін* қолдануға болады. Мысалы, құрамы (6) нүкте арқылы анықталатын балқыманы T_4 температураға дейін суытқанда (11.2-сурет), балқымадан В кристалдары бөлінеді де, гетерогендік жүйе (балқыма мен В кристалдары) түзіледі. Сондағы балқыманың құрамы (а) нүктесі арқылы анықталады. Сонда, иін ережесіне сәйкес, T_4 температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын сұйық фазаның (балқыманың) массасының қатты фазаның (В кристалдарының) массасына қатынасы bc кесіндісінің ab кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(B_{кр})} = \frac{bc}{ab};$$

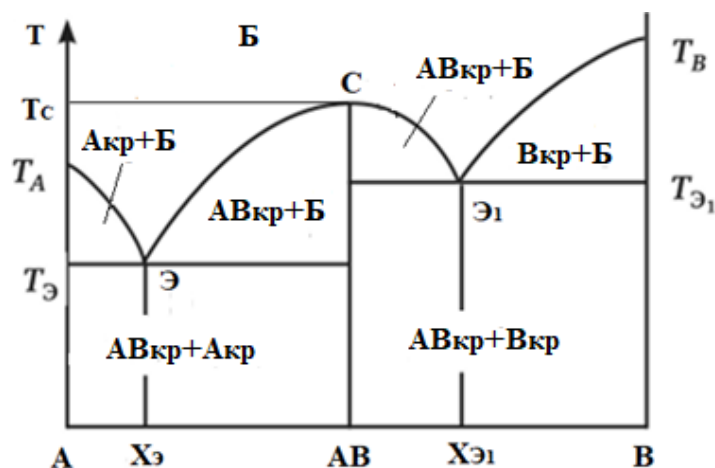
$$m(\text{балқыма}) + m(B_{кр}) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы m (балқыма) мен $m(B_{кр})$ – сәйкесінше, балқыма мен В кристалдарының массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

Тұрақты химиялық қосылыс түзетін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы

Өзара әрекеттесіп, тұрақты қатты A_nB_m (шартты түрде АВ деп белгілейміз) химиялық қосылысын түзетін және ыдырамай (конгруэнтті) балқитын екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы 11.3-суретте көрсетілген.

Диаграммада ЭСЭ₁ ликвидус қисығы максимум (С нүктесі) арқылы өтеді. С нүктесінде өзара тепе-теңдік күйде болатын сұйық және қатты фазалардың құрамдары *бірдей* болып келеді. Сондықтан бұл нүктеде тәуелсіз компоненттер саны *бірге* тең. Осы нүктеге сәйкес келетін T_C температурада балқымадан АВ химиялық қосылысының кристалдары түсе бастайды ($\Phi=2$).



11.3-сурет. Тұрақты химиялық қосылыс түзетін (эвтектикалық нүктелері бар) екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы

Олай болса, С нүктесінде жүйенің еркіндік дәрежесі: $C = 1 - 2 + 1 = 0$, яғни жүйе инвариантты, балқыма тұрақты температурада кристалданады. С нүктесінің екі жағында Э және Э₁ эвтектикалық нүктелер (құрамдар) орналасқан.

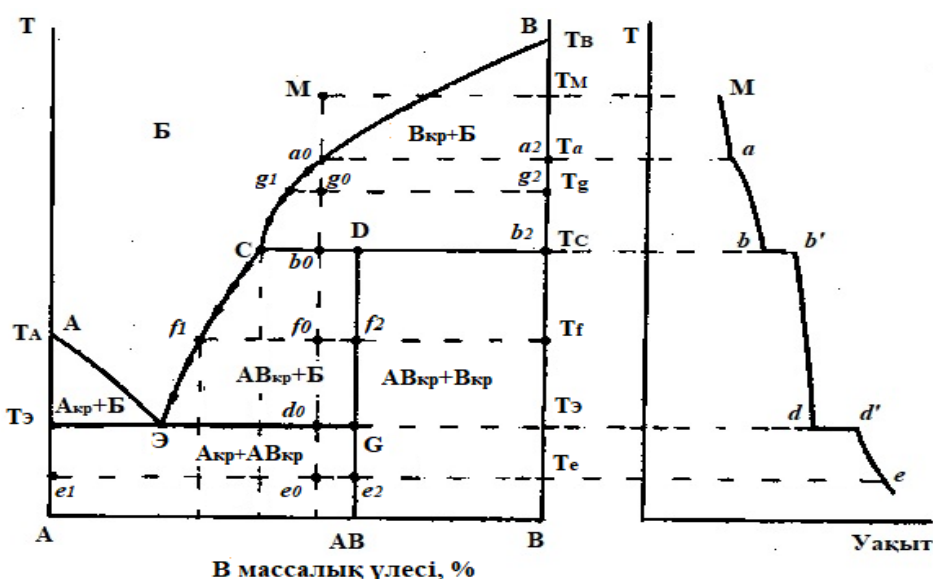
Диаграмманы шартты түрде жеті бөлікке (аймаққа) бөліп қарастыруға болады. T_A ЭСЭ₁ T_B қисығынан (ликвидус қисығынан) жоғары жатқан аймақта (Б аймағы) жүйеде біртекті сұйық ерітінді (балқыма) түзіледі. T_A Э қисығы және T_E изотерма түзуімен шектелген аймақта ($A_{кр}+B$ аймағында) А компонентінің кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда T_A Э қисығы А компонентінің кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді. ЭС қисығы мен T_E изотерма түзуімен шектелген аймақта ($AB_{кр}+B$ аймағында) АВ химиялық қосылысының кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда ЭС қисығы АВ химиялық қосылысының кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді. СЭ₁ және T_{E1} изотерма түзуімен шектелген аймақта да ($AB_{кр}+B$ аймағында) АВ химиялық қосылысының кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сондағы СЭ₁ қисығы АВ химиялық қосылысының кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын сипаттайды. Ал Э₁ T_B және T_{E1} изотерма түзуімен

шектелген аймақта ($B_{кр}+B$ аймағында) B компонентінің кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Бұл кездегі $\Delta_1 T_B$ қисығы B кристалдарымен тепе-теңдік күйде болатын балқыманың құрамын көрсетеді. T_Δ -ге сәйкес келетін изотерма түзуі астындағы аймақта ($AB_{кр} + A_{кр}$ аймағында) AB химиялық қосылысы мен A компонентінің кристалдары түзіледі. Ал T_{Δ_1} изотерма түзуі астындағы аймақта ($AB_{кр}+B_{кр}$ аймағында) AB химиялық қосылысы мен B компонентінің кристалдары түзіледі.

Диаграммада екі эвтектикалық (Δ және Δ_1) нүкте бар, олардың құрамдары, сәйкесінше, X_Δ және X_{Δ_1} нүктелері арқылы анықталады. Δ эвтектикалық нүктесінде үш фаза – A компоненті мен AB химиялық қосылысының кристалдары және балқыма – өзара тепе-теңдік күйде болады. Ал Δ_1 эвтектикалық нүктесінде B компоненті мен AB химиялық қосылысының кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады.

Тұрақсыз химиялық қосылыс түзетін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы

Өзара тұрақсыз химиялық қосылыс түзетін екі компонентті (A және B компоненттерінен тұратын) жүйелердің тұрақты қысымдағы күй (балқу) диаграммасы 11.4-суретте көрсетілген.



11.4-сурет. Тұрақсыз химиялық қосылыс түзетін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы және суыту қисығы

Диаграмманы шартты түрде алты бөлікке (аймаққа) бөліп қарастыруға болады. $A\Delta B$ қисығынан (ликвидус қисығынан) жоғары жатқан аймақта (B аймағы) жүйеде біртекті сұйық ерітінді (балқыма) түзіледі. $A\Delta$ қисығы мен T_Δ изотерма түзуімен шектелген аймақта ($A_{кр}+B$ аймағында) A компонентінің кристалдары балқымамен тепе-теңдік күйде болады. Сонда $A\Delta$ қисығы A компонентінің кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын

көрсетеді. ЭСДГЭ түйық сызығымен шектелген аймақта ($AB_{кр}+B$ аймағында) АВ химиялық қосылысының кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда ЭС қисығы АВ химиялық қосылысының кристалдарымен тепе-теңдік күйде болатын балқыманың құрамын көрсетеді.

Э нүктесінде бір мезгілде үш фаза – АВ химиялық қосылысы мен А компонентінің кристалдары және балқыма – өзара тепе-теңдік күйде болады. Балқыманың құрамы Э нүктесі арқылы анықталады. Э нүктесін *үштік нүкте* (*эвтектикалық нүкте*) деп атайды. Эвтектикалық температурадан ($T_Э$) төмен жатқан аймақта ($A_{кр}+AB_{кр}$ аймағында) екі қатты фаза – А компоненті мен АВ химиялық қосылысының кристалдары өмір сүреді. Химиялық қосылыстың құрамы абсцисса өсіндегі АВ мәніне тең.

СВТ_СС түйық сызығымен шектелген аймақта ($B_{кр}+B$ аймағы) В компонентінің кристалдары балқымамен тепе-теңдік күйде болады. Сонда В кристалдарымен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамы СВ қисығы бойымен өзгеріп отыраты. АВ-ДТ_СВ тіктөртбұрышпен шектелген аймақта ($AB_{кр}+B_{кр}$ аймағында) АВ химиялық қосылысы мен В компонентінің кристалдары өмір сүреді.

АВ химиялық қосылысы $T_С$ температурасынан төмен аймақта ғана тұрақты, температураны $T_С$ -дан сәл көтергенде химиялық қосылыс ыдырап кетеді де екі фаза: В компонентінің кристалдары және балқыма түзіледі. С нүктесінде бір мезгілде өзара тепе-теңдік күйде үш фаза өмір сүреді: АВ химиялық қосылысы мен В компонентінің кристалдары және балқыма. Балқыманың құрамы С нүктесімен анықталады, ал химиялық қосылыстың құрамы абсцисса өсіндегі АВ шамасына тең. С нүктесін – *перитектикалық (өтпелі) нүкте* деп атайды, ал оған сәйкес келетін температура ($T_С$) мен балқыманы, сәйкесінше, *перитектикалық температура* және *перитектикалық балқыма* деп атайды.

Перитектикалық нүктенің эвтектикалық (Э) нүктеден айырмашылығы бар. Эвтектикалық нүктеде балқымадан бірімезгілде екі қатты фаза түзілетін болса, перитектикалық нүктеде бір қатты фаза еріп, одан екінші қатты фаза түзіледі. Суыту қисығында $T_С$ температурасында горизонталь аймақ (плато) пайда болады.

Енді күй диаграммасына (11.4-сурет) сәйкес жүйенің әртүрлі фазалық күйіндегі еркіндік дәрежесін анықтайық. Сыртқы параметрлердің біреуі тұрақты ($P=const$) болғандықтан, өзгеретін параметрлер саны $n = 1$. Сұйық фазада (В аймағында) жүйенің еркіндік дәрежесі фазалар ережесіне, (9.3) теңдеуге сәйкес: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Яғни бұл аймақта фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бірімезгілде екі параметрді (температура мен құрамды) өзгертуге болады. Гетерогендік аймақтарда ($A_{кр}+B$, $B_{кр}+B$ және $AB_{кр}+B$ аймақтарында) фазалар саны $\Phi=2$, олай болса: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Демек, бұл аймақтарда фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бір ғана параметрді (температураны немесе құрамды) өзгертуге болады. Температураны өзгертсеңіз, қоспаның құрамы өздігінен өзгереді, немесе қоспаның құрамын өзгертсеңіз температура өздігінен өзгеріске ұшырайды.

Үштік (Э) және перитектикалық (С) нүктелерде фазалар саны $\Phi=3$, олай

болса, жүйенің еркіндік дәрежесі нөлге тең болады: $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Демек, бұл нүктелерде жүйенің фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей ешқандай параметрді өзгерте алмаймыз. Температураны немесе қоспа құрамын өзгертетін болсақ, фазалар саны мен түрлері өзгеріп кетеді.

Енді құрамы М нүктесі арқылы анықталатын (11.4-сурет) балқыманың суыту қисығын талдайық. Температура төмендеп T_a мәніне жеткенде балқымадан В компонентінің алғашқы кристалдары түсе бастайды. Кристалдану барысында балқыманың құрамы өзгеріп отырады, олай болса балқыманың қату температурасы да өзгереді (төмендейді). Сондықтан суыту қисығында сынық (a нүктесінде) пайда болады. Балқыманың құрамы a_0C қисығының бойымен өзгеріп отырады.

Температура T_C (перитектикалық температура) мәніне жеткенде, үшінші фаза – АВ химиялық қосылысының кристалдары түсе бастайды. Бұл температурада В кристалдары балқып, АВ химиялық қосылысының кристалдарына айналады. T_C мәнінде кристалдану процесі барысында температура тұрақты болып қалады, суыту қисығында горизонталь түзу (bb') пайда болады. T_C температурада В кристалдарының бәрі еріп (балқып) АВ химиялық қосылысы кристалдарына айналған соң, жүйе ары қарай суыйды да, нәтижесінде үшфазалы жүйе екіфазалы жүйеге айналады, яғни жүйе $AB_{кр}+B$ аймағына өтеді. Бұл аймақта АВ химиялық қосылысының кристалдары балқымамен тепе-теңдік күйде болады.

Температура төмендеген сайын химиялық қосылыс кристалдарының массасы арта түседі, балқыманың құрамы СЭ қисығының бойымен өзгеріп отырады. Температура эвтектикалық температураға (T_E) жеткенде, жүйеде үшінші фаза пайда болады – балқымадан А компоненті кристалдана бастайды. Бұл кезде температура тұрақты болып қалады. Суыту қисығында горизонталь түзу (dd') (плато) пайда болады. Эвтектикалық температурада бірізгі үш фаза: А компоненті мен АВ химиялық қосылысының кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда балқыманың құрамы эвтектикалық нүктенің (Э) мәніне сәйкес келеді.

Ары қарай, балқыма толығымен кристалданған соң, үшфазалы жүйе екіфазалы жүйеге айналады, жүйе $A_{кр}+AB_{кр}$ аймағына өтеді. Бұл аймақта А компоненті мен АВ химиялық қосылысының кристалдарынан тұратын екіфазалы қоспа түзіледі.

Қарастырып отырған екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммаларына да *иін ережесін* қолдануға болады. Мысалы, құрамы (М) нүктесі арқылы анықталатын балқыманы T_g температураға дейін суытқанда (11.4-сурет), балқымадан В кристалдары бөлінеді де, гетерогендік жүйе (балқыма мен В кристалдары) түзіледі. Сонда балқыманың құрамы (g_1) нүктесі арқылы анықталады.

Иін ережесіне сәйкес, T_g температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын сұйық фазаның (балқыманың) массасының қатты фазаның (В кристалдарының) массасына қатынасы g_0g_2 кесіндісінің g_1g_0 кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(B_{\text{кр}})} = \frac{g_0 g_2}{g_1 g_0};$$

$$m(\text{балқыма}) + m(B_{\text{кр}}) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы m (балқыма) мен $m(B_{\text{кр}})$ – сәйкесінше, балқыма мен B кристалдарының массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

Ал T_f температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын балқыма мен AB химиялық қосылысы кристалдарының массаларының бір-біріне қатынасы $f_0 f_2$ кесіндісінің $f_1 f_0$ кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(AB_{\text{кр}})} = \frac{f_0 f_2}{f_1 f_0};$$

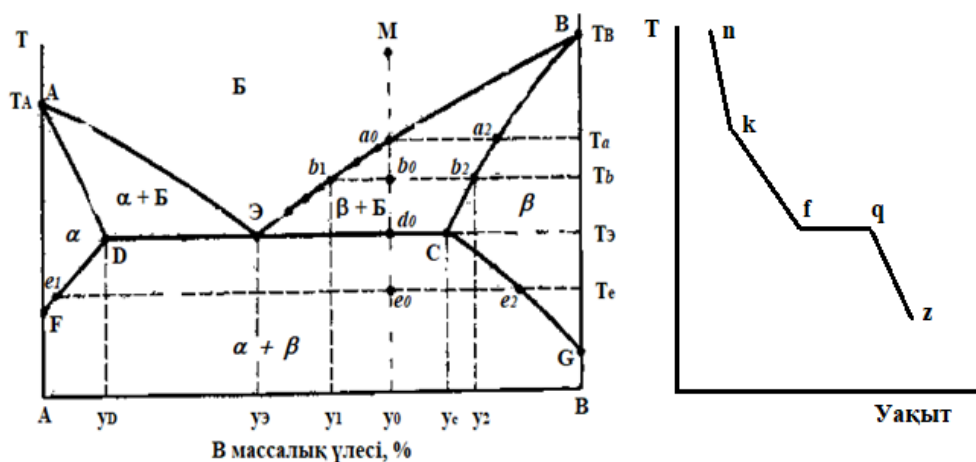
$$m(\text{балқыма}) + m(AB_{\text{кр}}) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы m (балқыма) мен $m(AB_{\text{кр}})$ – сәйкесінше, балқыма мен AB химиялық қосылысы кристалдарының массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

Қатты күйінде өзара шекті еритін екікомпонентті жүйелердің диаграммалары

Қатты күйінде өзара шекті еритін екікомпонентті жүйелердің күй диаграммаларын 1- және 2-типтік деп екі топқа бөліп қарастырады. Барлық температуралар интервалында тұрақты екі қатты ерітінді түзетін жүйелер 1-типтік күй диаграммасы арқылы сипатталады (11.5-сурет).

Диаграмманы шартты түрде алты бөлікке (аймаққа) бөліп қарастыруға болады. АЭВ қисығынан (ликвидус қисығынан) жоғары жатқан аймақта (Б аймағы) жүйе біртекті сұйық ерітінді (балқыма) күйінде болады. АЭДА тұйық қисығымен шектелген жазықтықта ($\alpha + B$ аймағында) α қатты ерітіндісі мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады.



11.5-сурет. Қатты күйінде өзара шекті еритін екікомпонентті жүйенің (1-типтік) күй диаграммасы мен суыту қисығы

Сондағы АЭ қисығы α қатты ерітіндісімен тепе-теңдік күйдегі балқы-маның құрамын көрсетеді, ал α қатты ерітіндісінің құрамы АД қисығы бойымен өзгеріп отырады. ЭВСЭ тұйық сызығымен шектелген жазықтықта (β +Б аймағында) β қатты ерітіндісі балқымамен тепе-теңдік күйде болады. Бұл кезде ЭВ қисығы β қатты ерітіндісімен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді, ал СВ қисығы β қатты ерітіндісінің құрамын сипаттайды. АДФА тұйық сызықтың ішінде (α аймағында) α қатты ерітіндісі, ал ВСGB тұйық сызығының ішінде β қатты ерітіндісі түзіледі. DCGBAFD тұйық сызығымен шектелген аймақта (α + β аймағында) α және β қатты ерітінділері жеке дара өмір сүреді.

Э нүктесін эвтектикалық нүкте деп атайды, онда үш фаза – балқыма, α және β қатты ерітінділері – бірізгіде өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда, Э нүктесіне балқыманың құрамы (y_e) сәйкес келеді. D нүктесінен абсциссаға түсірілген перпендикуляр α қатты ерітіндісінің құрамын (y_D) көрсетеді, ал C нүктесінен абсциссаға түсірілген перпендикуляр β қатты ерітіндісінің құрамын (y_e) өрнектейді.

Енді күй диаграммасына (11.5-сурет) сәйкес жүйенің әртүрлі фазалық күйіндегі еркіндік дәрежесін анықтайық. Сыртқы параметрлердің біреуі тұрақты ($P=\text{const}$) болғандықтан, өзгертін параметрлер саны $n = 1$. Сұйық фаза (Б аймағында) жүйенің еркіндік дәрежесі фазалар ережесіне, (9.3) теңдеуге сәйкес: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Яғни бұл аймақта фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бірізгіде екі параметрді (температура мен құрамды) өзгертуге болады. Гетерогендік аймақтарда (α +Б және β +Б аймақтарында) фазалар саны $\Phi=2$, олай болса: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Демек, бұл аймақтарда фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бір ғана параметрді (температураны немесе құрамды) өзгертуге болады. Температураны өзгертсеңіз, қоспаның құрамы өздігінен өзгереді, немесе қоспаның құрамын өзгертсеңіз температура өздігінен өзгеріске ұшырайды.

Үштік (Э) нүктеде фазалар саны $\Phi = 3$, олай болса, жүйенің еркіндік дәрежесі нөлге тең болады: $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Демек, бұл нүктеде жүйенің фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей ешқандай параметрді өзгерте алмаймыз. Температураны немесе қоспа құрамын өзгертетін болсақ, фазалар саны мен түрлері өзгеріп кетеді.

Енді құрамы М нүктесі арқылы анықталатын (11.5-сурет) балқыманың суыту қисығын талдайық. Температура төмендеп T_a мәніне жеткенде балқымадан β қатты ерітіндісінің алғашқы кристалдары түсе бастайды. Пайда болған қатты ерітіндінің алғашқы құрамы a_2 нүктесі арқылы анықталады. Кристалдану барысында балқыманың да, қатты ерітіндінің де құрамдары өзгеріп отырады, олай болса балқыманың қату температурасы да өзгереді (төмендейді). Балқыманың құрамы a_0 Э қисығының бойымен, ал β қатты ерітіндісінің құрамы a_2 С қисығының бойымен өзгеріп отырады.

Температура эвтектикалық мәніне (T_E) жеткенде балқымадан үшінші фаза – α қатты ерітіндісінің кристалдары бөліне бастайды. Бұл кезде температура тұрақты болып қалады, суыту қисығында горизонталь сызық (жазықтық) (f_q

кесіндісі) пайда болады. Горизонталь сызықтың ұзындығы кристалдардың мөлшеріне (массасына) пропорционал. Кристалдардың массасы неғұрлым көп болған сайын, горизонталь сызық соғұрлым ұзын болады. Эвтектикалық температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын α және β қатты ерітінділерінің құрамдары, сәйкесінше, y_D және y_E нүктелері арқылы анықталады.

Балқыма толығымен қатты фазаларға айналғаннан кейін, жүйе екі фазалы аймаққа ($\alpha + \beta$ аймағына) өтеді де, ары қарай кристалдар суыйды, температура күрт төмендейді (qz кесіндісі). Бұл аймақта α және β қатты ерітінділерінің кристалдары жеке-дара бөлініп отырады. Бұл кезде температура төмендеген сайын α қатты ерітіндісінің құрамы DF қисығының бойымен, ал β қатты ерітіндісінің құрамы CG қисығының бойымен өзгеріп отырады. Сонда, T_E температурада түзілетін α және β қатты ерітінділерінің құрамдары, сәйкесінше, e_1 және e_2 нүктелері арқылы абсцисса өсіне түсірілген перпендикулярлардың абсцисса өсімен қиылысу нүктелері арқылы анықталады.

Қарастырылып отырған күй диаграммасына да иін ережесін қолдануға болады. Құрамы M нүктесі арқылы анықталатын балқыманы T_b температураға дейін суытқанда пайда болатын β қатты ерітіндісі мен балқыманың массаларының қатынасын қарастырайық. Иін ережесіне сәйкес, T_b температурада өзара тепе-теңдік күйдегі балқыманың массасының қатты фазаның (β қатты ерітіндісінің) массасына қатынасы b_0b_2 кесіндісінің b_1b_0 кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(\beta)} = \frac{b_0 b_2}{b_1 b_0};$$

$$m(\text{балқыма}) + m(\beta) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы m (балқыма) мен $m(\beta)$ – сәйкесінше, балқыма мен β қатты ерітіндісінің массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

Ал T_E температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын α және β қатты ерітінділерінің массаларының бір-біріне қатынасы e_0e_2 кесіндісінің e_1e_0 кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = \frac{e_0 e_2}{e_1 e_0};$$

$$m(\alpha) + m(\beta) = m(\text{қоспа}).$$

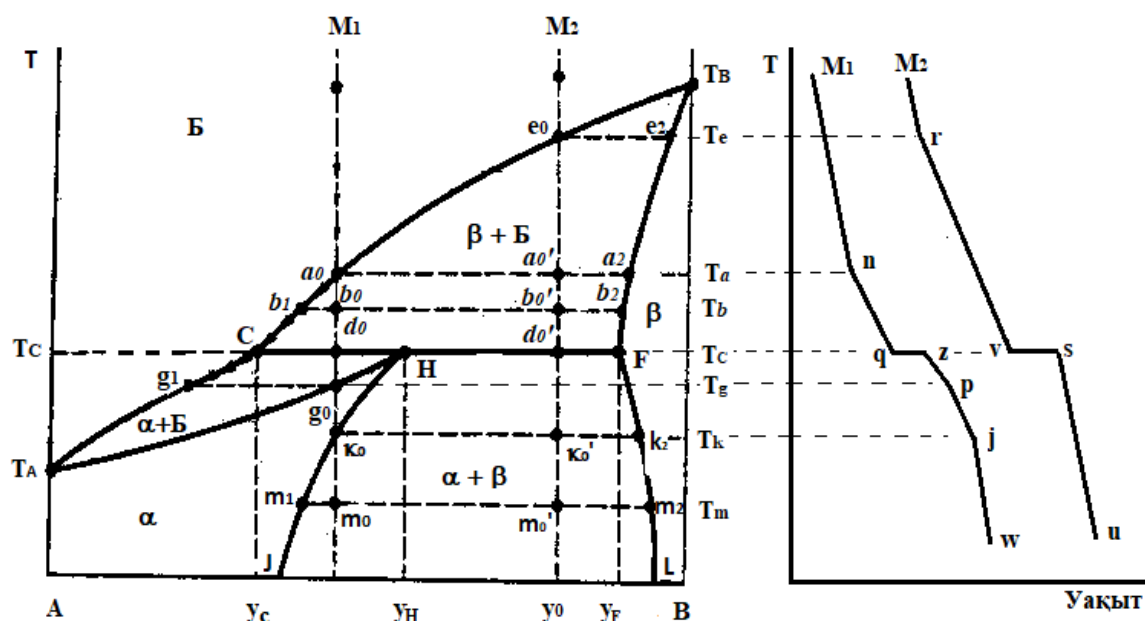
Мұндағы $m(\alpha)$ және $m(\beta)$ – сәйкесінше, α және β қатты ерітінділерінің массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

Енді қатты күйінде өзара шекті еритін екікомпонентті жүйелердің 2-типтік күй диаграммасын қарастырайық (11.6-сурет).

Мұндай екікомпонентті жүйелерде қатты ерітінділердің біреуі температураның белгілі бір мәніне дейін ғана тұрақты болып келеді, одан жоғары температурада ыдырап кетеді.

Диаграмманы шартты түрде бірнеше аймаққа бөліп қарастыруға болады. T_ACT_B қисығынан (*ликвидус қисығынан*) жоғары жатқан аймақта (Б аймағы) жүйе біртекті сұйық ерітінді (балқыма) күйінде болады.

T_ACHT_A тұйық қисығымен шектелген жазықтықта ($\alpha+B$ аймағында) α қатты ерітіндісі мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Сондағы T_AC қисығы α қатты ерітіндісімен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді, ал α қатты ерітіндісінің құрамы T_AH қисығы бойымен өзгеріп отырады. CT_BFHC тұйық сызығымен шектелген жазықтықта ($\beta+B$ аймағында) β қатты ерітіндісі балқымамен тепе-теңдік күйде болады. Бұл кезде CT_B қисығы β қатты ерітіндісімен тепе-теңдік күйдегі балқыманың құрамын көрсетеді, ал T_BF қисығы β қатты ерітіндісінің құрамын сипаттайды. T_AHJAT_A тұйық қисығымен шектелген жазықтық (α аймағында) α қатты ерітіндісі, ал T_BFLBT_B тұйық қисығымен шектелген жазықтық ішінде (β аймағында) β қатты ерітіндісі түзіледі.



11.6-сурет. Қатты күйінде өзара шекті еритін екікомпонентті жүйенің (2-типтік) күй диаграммасы мен суыту қисығы

$HFLJH$ тұйық сызығымен шектелген аймақта ($\alpha+\beta$ аймағында) α және β қатты ерітінділері жеке-дара өмір сүреді. Бұл кезде HJ қисығы α қатты ерітіндісінің құрамын, ал FL қисығы β қатты ерітіндісінің құрамын көрсетеді. Диаграммадағы T_AH , HJ , T_BF және FL қисықтарын *солидус қисықтары* деп атайды, өйткені олар қатты ерітінділердің құрамын сипаттайды.

C нүктесін *үштік нүкте* деп атайды, өйткені бұл нүктеде бірмезгілде үш фаза – балқыма, α және β қатты ерітінділер өзара тепе-теңдік күйде болады. Сонда, C (y_C) нүктесі балқыманың, ал H (y_H) және F (y_F) нүктелері, сәйкесінше, α және β қатты ерітінділерінің құрамдарын көрсетеді. α қатты ерітіндісі T_C және одан төмен температурада ғана тұрақты, одан жоғары температурада α қатты

ерітіндісі ыдырап балқымаға немесе балқыма мен β қатты ерітіндісінің қоспасына айналады.

Енді күй диаграммасына (11.5-сурет) сәйкес жүйенің әртүрлі фазалық күйіндегі еркіндік дәрежесін анықтайық. Сыртқы параметрлердің біреуі тұрақты ($P=\text{const}$) болғандықтан, өзгеретін параметрлер саны $n = 1$. Сұйық фаза (Б аймағында), α және β қатты ерітінділер түзілетін аймақтарда жүйенің еркіндік дәрежесі фазалар ережесіне, (9.3) теңдеуге сәйкес: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Яғни бұл аймақта фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бірізгілікте екі параметрді (температура мен құрамды) өзгертуге болады.

Гетерогендік аймақтарда ($\alpha+\beta$, $\beta+\beta$ және $(\alpha+\beta)$ аймақтарында) фазалар саны $\Phi = 2$, олай болса: $C = K_n - \Phi - 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Демек, бұл аймақтарда фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей бір ғана параметрді (температураны немесе құрамды) өзгертуге болады.

Үштік (С) нүктеде фазалар саны $\Phi = 3$, олай болса, жүйенің еркіндік дәрежесі нөлге тең болады: $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Демек, бұл нүктеде жүйедегі фазалар санына және түрлеріне нұқсан келтірмей ешқандай параметрді өзгерте алмаймыз. Температураны немесе қоспа құрамын өзгертетін болсақ, фазалар саны мен түрлері өзгеріп кетеді. CF түзуін *перитектикалық түзу* деп, ал T_C температураны *перитектикалық температура* деп атайды.

Енді құрамы M_1 нүктесі арқылы анықталатын (11.6-сурет) балқыманың суыту қисығын қарастырайық. Алғашында балқыма суыйды (суыту қисығында M_1 кесіндісі). Температура төмендеп T_a мәніне жеткенде балқымадан β қатты ерітіндісінің алғашқы кристалдары түсе бастайды. Пайда болған қатты ерітіндінің алғашқы құрамы a_2 нүктесімен анықталады. Суыту қисығында сынық (n нүктесінде) пайда болады. Сонда кристалдану барысында (температура төмендеген сайын) балқыманың құрамы a_0C қисығының бойымен, ал β қатты ерітіндісінің құрамы a_2F қисығының бойымен өзгеріп отырады.

Температура перитектикалық мәніне (T_C) жеткенде балқымадан үшінші фаза – α қатты ерітіндісінің кристалдары бөліне бастайды, β қатты ерітіндісі біртіндеп балқып, α қатты ерітіндіге айналады. Бұл кездегі балқыма мен қатты фазалардың (α және β қатты ерітінділерінің) құрамдары тұрақты: балқыманың құрамы C (u_C) нүктесі арқылы, ал α және β қатты ерітінділердің құрамдары, сәйкесінше, H (u_H) және F (u_F) нүктелері арқылы анықталады. Сондықтан T_C мәнінде кристалдану барысында температура тұрақты болып қалады, суыту қисығында горизонталь сызық (жазықтық) (qz кесіндісі) пайда болады. Горизонталь сызықтың ұзындығы кристалдардың мөлшеріне (массасына) пропорционал. Түзілген қатты фазалардың массалары үлкен болған сайын, горизонталь сызық соғұрлым ұзын болады.

Балқыма толығымен қатты фазаларға айналғаннан кейін, жүйе екі фазалы аймаққа ($\alpha+\beta$ аймағына) өтеді. Бұл аймақта температура төмендеген сайын балқыманың құрамы Sg_1 қисығының бойымен өзгереді, ал α қатты ерітіндісінің құрамы Hg_0 қисығының бойымен өзгеріп отырады. Температура төмендеген сайын α қатты ерітіндісінің массасы өсе түседі. Бұл кезеңге суыту қисығындағы zr кесіндісі сәйкес келеді.

Температура T_g мәніне жеткенде екі фазалы жүйе бір фазаға (α қатты ерітіндісіне) айналады. Сондағы α қатты ерітіндісінің құрамы бастапқы балқыманың құрамымен (M_1 нүктесі) теңеседі. Суыту қисығында сынық (p нүктесінде) пайда болады. Ары қарай, T_k температураға дейін α қатты ерітінді суыйды, бұл кезеңге суыту қисығында p_j кесіндісі сәйкес келеді.

Температура T_k мәніне жеткенде, бір фазалы жүйе екі фазалы жүйеге айнала бастайды, яғни α қатты ерітіндісінен екінші фаза – β қатты ерітіндісі түзіле бастайды. Суыту қисығында (j нүктесінде) сынық пайда болады. Сонда пайда болған β қатты ерітіндісінің алғашқы құрамы k_2 нүктесі арқылы анықталады. Түзілген қатты ерітінділердің құрамдары тұрақты емес, олар температура өзгерген сайын өзгеріп отырады. α қатты ерітіндісінің құрамы g_0J қисығының бойымен, ал β қатты ерітіндісінің құрамы k_2L қисығының бойымен өзгеріп отырады. Суытудың бұл кезеңіне суыту қисығында jw кесіндісі сәйкес келеді.

Енді құрамы M_2 нүктесі арқылы анықталатын балқыманың суыту қисығын қарастырайық. Бастапқы кезеңде балқыма суыйды (суыту қисығында M_2g кесіндісі). Температура төмендеп T_e мәніне жеткенде балқымадан β қатты ерітіндісінің алғашқы кристалдары түсе бастайды. Пайда болған қатты ерітіндінің алғашқы құрамы e_2 нүктесімен анықталады. Суыту қисығында сынық (g нүктесінде) пайда болады. Сонда кристалдану барысында (температура төмендеген сайын) балқыманың құрамы e_0C қисығының бойымен, ал β қатты ерітіндісінің құрамы e_2F қисығының бойымен өзгеріп отырады.

Температура перитектикалық мәніне (T_C) жеткен кезде балқымадан үшінші фаза – α қатты ерітіндісінің кристалдары бөліне бастайды, яғни β қатты ерітіндісі біртіндеп балқып, α қатты ерітіндіге айналады. Бұл кездегі балқыманың және қатты фазалардың (α және β қатты ерітінділерінің) құрамдары тұрақты болады: балқыманың құрамы C (y_C) нүктесіне, ал α және β қатты ерітінділердің құрамдары, сәйкесінше, H (y_H) және F (y_F) нүктелеріне сәйкес келеді. Сондықтан T_C мәнінде кристалдану барысында температура тұрақты болып қалады, суыту қисығында горизонталь сызық (жазықтық) (vs кесіндісі) пайда болады. Горизонталь сызықтың ұзындығы кристалдардың мөлшеріне (массасына) байланысты; қатты фазалардың массасы артқан сайын, горизонталь сызық ұзара түседі.

Балқыма толығымен қатты фазаларға айналғаннан кейін, жүйе екі фазалы аймаққа ($\alpha+\beta$ аймағына) өтеді. Перитектикалық температурадан (T_C) төмен аймақта құрамдары тұрақсыз α және β қатты ерітінділер түзіледі. Сондағы α қатты ерітіндісінің құрамы HJ қисығының бойымен, ал β қатты ерітіндісінің құрамы FL қисығының бойымен өзгеріп отырады. Суыту қисығында бұл кезеңге su кесіндісі сәйкес келеді.

Қарастырылған күй диаграммасына (11.6-сурет) иін ережесін қолданып, қалай есептеулер жүргізуге болады, соны талдайық. Құрамы M_1 нүктесі арқылы анықталатын балқыманы T_b температураға дейін суытқанда балқыма мен β қатты ерітіндісі өзара тепе-теңдік күйде болады. Сондағы балқыма массасының қатты фазаның (β қатты ерітіндісінің) массасына қатынасы b_0b_2 кесіндісінің b_1b_0 кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(\beta)} = \frac{b_0 b_2}{b_1 b_0};$$

$$m(\text{балқыма}) + m(\beta) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы $m(\text{балқыма})$ мен $m(\beta)$ – сәйкесінше, балқыма мен β қатты ерітіндісінің массалары. Ал T_m температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын α және β қатты ерітінділердің массаларының бір-біріне қатынасы $m_0 m_2$ кесіндісінің $m_1 m_0$ кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = \frac{m_0 m_2}{m_1 m_0};$$

$$m(\alpha) + m(\beta) = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы $m(\alpha)$ және $m(\beta)$ – сәйкесінше, α және β қатты ерітінділерінің массалары.

Енді құрамы M_2 нүктесі арқылы анықталатын балқымаға қатысты есептеу жүргізуді қарастырайық. Балқыманы T_b температураға дейін суытқанда өзара тепе-теңдік күйде болатын балқыма мен β қатты ерітіндісі түзіледі. Сондағы балқыма массасының қатты фазаның (β қатты ерітіндісінің) массасына қатынасы $b_0' b_2$ кесіндісінің $b_1 b_0'$ кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\text{балқыма})}{m(\beta)} = \frac{b_0' b_2}{b_1 b_0'};$$

$$m(\text{балқыма}) + m(\beta) = m(\text{қоспа}).$$

Ал T_m температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын α және β қатты ерітінділердің массаларының өзара қатынасы $m_0' m_2$ кесіндісінің $m_1 m_0'$ кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = \frac{m_0' m_2}{m_1 m_0'};$$

$$m(\alpha) + m(\beta) = m(\text{қоспа}).$$

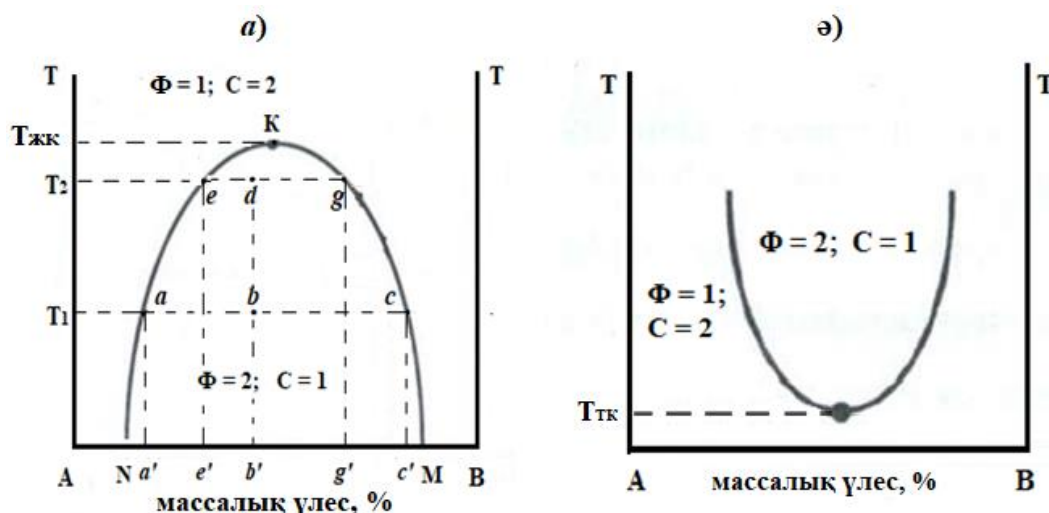
Өзара шекті еритін екі сұйықтың күй диаграммалары

Температураға байланысты ерігіштігінің өзгеруіне қарай өзара шекті еритін сұйықтарды 4 топқа бөліп қарастырады:

1. Жоғарғы критикалық еру температурасы бар жүйелер (анилин-су) (11.7, a -сурет);
2. Төменгі критикалық еру температурасы бар жүйелер (үшэтиламин-су) (11.7, $ә$ -сурет);

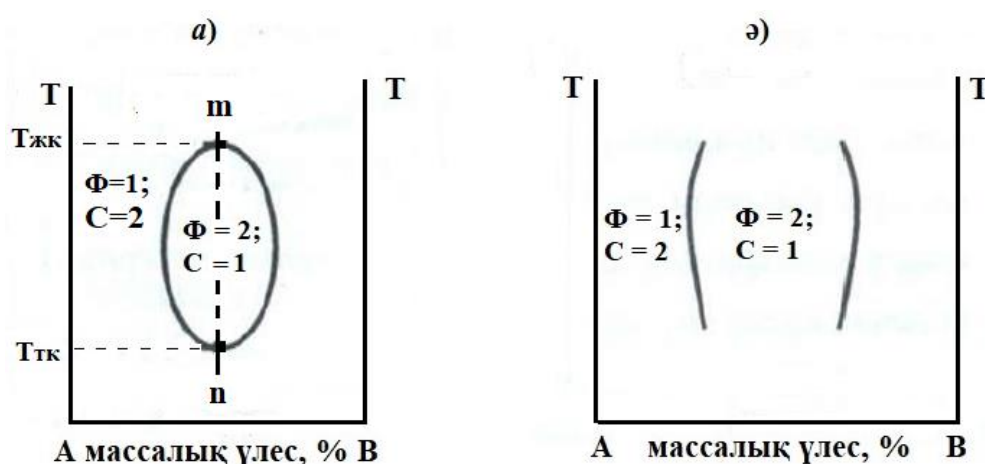
3. Жоғарғы және төменгі критикалық еру температуралары бар жүйелер (никотин-су) (11.8, а-сурет);

4. Критикалық еру температурасы жоқ жүйелер (диэтил эфиі-су) (11.8, ә-сурет).



11.7-сурет. Жоғарғы (а) және төменгі (ә) критикалық еру температурасы бар екі сұйықтың күй (еру) диаграммасы

Жоғарғы критикалық еру температурасы бар екі сұйық қоспасында (11.7, а-сурет) NKM еру қисығының сыртында сұйықтар өзара шексіз араласады, яғни гомогенді біртекті сұйық фаза түзіледі. Бұл аймақта жүйенің еркіндік дәрежесі: $C = 2 + 1 - 1 = 2$.



11.8-сурет. Жоғарғы және төменгі критикалық еру температуралары бар (а) және критикалық еру температуралары жоқ (ә) екі сұйықтың күй диаграммалары

Ал еру қисығының ішкі аймағында гетерогенді жүйе – В компонентінің А сұйығындағы және А компонентінің В сұйығындағы ерітінділері түзіледі. Сонда

НК қисығы В компонентінің А сұйығындағы ерігіштігінің температураға байланысты өзгерісін, ал КМ қисығы А компонентінің В сұйығындағы ерігіштігінің температураға байланысты өзгерісін көрсетеді. Жүйенің еркіндік дәрежесі: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Көріп отырғаныңыздай, температура өскен сайын сұйықтардың бір-бірінде ерігіштігі арта түседі, К нүктесінде ($T_{жк}$ температурада) екі ерітіндінің құрамы өзара теңеседі.

$T_{жк}$ -дан жоғары температурада екі сұйық бір-бірімен шексіз араласып кетеді. Сол себептен $T_{жк}$ температурасын сұйықтардың *жоғарғы критикалық еру температурасы* деп атайды.

Кез келген температурадағы сұйықтардың өзара ерігіштігін (ерітінділердің құрамын) анықтау үшін берілген (айталық, T_1) температура арқылы абсцисса өсіне параллель түзу (*коннода сызығын*) жүргізеді. Сонан соң коннода сызығының еру (НКМ) қисығымен қиылысқан (a және c) нүктелерін тауып, олардан абсцисса өсіне перпендикулярлар түсіреді. Перпендикулярлардың абсцисса өсімен қиылысқан (a' және c') нүктелері В компонентінің А сұйығындағы және А компонентінің В сұйығындағы ерітінділерінің құрамдарын көрсетеді.

Еру қисығындағы критикалық температура мәндерін анықтау үшін әдетте *Алексеевтің тұзусызықты диаметр ережесін* қолданады. Ол үшін өзара тепе-теңдік күйде болатын екі ерітіндінің құрамдарын көрсететін нүктелерді қосатын коннода сызықтарының дәл ортасын белгілеп, сол нүктелер арқылы түзу сызық жүргізеді. Сондағы осы түзудің еру қисығымен қиылысқан нүктелері сұйықтардың жоғарғы ($T_{жк}$) және төменгі критикалық еру температуралары ($T_{тк}$) болып саналады.

Сұйықтар қоспаларында жоғарғы және төменгі критикалық еру температураларының болуын *Ле-Шательенің жылжымалы тепе-теңдік принципі* арқылы түсіндіруге болады. Егер екі сұйық бір-бірінде ерігенде жылу сіңірілетін болса (эндотермиялық процесс), онда температура артқан сайын сұйықтардың өзара ерігіштігі жақсара түседі. Бұл кезде еру қисығында *жоғарғы критикалық еру температурасы* ($T_{жк}$) (11.7, a -сурет) болады. Ал егер екі сұйық өзара еру барысында жылу бөлінетін болса (экзотермиялық процесс), бұл кезде, керісінше, температура артқан сайын сұйықтардың өзара ерігіштігі нашарлай түседі. Соның нәтижесінде, сұйықтардың еру қисығында *төменгі критикалық еру температурасы* ($T_{тк}$) (11.7, $ә$ -сурет) болады.

Егер температураның өзгеруі барысында сұйықтардың еру жылуы өзінің таңбасын өзгертетін болса, бұл кезде еру қисығында жоғарғы және төменгі критикалық еру температуралары болады (11.8, a -сурет).

Өзара шекті еритін сұйықтардың еру диаграммаларына да иін ережесін қолданып, өзара тепе-теңдік күйдегі ерітінділердің құрамдары мен массаларын анықтауға болады. Мысалы, жалпы құрамы b' нүктесі арқылы анықталатын екі сұйық қоспасын (11.7, a -сурет) T_1 температураға дейін қыздырғанда құрамдары a (1) және c (2) нүктелері арқылы анықталатын екі ерітінді пайда болады. Сондағы 1-ерітінді массасының (m_1) 2-ерітінді массасына (m_2) қатынасы bc кесіндісінің ab кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{bc}{ab};$$

$$m_1 + m_2 = m(\text{қоспа}).$$

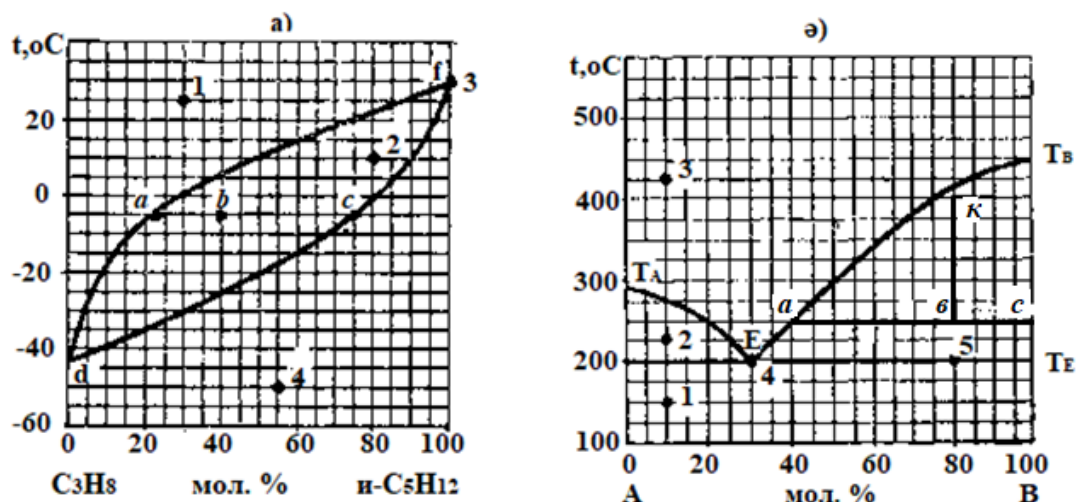
Төменгі критикалық еру температурасы бар екі сұйық қоспасында (11.7, ә-сурет) еру қисығының ішінде гетерогендік жүйе – екі ерітінді түзіледі ($C=1$). Қисықтың сыртында гомогендік біртекті ерітінді түзіледі ($C=2$). T_{TK} температурадан төмен аймақта екі сұйық бір-бірінде шексіз ериді.

Төменгі және жоғарғы критикалық еру температуралары бар сұйықтар қоспасында (11.8, а-сурет) еру қисығының ішкі аймағында гетерогендік жүйе – екі ерітінді ($C=1$), ал сыртында біртекті гомогендік ерітінді түзіледі. Демек, T_{JK} -дан жоғары және T_{TK} -дан төмен температураларда екі сұйық өзара кез келген қатынаста шексіз ериді ($C=2$). nm түзуінің сол жағындағы қисық бірінші ерітіндінің, ал оң жағындағы қисық екінші ерітіндінің құрамын көрсетеді. Критикалық температураларда ерітінділердің құрамдары өзара теңеседі.

Критикалық еру температурасы жоқ сұйықтардың еру диаграммасында (11.8, ә-сурет) екі еру қисықтарының арасында жүйе гетерогенді – екі ерітінді өзара тепе-теңдік күйде болады ($C=1$), ал сыртында сұйықтар өзара шексіз ериді ($C=2$).

Есептер.

11.1-есеп. 11.9, а-суретте көрсетілген диаграммадағы 1, 2, 3 және 4 нүктелердегі жүйенің еркіндік дәрежесін анықтаңыз.



11.9-сурет. Қатты күйінде шексіз еритін (а) және ерімейтін (ә) екікомпонентті жүйелердің күй диаграммалары

Шешуі. Диаграмма тұрақты қысым жағдайында тұрғызылған, олай болса тәуелсіз параметрлер саны $n=1$ тең болады. Демек, Гиббстің фазалар ережесіне сәйкес жүйенің еркіндік дәрежесі:

1 нүктеде фаза саны $\Phi=1$, тәуелсіз компоненттер саны $K_n=2$. $C = K_n - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$.

2 нүктеде фаза саны $\Phi=2$, тәуелсіз компоненттер саны $K_n=2$. $C = K_n - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$.

3 нүктеде фаза саны $\Phi=2$, тәуелсіз компоненттер саны $K_n=1$. $C = K_n - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$.

4 нүктеде фаза саны $\Phi=1$, тәуелсіз компоненттер саны $K_n=2$. $C = K_n - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$.

11.2-есеп. 11.9, а-суреттегі диаграммаға сәйкес, егер 70 % пропан мен 30 % изопентаннан тұратын қоспаны 20 °С-тан -50 °С-қа дейін салқындатқанда жүйе қандай температурада кристалдана бастайды және кристалдану процесі қандай температурада аяқталады? Бастапқы қатты фазаның құрамы қандай болады?

Шешуі. Балқыманың кристалдану температурасын анықтау үшін 70 % пропан + 30 % изопентан қоспасына сәйкес келетін нүктеден (1 нүктеден) абсцисса өсіне перпендикуляр түсіріп, оның ликвидус қисығымен (жоғарғы қисықпен) қиылысқан нүктесіне сәйкес келетін температураны анықтаймыз. Перпендикуляр түзу ликвидус қисығымен +1 °С температурада қиылысады, демек қоспа осы температурада кристалдана бастайды.

Алғашқы қатты фазаның (қатты ерітіндінің) құрамын анықтау үшін +1 °С температура арқылы абсцисса өсіне параллель изотерма (коннода) түзуін жүргіземіз. Осы параллель түзудің солидус қисығымен (төменгі қисықпен) қиылысқан нүктесінен абсцисса өсіне перпендикуляр түсіріп, оның абсцисса өсімен қиылысқан нүктесін анықтаймыз. Ол алғашқы түскен кристалдың құрамын көрсетеді: 81 % изопентан + 19 % пропан. Кристалдану процесі барысында балқыманың да, қатты фазаның да құрамы өзгеріп отырады. Балқыма -30 °С температурада толығымен қатады, ары қарай құйма (қатты ерітінді) -50 °С-қа дейін салқындайды.

11.3-есеп. 40 мол. % и- C_5H_{12} мен 60 мол. % C_3H_8 (11.9, а-сурет) тұратын массасы 0,55 кг қоспа -5 °С-қа дейін салқындатылды делік. Осы температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын балқыма мен қатты ерітіндінің массаларын есептеңіз.

Шешуі. -5 °С температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын балқыма мен қатты ерітіндінің құрамдарын анықтау үшін осы температура арқылы абсцисса өсіне параллель (изотерма) түзуін жүргізіп, оның ликвидус (а) және солидус қисықтарымен қиылысқан (с) нүктелерінен абсцисса өсіне перпендикулярлар түсіреміз. Перпендикулярлардың абсцисса өсімен қиылысқан нүктелері балқыма мен қатты ерітіндінің құрамдарын көрсетеді: балқыма (23 мол. % и- C_5H_{12} +77 мол. % C_3H_8) және қатты ерітінді (75 мол.% и- C_5H_{12} +25 мол.% C_3H_8).

Енді иін ережесін қолданып, -5 °С температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын балқыма мен қатты ерітіндідегі компоненттердің моль сандарын анықтайық. Иін ережесіне сәйкес:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{bc}{ab} = \frac{7,0}{3,7};$$

$$n_1 + n_2 = n(\text{қоспа})$$

Мұндағы n_1 мен n_2 – сәйкесінше, балқыма мен қатты ерітіндідегі компоненттердің моль сандары; n (қоспа) – қоспадағы компоненттердің жалпы моль саны.

Балқыма мен қатты ерітіндідегі компоненттердің моль сандарының қатынасын және олардың құрамдарын біле отырып, сұйық және қатты фазалардың массаларының қатынасын есептей аламыз. Егер балқымадағы компоненттердің моль сандарын 7,0 десек, онда балқыманың құрамына сәйкес, ондағы компоненттердің моль сандары мен массалары төмендегідей болады:

$$n(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 7,0 \cdot 0,23 = 1,61 \text{ моль}; m(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 1,61 \cdot 72 = 115,92 \text{ кг};$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = 7,0 \cdot 0,77 = 5,39 \text{ моль}; m(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,39 \cdot 44 = 237,16 \text{ кг}.$$

$$\text{Балқыманың жалпы массасы: } m(\text{балқыма}) = 115,92 + 237,16 = 353,08 \text{ кг}.$$

$$\text{Мұндағы } M(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 72 \text{ г/моль}; M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ г/моль}.$$

Егер қатты ерітіндідегі компоненттердің моль сандарын 3,7 десек, онда қатты ерітіндінің құрамына сәйкес, ондағы компоненттердің моль сандары мен массалары төмендегідей болады:

$$n(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 3,7 \cdot 0,75 = 2,78 \text{ моль}; m(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 2,78 \cdot 72 = 200,16 \text{ кг};$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = 3,7 \cdot 0,25 = 0,925 \text{ моль}; m(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,925 \cdot 44 = 40,7 \text{ кг}.$$

$$\text{Қатты ерітіндінің жалпы массасы: } m(\text{қатты ерітінді}) = 200,16 + 40,7 = 240,86 \text{ кг}.$$

Олай болса, иін ережесіне сәйкес, өзара тепе-теңдіктегі балқыма (m_1) мен қатты ерітіндінің (m_2) массаларының қатынасы төмендегідей болады:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{353,08}{240,86} = 1,47;$$

$$m_1 + m_2 = 0,55.$$

Теңдеулер жүйесінен: $m_1 = 0,22 \text{ кг}; m_2 = 0,33 \text{ кг}.$

11.4-есеп. 11.9, ә-суретте көрсетілген диаграммадағы 1, 2, 3, 4 және 5 нүктелерде қандай фазалар тепе-теңдік күйде болатындығын анықтаңыз.

Шешуі. (1) нүктеде екі фаза – А компонентінің және В компонентінің кристалдары жеке-дара өмір сүреді. (2) нүктеде екі фаза – А компонентінің кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. (3) нүктеде бір фаза – қоспа сұйық ерітінді (балқыма) түрінде болады. (4) нүктеде үш фаза – балқыма, А компонентінің және В компонентінің кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. (5) нүктеде үш фаза – балқыма, А компонентінің және В компонентінің кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады.

11.5-есеп. 4 моль В және 6 моль А компоненттерінен тұратын қоспа (11.9, ә-сурет) 100 °С-тан 600 °С-қа дейін қыздырылды делік. Осы қоспа қандай температураларда гомогенді болады?

Шешуі. Компоненттердің қоспадағы мольдік үлестерін (N) есептейік:

$$N(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} = \frac{6}{10} = 0,6; \quad N(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} = \frac{4}{10} = 0,4.$$

Демек, қоспаның мольдік құрамы: 60 мол. % А + 40 мол. % В. Олай болса, диаграммадан қоспаның құрамын тауып, сол нүкте арқылы абсцисса өсіне вертикаль түзу тұрғызайық. Осы түзудің ликвидус қисығымен (жоғарғы қисықпен) қиылысқан нүктесін тауып, оған сәйкес келетін температураны анықтайық, ол 250 °С-қа тең. Осы мәннен жоғары температурада қоспа гомогенді болады, біртекті сұйық фаза – балқыма түзіледі.

11.6-есеп. Құрамында 80 мол. % А компоненті бар А+В қоспасы (11.9, ә-сурет) 100 °С температурадан бастап қыздырылды делік. Қандай температурада қоспа балқи бастайтындығын, қандай температурада қоспа толығымен балқитындығын және алғашқы тамшының құрамын анықтаңыз. Қоспаның құрамындағы А компонентінің қандай (%) мөлшерінде жүйенің толық балқу температурасы ең төмен болады?

Шешуі. Диаграммадан қоспа құрамын (80 мол. % А + 20 мол. % В) табайық та, сол нүкте арқылы абсцисса өсіне вертикаль түзу тұрғызайық. Осы вертикаль түзу сызық солидус қисығымен қиылысқанда (эвтектикалық температурада, яғни $t = 200$ °С) қоспа балқи бастайды. Пайда болған тамшының (балқыманың) құрамы эвтектикалық нүктеге (4 нүктеге) сәйкес келеді, яғни балқыма 30 мол. % В және 70 мол. % А тұрады. В компонентінің кристалдары толық балқыған соң жүйе екіфазалық аймаққа өтеді, онда балқыма мен А компонентінің кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Ары қарай, температура өскен сайын А кристалдарының массасы азая береді де, ликвидус қисығымен қиылысқан нүктеден жоғары жатқан температурада, яғни 250 °С-тан жоғары температурада қоспа толығымен балқып кетеді. Құрамы эвтектикалық нүктеге (4 нүктеге) сәйкес келетін қоспаның (30 мол. % В + 70 мол. % А) балқу температурасы ең төмен болады.

11.6-есеп. Құрамында 80 мол. % В компоненті бар А+В қоспаның (11.9, ә-сурет) 0,500 кг массасын 400 °С-тан 250 °С-ға дейін суытқанда қандай компонент және қандай мөлшерде қатты күйінде бөлінеді? $M(A) = 100$ г/моль; $M(B) = 120$ г/моль.

Шешуі. Абсцисса өсінен 20 мол. % А + 80 мол. % В қоспа құрамын белгілеп, сол құрам бойынша 400 °С-тан 250 °С-қа дейін вертикаль түзу (**кв**) жүргізейік. Сонда 250 °С температурада В компонентінің кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Балқыманың құрамы мен фазалардың массаларын анықтау үшін **в** нүктесі арқылы абсцисса өсіне параллель түзу жүргізіп, сол түзудің ликвидус (ET_B) қисығымен қиылысқан (**а**) нүктесін табайық. Сондағы **а** нүктесі В кристалдарымен тепе-теңдік күйде болатын балқыманың құрамын көрсетеді, ол мынаған тең: 60 мол. % А + 40 мол. % В.

Енді иін ережесін қолданып, 250 °C температурада өзара тепе-теңдік күйде болатын балқыма мен В кристалдарының моль сандарын анықтайық. Иін ережесіне сәйкес:

$$\frac{n_{\delta}}{n_B} = \frac{вс}{ав} = \frac{4,0}{7,9};$$

$$n_{\delta} + n_B = n(\text{қоспа})$$

Мұндағы n_{δ} мен n_B – сәйкесінше, балқыма мен В кристалдарының моль сандары; $n(\text{қоспа})$ – қоспадағы компоненттердің жалпы моль саны.

Балқыма мен қатты ерітіндідегі компоненттердің моль сандарының қатынасын және олардың құрамдарын біле отырып, сұйық және қатты фазалардың массаларының қатынасын есептей аламыз.

Егер балқымадағы компоненттердің моль сандарын 4,0 десек, онда балқыманың құрамына сәйкес, ондағы компоненттердің моль сандары мен массалары төмендегідей болады:

$$n(A) = 4,0 \cdot 0,60 = 2,40 \text{ моль}; m(A) = 2,40 \cdot 100 = 240,00 \text{ кг};$$

$$n(B) = 4,0 \cdot 0,40 = 1,60 \text{ моль}; m(B) = 1,60 \cdot 120 = 192,00 \text{ кг}.$$

$$\text{Балқыманың жалпы массасы: } m(\text{балқыма}) = 240,00 + 192,00 = 432,00 \text{ кг}.$$

Егер В кристалдарының моль сандарын 7,9 десек, онда оның массасы мынаған тең болады: $m(B_{\text{кр}}) = 7,9 \cdot 120 = 948,00 \text{ кг}.$

Олай болса, иін ережесіне сәйкес, өзара тепе-теңдік күйдегі балқыма (m_{δ}) мен В кристалдарының (m_B) массаларының қатынасы төмендегідей болады:

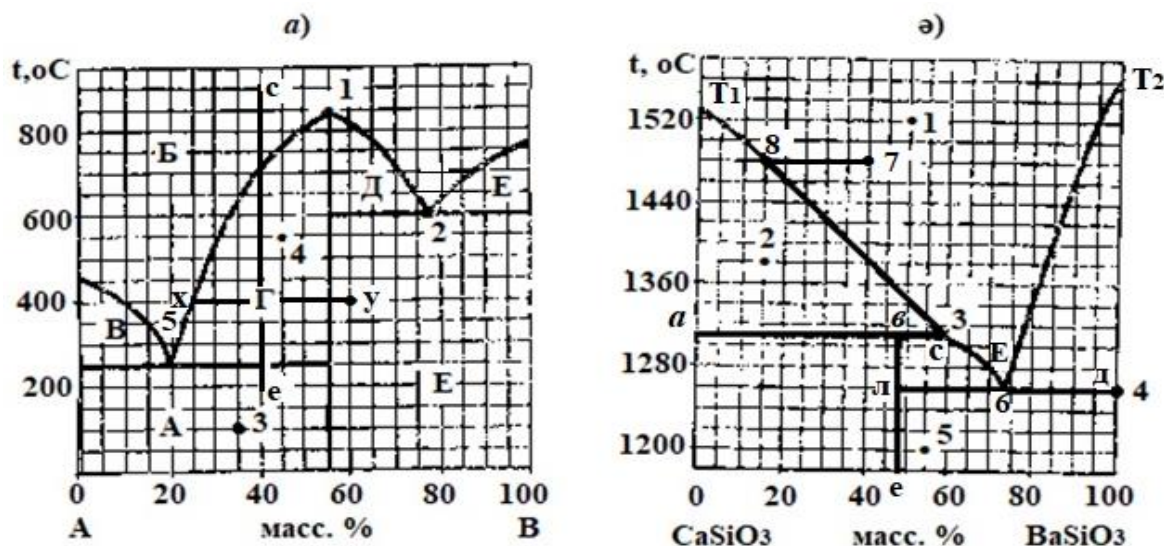
$$\frac{m_{\delta}}{m_B} = \frac{432,00}{948,00} = 0,456;$$

$$m_{\delta} + m_B = 0,500.$$

Теңдеулер жүйесінен: $m_B = 0,343 \text{ кг}; m_2 = 0,157 \text{ кг}.$

11.7-есеп. 11.10, *a*-суретте көрсетілген диаграммаға сәйкес құрамында: а) 20 % В; ә) 50 % В; б) 55 % В және в) 60 % В компоненті бар А мен В қоспасының бастапқы кристалдану температурасын және кристалдану аяқталатын температураны анықтаңыз.

Шешуі. а) Құрамында 20 % В компоненті бар қоспа эвтектикалық температурада (250 °C-та) кристалдана бастайды және осы температурада балқыма толығымен кристалға айналады; ә) Құрамында 50 % В компоненті қоспа 800 °C температурада кристалдана бастайды және кристалдану эвтектикалық температурада (250 °C-та) аяқталады; б) Құрамында 55 % В компоненті бар қоспа 840 °C температурада кристалдана бастайды және осы температурада кристалдану аяқталады; в) Құрамында 60 % В компоненті бар қоспа 810 °C температурада кристалдана бастайды және 600 °C температурада кристалдану аяқталады.



11.10-сурет. Өзара химиялық қосылыс түзетін екі компонентті жүйенің күй диаграммасы

11.8-есеп. Диаграммада (11.10, *a*-сурет) қандай фазалық аймақтарда немесе нүктелерде қатты эвтектика болады? Қатты эвтектиканың құрамын көрсетіңіз.

Шешуі. Диаграммада екі қатты эвтектика бар, олар А және Е аймақтарында өмір сүреді. А аймағында А компонентінің кристалдары және АВ химиялық қосылысының кристалдары болады. Қатты эвтектиканың құрамы: 80 масс. % А + 20 масс. % В. Е аймағында В компонентінің кристалдары және АВ химиялық қосылысының кристалдары болады. Қатты эвтектиканың құрамы: 22,5 масс. % А + 77,5 масс. % В.

11.9-есеп. Құрамында 60 % А компоненті бар балқыманы (11.10, *a*-сурет) 900 °С температурадан бастап салқындата бастайды. Қандай температурада химиялық қосылыстың кристалдары түсе бастайды? Қандай температурада А компонентінің кристалдары түсе бастайды?

Шешуі. Кристалдану температурасын анықтау үшін абсцисса бойынан берілген құрамды тауып, сол нүкте арқылы вертикаль түзу (се) тұрғызамыз. Осы вертикаль түзудің ликвидус қисығымен қиылысқан нүктесінде (710 °С-та) АВ химиялық қосылысының кристалдары түсе бастайды. Химиялық қосылыстың құрамы: 45 масс. % А + 55 масс. % В. Кристалдану барысында балқыманың құрамы өзгереді, олай болса оның кристалдану температурасы да төмендеп отырады. Температура эвтектикалық температураға (250 °С-қа) жеткен кезде, балқымадан химиялық қосылыстың кристалдарымен бірге А компонентінің кристалдары да түсе бастайды. А аймағында А компонентінің кристалдары мен химиялық қосылыстың кристалдары түзіледі.

11.10-есеп. 1, 2, 3 және 4 нүктелердегі (11.10, *a*-сурет) жүйенің еркіндік дәрежесін анықтаңыз.

Шешуі. Диаграмма тұрақты қысым жағдайында тұрғызылған, олай болса

тәуелсіз параметрлер саны $n=1$ тең болады. Демек, Гиббстің фазалар ережесіне сәйкес жүйенің еркіндік дәрежесі:

1 нүктеде фаза саны $\Phi=2$, тәуелсіз компоненттер саны $K_H=1$. $C = K_H - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$;

2 нүктеде фаза саны $\Phi=3$, тәуелсіз компоненттер саны $K_H=2$. $C = K_H - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$;

3 нүктеде фаза саны $\Phi=2$, тәуелсіз компоненттер саны $K_H=2$. $C = K_H - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$;

4 нүктеде фаза саны $\Phi=2$, тәуелсіз компоненттер саны $K_H=2$. $C = K_H - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$.

11.11-есеп. Құрамындағы компоненттердің мөлшері 200 моль, ал В компонентінің массалық үлесі 60 % (11.10, а-сурет) қоспаға тұрақты 400 °С температурада қандай компоненттің қандай минималды массасын (кг) қосқанда жүйе толығымен балқымаға айналады?

Шешуі. Диаграммадан 400 °С-та құрамы 40 масс. % А + 60 масс. % В болатын қоспаға сәйкес келетін нүктені табайық, ол у нүктесі болып табылады. Осы температурада В компоненті мен АВ химиялық қосылысының кристалдары түзіледі. Химиялық қосылыстың құрамы: 45 масс. % А + 55 масс. % В. Диаграммаға сәйкес, 400 °С температурада кристалдар толығымен балқып кетуі үшін, қоспадағы А компонентінің массалық үлесі х нүктесіне сәйкес келуі, яғни 75 масс. %-дан кем болмауы тиіс. Енді у нүктесіне сәйкес келетін қоспа құрамындағы А және В компоненттерінің массаларын есептейік. Ол үшін теңдеулер жүйесін құрастырайық. Егер компоненттердің қоспадағы жалпы моль сандары 200 болса, онда қоспаның құрамын біле отырып, мынадай теңдеу құра аламыз:

$$200 = n(A) + n(B) = \frac{m(A)}{M(A)} + \frac{m(B)}{M(B)} = \frac{m(\text{қоспа}) \cdot 0,40}{M(A)} + \frac{m(\text{қоспа}) \cdot 0,60}{M(B)} = \\ = \frac{m(\text{қоспа}) \cdot 0,40}{80} + \frac{m(\text{қоспа}) \cdot 0,60}{40}.$$

Бұдан у нүктеде қоспаның жалпы массасы $m(\text{қоспа}) = 10000$ г. Онда бастапқы қоспадағы компоненттердің массалары: $m(A)_1 = 10000 \cdot 0,40 = 4000$ г; $m(B)_1 = 10000 \cdot 0,60 = 6000$ г.

Берілген қоспа толығымен балқып кетуі үшін оған А компонентін тағы қосып, оның қоспадағы массалық үлесін 75 %-ға жеткізу керек. Теңдеу құрастырайық:

$$\omega(A) = 0,75 = \frac{m(A)_1 + m(A)_2}{m(A)_1 + m(A)_2 + m(B)_1} = \frac{4000 + m(A)_2}{4000 + m(A)_2 + 6000}.$$

Мұндағы $m(A)_1$ мен $m(B)_1$ – сәйкесінше, А және В компоненттерінің қоспадағы бастапқы массалары; $m(A)_2$ – А компонентінің қосымша қосылатын

массасы. Теңдеуден $m(A)_2$ мәнін есептейік: $m(A)_2 = 14000 \text{ г} = 14 \text{ кг}$. Демек, қоспаға А компонентінің 14 кг-нан артық мөлшерін қосу керек.

11.12-есеп. 11.10, ә-суреттегі диаграмманы талдай отырып, CaSiO_3 пен BaSiO_3 заттарынан түзелетін химиялық қосылыстың тұрақтылығы жөнінде тұжырым жасаңыз. Химиялық қосылыстың құрамын және ол тұрақты қатты күйде бола алатын температураның ең жоғары мәнін анықтаңыз.

Шешуі. Компоненттердің арасында тұрақсыз химиялық қосылыс түзіледі. Химиялық қосылыстың құрамы: 48 масс. % BaSiO_3 және 52 масс. % CaSiO_3 . Химиялық қосылыс 1310°C -қа дейін тұрақты, одан жоғары температурада ыдырап кетеді.

11.13-есеп. Диаграммадан құрамында 50 масс. % BaSiO_3 бар жүйенің (11.10, ә-сурет) бастапқы балқу температурасын және балқу толық бітетін температураны анықтаңыз. Алғашқы пайда болған балқыма тамшысының құрамы қандай?

Шешуі. Аталған құрамға (1) нүкте сәйкес келеді. Қоспаны қыздырғанда 1260°C -қа дейін BaSiO_3 пен $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{BaSiO}_3$ химиялық қосылысының кристалдары қызады. 1260°C -та кристалдар қоспасы балқи бастайды, сондағы балқыманың алғашқы тамшысының құрамы эвтектикалық құрамға сәйкес келеді, яғни (6) нүкте арқылы анықталады: 73 масс. % $\text{BaSiO}_3 + 27$ масс. % CaSiO_3 . Эвтектикалық температурада (1260°C) үш фаза – балқыма, химиялық қосылыс кристалдары және BaSiO_3 кристалдары бір мезгілде өзара тепе-теңдік күйде болады. Ары қарай, BaSiO_3 кристалдары толық балқып болған соң, жүйе екі фазалы аймаққа (лвсЕ жазықтығына) өтеді. Бұл аймақта химиялық қосылыс кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Балқу барысында балқыманың құрамы Ес қисығының бойымен өзгеріп отырады. Перитектикалық температураға (с нүктесінде) (1310°C) жеткенде химиялық қосылыс ыдырай бастайды да, нәтижесінде үшінші фаза – CaSiO_3 кристалдары пайда бола бастайды. Перитектикалық температурада үш фаза – химиялық қосылыстың кристалдары, CaSiO_3 кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Химиялық қосылыс ыдырап болған соң, жүйе екіфазалы аймаққа – $T_1\text{с}T_1$ тұйық қисығымен шектелген жазықтыққа – өтеді. Бұл аймақта CaSiO_3 кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Температура көтерілген сайын CaSiO_3 кристалдары біртіндеп балқи береді де, нәтижесінде балқыманың құрамындағы CaSiO_3 тұзының массалық үлесі арта түседі. Балқыманың құрамы $T_1\text{с}$ қисығының бойымен өзгеріп отырады. 1345°C температурада балқыманың құрамы қоспаның бастапқы құрамына сәйкес келеді де, ары қарай температураны аздап көтергенде, жүйе бірфазалы аймаққа өтеді – жүйеден балқыма түзіледі. Демек, балқу процесі аяқталатын соңғы температура – ол 1345°C .

11.14-есеп. Диаграммада (11.10, ә-сурет) 1, 2, 3, 4 және 5 нүктелерде қандай фазалар өзара тепе-теңдік күйде болады?

Шешуі. 1-нүктеде: жүйе балқыма күйінде болады; (2) нүктеде: CaSiO_3 кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады; (3) нүктеде (перитектикалық нүктеде): үш фаза бірізгі күйде өзара тепе-теңдік күйде өмір сүреді – CaSiO_3 кристалдары, химиялық қосылыстың кристалдары және балқыма. (4) нүктеде: таза BaSiO_3 тұзының кристалдары болады. (5) нүктеде: химиялық қосылыстың кристалдары мен BaSiO_3 кристалдары өмір сүреді. Химиялық қосылыстың құрамы: 48 масс. % BaSiO_3 +52 масс. % CaSiO_3 .

11.15-есеп. Диаграммаға (11.10, ә-сурет) сәйкес құрамы қандай бал-қыманы суыту арқылы таза CaSiO_3 кристалдарын алуға болады?

Шешуі. Құрамындағы CaSiO_3 тұзының массалық үлесі перитектикалық нүктедегі (3 нүктедегі) мәнінен жоғары болып келетін, яғни 57,5 %-дан көп жағдайда, CaSiO_3 пен BaSiO_3 тұздарының қоспасын (балқымасын) 1310 °C-қа дейін суытқанда таза CaSiO_3 кристалдары түзіледі. Сонымен бірге, таза CaSiO_3 тұзының балқымасын да суытқанда осы тұздың таза кристалдары түзіледі.

11.16-есеп. Тұрақты 1480 °C температурада құрамында 40 масс. % BaSiO_3 тұзы бар BaSiO_3 + CaSiO_3 қоспасы балқымасының (11.10, ә-сурет) 246 моль мөлшеріне CaSiO_3 тұзының қандай максимал массасын (кг) қосқанға дейін жүйе бастапқы бірфазалық (балқыма) күйінде қалады? $M(\text{CaSiO}_3)=116$ г/моль; $M(\text{BaSiO}_3)=213$ г/моль.

Шешуі. 1480 °C температурадағы аталған қоспаның құрамы (7) нүктеге сәйкес келеді. Изотермиялық жағдайда берілген балқыманың құрамын (8) нүктеге дейін өзгерткенде жүйе біртекті балқыма күйінде қалады. (8) нүктеде жүйенің құрамы мынадай: 85 масс. % CaSiO_3 +15 масс. % BaSiO_3 . Демек, берілген балқыма құрамындағы CaSiO_3 тұзының массалық үлесін 85 %-ға дейін арттырғанда, жүйе әлі де болса, балқыма күйінде қалады. Енді бастапқы балқыма құрамындағы тұздардың массасын есептейік. Ол үшін теңдеу құрастырайық:

$$n(\text{қоспа}) = 246 = \frac{m(\text{CaSiO}_3)_1}{M(\text{CaSiO}_3)} + \frac{m(\text{BaSiO}_3)_1}{M(\text{BaSiO}_3)} = \frac{m(\text{балқыма})_1 \cdot \omega(\text{CaSiO}_3)_1}{M(\text{CaSiO}_3)} + \frac{m(\text{балқыма})_1 \cdot \omega(\text{BaSiO}_3)_1}{M(\text{BaSiO}_3)} = \frac{m(\text{балқыма})_1 \cdot 0,60}{116} + \frac{m(\text{балқыма})_1 \cdot 0,40}{213}.$$

Мұндағы ω_1 – тұздың балқымадағы бастапқы массалық үлесі; $m(\text{балқыма})_1$ – балқыманың бастапқы массасы. Соңғы теңдеуден балқыманың бастапқы массасын, сонан соң балқымадағы тұздардың бастапқы массаларын есептейік:

$$246 \cdot 116 \cdot 213 = m(\text{балқыма})_1 \cdot (0,60 \cdot 213 + 0,40 \cdot 116).$$

Бұдан $m(\text{балқыма})_1 = 34,89$ кг. Олай болса, балқымадағы тұздардың массалары:

$$m(\text{CaSiO}_3)_1 = 34,89 \cdot 0,60 = 20,93 \text{ кг}; \quad m(\text{BaSiO}_3)_1 = 34,89 \cdot 0,40 = 13,96 \text{ кг}.$$

Енді балқыманың фазалық түрін өзгертпей қосуға болатын CaSiO_3 тұзының максимал массасын есептейік. Ол үшін теңдеу құрастырайық. Диаграммадағы (8) нүктеге сәйкес, жүйе балқыма түрінде сақталып қалуы үшін, оның құрамындағы CaSiO_3 тұзының массалық үлесі 85 %-дан аспауы тиіс. Олай болса:

$$\omega(\text{CaSiO}_3)_2 = \frac{m(\text{CaSiO}_3)_1 + m(\text{CaSiO}_3)_2}{m(\text{CaSiO}_3)_1 + m(\text{CaSiO}_3)_2 + m(\text{BaSiO}_3)_1} = \frac{20,93 + m(\text{CaSiO}_3)_2}{20,93 + m(\text{CaSiO}_3)_2 + 13,96} < 0,85.$$

Мұндағы m_1 мен m_2 – сәйкесінше, тұздың бастапқы балқымадағы массасы және қосылуы тиіс массасы. Соңғы теңдеуден $m(\text{CaSiO}_3)_2$ шамасын есептейік:

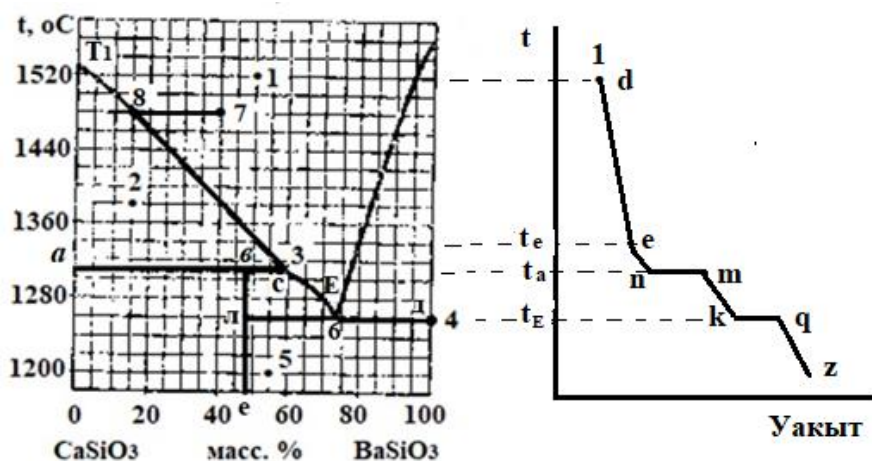
$$m(\text{CaSiO}_3)_2 < 58,2 \text{ кг}.$$

Демек, жүйе балқыма түрінде қалсын десек, оған 58,2 кг-ға дейін CaSiO_3 қосуға болады.

11.17-есеп. Құрамында 50 масс. % BaSiO_3 тұзы бар $\text{CaSiO}_3 + \text{BaSiO}_3$ қоспасын (11.11-сурет) 1520°C -тан 1200°C -қа дейін суыту қисығын тұрғызыңыз. Ерекше нүктелерге сипаттама беріңіз.

Шешуі. Берілген қоспаның құрамы диаграммадағы (1) нүктеге сәйкес келеді. Қоспаның суыту қисығы 11.11-суретте көрсетілген. Температураның $(1520 \div 1340)^\circ\text{C}$ интервалында балқыма суыйды.

Суыту қисығында бұған **de** кесіндісі сәйкес келеді. $t_e = 1340^\circ\text{C}$ -та CaSiO_3 -н кристалдары түсе бастайды. Суыту қисығында (e нүктесінде) сынық пайда болады. Уақыт өткен сайын кристалдың массасы арта түседі, балқыманың құрамы өзгеріп отырады (суыту қисығында **en** кесіндісі). Температура $t_a = 1310^\circ\text{C}$ -қа жеткенде үшінші фаза түзіле бастайды – $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{BaSiO}_3$ химиялық қосылысы кристалданады. Бұл температураны *перитектикалық температура* деп атайды. Перитектикалық температурада бірізгілікте үш фаза – CaSiO_3 -н кристалдары, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{BaSiO}_3$ химиялық қосылысының кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Перитектикалық температурада CaSiO_3 кристалдары біртіндеп балқып, балқымадан химиялық қосылыстың кристалдары түсе бастайды. Бұл кезде суыту қисығында температура тұрақты болып қалады (**nm** кесіндісі). CaSiO_3 кристалдары толық балқып, химиялық қосылыстың кристалдарына айналған соң, ары қарай жүйе үшфазалы аймақтан екіфазалы аймаққа (лвсЕл тұйық қисығымен шектелген аймаққа) өтеді.



11.11-сурет. $\text{CaSiO}_3\text{-BaSiO}_3$ жүйесі балқымасының суыту қисығы

Бұл аймақта $\text{CaSiO}_3\text{-BaSiO}_3$ химиялық қосылысының кристалдары мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Уақыт өткен сайын кристалдардың массасы арта түседі, температура төмендей береді (суыту қисығында **mk** кесіндісі).

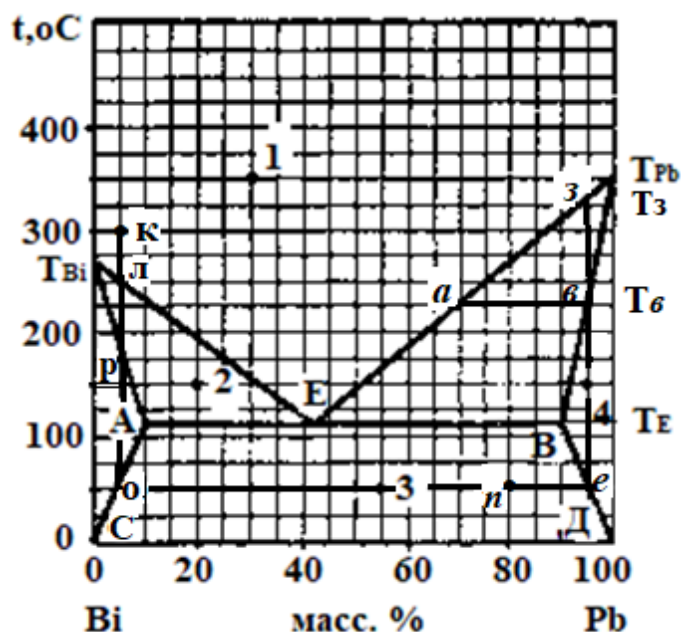
Температура эвтектикалық мәніне (t_E) жеткенде (1260 °C-та) үшінші фаза – балқымадан BaSiO_3 кристалдары бөліне бастайды. Эвтектикалық температурада үш фаза – $\text{CaSiO}_3\text{-BaSiO}_3$ химиялық қосылысының кристалдары, BaSiO_3 тұзының кристалдары және балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады. Бұл кезде температура тұрақты болып қалады (суыту қисығында **kq** кесіндісі). Балқыманың құрамы эвтектикалық нүктеге (E) сәйкес келеді. Балқыма толығымен кристалданғаннан кейін жүйе екіфазалық аймаққа (t_E -ден төмен аймаққа) өтеді. Мұнда $\text{CaSiO}_3\text{-BaSiO}_3$ химиялық қосылысының кристалдары мен BaSiO_3 тұзының кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Суыту қисығында температура **qz** кесіндісінің бойымен төмендейді.

11.18-есеп. Bi – Pb екікомпонентті жүйенің температура – құрам диаграммасы (11.12-сурет) негізінде компоненттердің қатты және сұйық күйіндегі өзара ерігіштіктері туралы тұжырым жасаңыз.

Шешуі. 11.12-диаграмма 11.5-суреттегі диаграммаға ұқсайды, олай болса мынадай тұжырым жасай аламыз: висмут пен қорғасын қатты күйінде өзара шекті ериді, ал сұйық күйінде шексіз ериді.

11.19-есеп. Bi – Pb екікомпонентті жүйесінің күй диаграммасындағы (11.12-сурет) 1, 2, 3 және 4 нүктелерде қандай фазалар өзара тепе-теңдік күйде болады?

Шешуі. (1) нүктеде: жүйе балқыма түрінде болады; (2) нүктеде: екіфазалы жүйе – қорғасынның висмуттағы қатты ерітіндісі (α қатты ерітінді) мен балқыма өзара тепе-теңдік күйде болады; (3) нүктеде: екі қатты ерітінді – қорғасынның висмуттағы қатты ерітіндісі (α қатты ерітінді) және висмуттың қорғасындағы қатты ерітіндісі (β қатты ерітінді) өзара тепе-теңдік күйде болады; (4) нүктеде: жүйе висмуттың қорғасындағы қатты ерітіндісі (β қатты ерітінді) түрінде болады.



11.12-сурет. Қатты күйінде шекті еритін екікомпонентті жүйенің күй диаграммасы

11.20-есеп. Құрамында 95 масс. % қорғасын бар Bi–Pb жүйесі (11.12-сурет) қандай температурада балқи бастайды және алғаш пайда болатын сұйық тамшысының құрамы қандай?

Шешуі. Берілген құрам диаграммадағы (4) нүктеге сәйкес келеді, сондықтан осы нүкте арқылы абсцисса өсіне перпендикуляр тұрғызамыз. Перпендикулярдың солидус (VT_{Pb}) қисығымен қиылысқан нүктесін анықтайық, ол *в* нүктесі, оған сәйкес келетін температура $T_B=230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Осы температурада висмуттың қорғасындағы қатты ерітіндісі балқи бастайды. Пайда болған алғашқы сұйық тамшының (балқыманың) құрамын анықтау үшін *в* нүктесі арқылы абсцисса өсіне параллель түзу (коннода түзуін) жүргізіп, оның ликвидус (ET_{Pb}) қисығымен қиылысқан (*а*) нүктесін табамыз. *а* нүктесі алғашқы пайда болған балқыманың құрамын көрсетеді, ол мынадай: 30 масс. % Bi + 70 масс. % Pb. Балқу процесі барысында қатты ерітінді құрамы VT_{Pb} қисығының бойымен өзгеріп отырады, ал балқыманың құрамы ET_{Pb} қисығының бойымен өзгеріп отырады. $T_3=333\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада қатты ерітінді толығымен балқымаға айналады.

11.21-есеп. Күй диаграммасына (11.12-сурет) сәйкес құрамында 95 масс. % висмут бар Bi–Pb жүйесі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -тан $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -қа дейін суытылды. Суыту барысында фазалардың құрамы қалай өзгереді, соны көрсетіңіз.

Шешуі. Берілген қоспаның құрамы диаграммадағы *к* нүктесіне сәйкес келеді. Суыту барысында температура $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -қа жеткенде (*л* нүктесі) кристалдар (қатты ерітінді) бөліне бастайды. Қатты ерітіндінің құрамы T_{BiP} қисығының бойымен өзгеріп отырады, ал балқыманың құрамы T_{BiE} қисығының бойымен

өзгереді. Температура 177,5 °C-қа жеткенде (**p** нүктесінде) қатты ерітіндінің құрамы бастапқы балқыманың құрамымен теңеседі де, ары қарай балқыма қатып, қатты ерітінді (қорғасынның висмуттағы қатты ерітіндісі) түзіледі. Қатты ерітіндінің құрамы: 95 масс. % Bi + 5 масс. % Pb. Температура 50 °C-қа жеткенде екінші фаза – висмуттың қорғасындағы қатты ерітіндісі – түзіледі. Бірінші қатты ерітіндінің құрамы **oC** қисығының бойымен, ал екінші қатты ерітіндінің құрамы **eD** қисығының бойымен өзгеріп отырады.

11.22-есеп. Құрамында 80 масс. % қорғасын бар Bi–Pb жүйесінің (11.12-сурет) 242 моль мөлшері 50 °C температурада тепе-теңдік күйде делік. Өзара тепе-теңдік күйдегі фазалардың массаларын (кг) есептеңіз. $A_{Bi}=209$ г/моль; $A_{Pb}=207$ г/моль.

Шешуі. Берілген екікомпонентті жүйенің құрамы диаграммада **n** нүктесіне сәйкес келеді. Бұл нүктеде екі фаза – қорғасынның висмуттағы қатты ерітіндісі (α) және висмуттың қорғасындағы қатты ерітіндісі (β) өмір сүреді. **a** қатты ерітіндісінің құрамы **o** нүктесі арқылы анықталады: 95 масс.% Bi + 5 масс. % Pb. Ал **β** қатты ерітіндісінің құрамы **e** нүктесі арқылы анықталады: 5 масс.% Bi + 95 масс. % Pb. Олай болса, қатты ерітінділердегі компоненттердің орташа атомдық массаларын (A_{op}) есептей аламыз:

$$A(\alpha)_{op}=209 \cdot 0,95+207 \cdot 0,05=208,9 \text{ г/моль};$$

$$A(\beta)_{op}=209 \cdot 0,05+207 \cdot 0,95=207,1 \text{ г/моль}.$$

Өзара тепе-теңдік күйдегі екі қатты ерітіндінің массаларының қатынасын иін ережесін қолданып есептей аламыз. Иін ережесіне сәйкес:

$$\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = \frac{ne}{on} = \frac{3}{15} = \frac{1}{5}.$$

Қоспадағы компоненттердің жалпы моль санын ($n(\text{жалпы})$) және қатты ерітінділердегі компоненттердің орташа атомдық массаларын (A_{op}) біле отырып, төмендегі теңдеуді жаза аламыз:

$$n(\text{жалпы}) = 242 = n(\alpha) + n(\beta) = \frac{m(\alpha)}{A(\alpha)_{op}} + \frac{m(\beta)}{A(\beta)_{op}} = \frac{m(\alpha)}{208,9} + \frac{m(\beta)}{207,1}.$$

Соңғы екі теңдеуден қатты ерітінділердің массаларын есептей аламыз:

$$m(\alpha) = 8,4 \text{ кг және } m(\beta) = 41,8 \text{ кг}.$$

12. ҮШКОМПОНЕНТТІ ЖҮЙЕЛЕР

Гиббстің фазалар ережесіне сәйкес тұрақты қысым жағдайында конденсирленген үшкомпонентті жүйе ($K_n=3$) үшін фазалар ережесінің тендеуі былай жазылады:

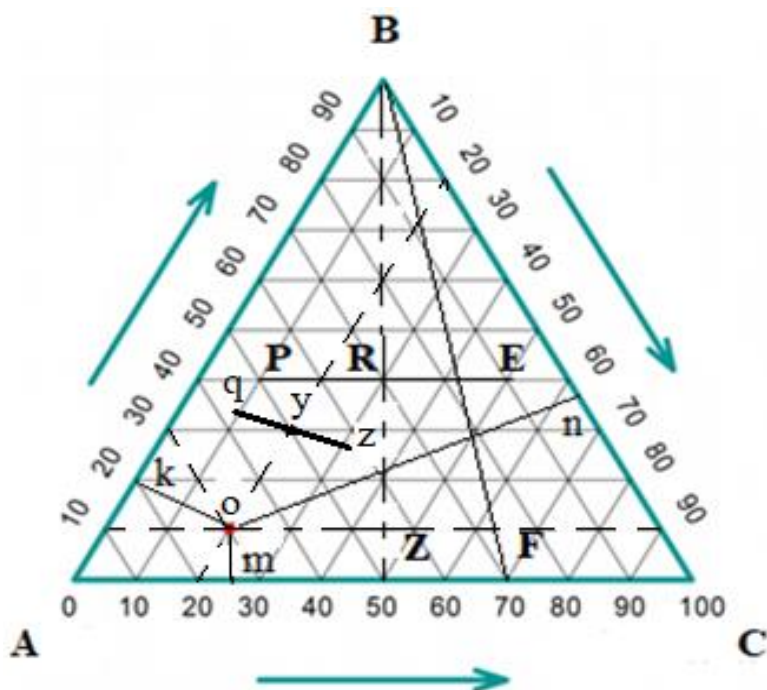
$$C = K_n - \Phi + 1 = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi.$$

Егер қысым мен температура тұрақты болса, онда

$$C = K_n - \Phi = 3 - \Phi. \quad (12.1)$$

Үшкомпонентті жүйелердің үшбұрыштық құрам диаграммасы

Үшкомпонентті жүйелерде айнымалылардың саны төртеу – температура, қысым және екі компоненттің концентрациялары. Әдетте үшкомпонентті жүйелерді тұрақты қысым жағдайында зерттейді. Бұл кезде жүйе қасиеттерінің айнымалыларға байланысты өзгерістерін үшөлшемді (кеңістіктік) диаграмма түрінде көрсетуге болады. Сонда диаграмма үшжақты тікбұрышты призма түрінде көрінеді. Призманың табанын теңқабырғалы үшбұрыш құрайды да, ал биіктігі температураны көрсетеді. Үшбұрыштың төбелері таза А, В және С заттарына сәйкес келеді. Температура тұрақты болса, онда үшкомпонентті жүйенің құрамын теңқабырғалы үшбұрыштық диаграмма арқылы өрнектейді (12.1-сурет).



12.1-сурет. Үшкомпонентті жүйенің құрам диаграммасы

Үшбұрыштық диаграммадан үшкомпонентті қоспаның құрамын анықтаудың екі әдісі бар. Оның біреуі *Гиббс әдісі*. Бұл әдістің көмегімен қоспаның құрамын анықтау (өрнектеу) үшін үшкомпонентті қоспаның құрамын көрсететін нүкте (айталық, **o** нүктесі) арқылы үшбұрыштың қабырғаларына перпендикулярлар (**on**, **om** және **ok**) түсіреді. Сондағы перпендикулярлардың қосындысы сан жағынан теңқабырғалы үшбұрыштың биіктігіне тең болады, оны 100 % деп қарастырады. Сонда әр перпендикуляр қарама-қарсы жатқан компоненттің (мысалы, **on** А компонентінің, **ok** С компонентінің, **om** В компонентінің) қоспадағы проценттік мөлшерін көрсетеді. Мысалы, диаграммадағы **o** нүктесі қоспаның мынадай құрамына сәйкес келеді: А 70 %, В 10 % және С 20 %.

Үшкомпонентті жүйенің құрамын анықтаудың екінші әдісі – ол *Розебум әдісі*. Бұл әдісте алдымен теңқабырғалы үшбұрыштың қабырғаларына арақашықтықтарын бірдей етіп, параллель түзулер жүргізу арқылы қабырғаларын теңдей 10 бөлікке бөледі. Сонан соң үшбұрыштың қабырғасының жалпы ұзындығын 100 % деп қарастырып, 0-ден 100-ге дейін белгілейді. Сонда үшбұрыштың төбелері таза заттардың құрамына (100 %) сәйкес келеді. Берілген нүктеге (айталық, **o** нүктеге) сәйкес келетін қоспа құрамын анықтау үшін сол нүкте арқылы үшбұрыштың қабырғаларына параллель түзулер жүргізеді. Сонан соң көрсетілген шкала бойынша үшбұрыштың әрбір төбесіне қарай қабырға ұзындығын есептейді, ол қарсы жатқан компоненттің қоспадағы проценттік мөлшерін көрсетеді. Демек, диаграммадағы (12.1-сурет) **o** нүктесіне сәйкес келетін қоспаның құрамы мынадай болады: А(70 %), В (10 %) және С(20 %).

Розебум үшбұрышының қабырғасындағы әрбір нүкте екікомпонентті жүйенің құрамына сәйкес келеді. Үшбұрыштың кез келген төбесі арқылы жүргізілген түзу сызықтың бойындағы кез келген нүктеде үшбұрыштың басқа төбелері арқылы сипатталатын компоненттердің қоспадағы мөлшерлерінің өзара қатынасы тұрақты болады. Мысалы, ВZ түзуінің кез келген нүктесінде А мен С компоненттерінің массалық үлестерінің қатынасы 1:1 болады, ал ВF түзуі бойында – 3:7 тең.

Розебум үшбұрышының қабырғасына жүргізілген кез келген параллель түзудің бойында осы параллель түзуге қарама-қарсы жатқан компоненттің қоспадағы мөлшері тұрақты болады. Мысалы, үшбұрыштың (12.1-сурет) АС қабырғасына жүргізілген параллель РЕ түзуінің бойында В компонентінің құрамы тұрақты (40 %).

Үшкомпонентті жүйелерге де иін ережесін қолдануға болады. Айталық, бастапқы қоспаның құрамы R нүктесі арқылы анықталады және берілген температурада осы қоспадан өзара тепе-теңдік күйде болатын екі ерітінді түзілді делік. Сондағы бірінші ерітіндінің құрамы Р нүктесі арқылы, ал екінші ерітіндінің құрамы Е нүктесі арқылы анықталады делік. Сонда, иін ережесіне сәйкес, бірінші ерітіндінің массасының (m_1) екінші ерітіндінің массасына (m_2) қатынасы RE кесіндісінің PR кесіндісіне қатынасына тең болады:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{R E}{P R} ;$$

$$m_1 + m_2 = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы.

Айталық үшкомпонентті қоспаның (12.1-сурет) бастапқы құрамы у нүктесі арқылы сипатталады және қоспадан екіфазалы жүйе түзіледі делік. Бірінші фазаның (1) құрамы q нүктесі арқылы, ал екінші фазаның (2) құрамы z нүктесі арқылы анықталады делік. Сонда иін ережесіне сәйкес, өзара тепе-теңдік күйде болатын фазалардың массаларының қатынасы былай жазылады:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{yz}{qy} ;$$

$$m_1 + m_2 = m(\text{қоспа}).$$

Мұндағы, m_1 мен m_2 – сәйкесінше, бірінші және екінші фазалардың массалары. Егер құрам мольдік үлес арқылы көрсетілген болса, онда фазалардың моль сандарының қатынасы мынаған тең болады:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{yz}{qy} ;$$

$$n_1 + n_2 = n(\text{қоспа}).$$

Мұндағы, n_1 мен n_2 – сәйкесінше, бірінші және екінші фазалардағы компоненттердің моль сандары; $n(\text{қоспа})$ – компоненттердің жүйедегі жалпы моль саны.

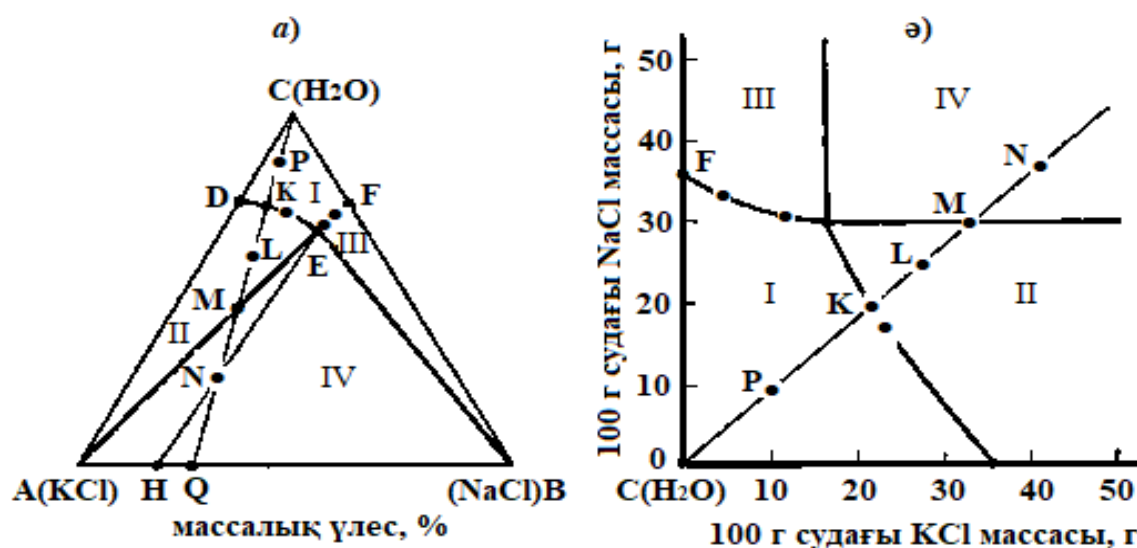
Үшкомпонентті жүйелердегі кристалдар – сұйық тепе-теңдігі

Өзара кристаллогидраттар мен химиялық қосылыстар түзбейтін екі тұздың судағы ерігіштік диаграммасын, яғни өзара ортақ ионы бар екі тұздың судағы ерігіштік диаграммасын қарастырайық. 12.2-суретте $KCl-NaCl-H_2O$ жүйесінің үшбұрыштық және тікбұрыштық ерігіштік диаграммалары көрсетілген.

Диаграммадағы D нүктесі KCl тұзының судағы қаныққан ерітіндісінің концентрациясын, ал F нүктесі $NaCl$ тұзының судағы қаныққан ерітіндісінің концентрациясын сипаттайды. DE қисығының бойында жатқан нүктелер KCl тұзы бойынша қаныққан болып саналатын, KCl мен $NaCl$ тұздарының судағы ерітіндісінің концентрациясын көрсетеді.

DE қисығының бойындағы KCl концентрациясының мәндері D нүктесіндегі мәнінен аз, олай болса мынадай қорытынды жасауға болады: KCl -ң судағы қаныққан ерітіндісіне $NaCl$ тұзын қосқанда, калий хлоридінің судағы ерігіштігі

төмендейді. Соның әсерінен, KCl-ң белгілі бір мөлшері ерітіндіден кристалл түрінде бөлінеді. Ал FE қисығы NaCl тұзы бойынша қаныққан болып саналатын, KCl мен NaCl тұздарының судағы ерітіндісінің концентрациясын көрсетеді.



12.2-сурет. 298 К температурадағы KCl мен NaCl тұздарының судағы ерігіштіктерінің үшбұрыштық және тікбұрыштық диаграммалары

FE қисығының бойындағы NaCl концентрациясының мәндері F нүктесіндегі мәнінен аз, олай болса бұдан мынадай қорытынды туындайды: NaCl-ң судағы қаныққан ерітіндісіне KCl тұзын қосқанда натрий хлоридінің судағы ерігіштігі төмендейді. Соның әсерінен, NaCl-ң белгілі бір мөлшері кристалданады.

E нүктесі берілген температурадағы KCl мен NaCl тұздары бойынша қаныққан осы тұздар ерітіндісінің концентрациясын сипаттайды. E нүктесін *эвтоникалық нүкте* деп, ал осы нүктеге сәйкес келетін ерітіндіні *эвтоникалық ерітінді* деп атайды. Мұндай ерітінді құрамындағы тұздардың жалпы концентрациясы ең жоғары болып табылады, ал ерітінді үстіндегі қаныққан бу қысымы ең төмен мәнге ие болады.

Ерігіштік диаграммасын (12.2, а-сурет) шартты түрде бірнеше аймақтарға бөлуге болады.

I аймақта KCl мен NaCl тұздарының судағы қанықпаған ерітіндісі өмір сүреді. Еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2$.

II аймақта калий хлориді бойынша қаныққан NaCl мен KCl тұздарының судағы ерітіндісі және KCl-ң кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$.

III аймақта натрий хлориді бойынша қаныққан KCl мен NaCl тұздарының судағы ерітіндісі және NaCl-ң кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$.

Е нүктесінде натрий хлориді мен калий хлориді бойынша қаныққан NaCl мен KCl тұздарының судағы ерітіндісі, NaCl кристалдары мен KCl кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады, яғни бұл аймақта үшфазалы жүйе өмір сүреді. Еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$.

IV аймақта құрамы Е нүктесіне сәйкес келетін ерітінді, KCl кристалдары және NaCl кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$.

Үшкомпонентті жүйеден судың изотермиялық булану процесі. Құрамы **P** нүктесі арқылы анықталатын NaCl–KCl–H₂O жүйесінен (12.2, а-сурет) судың изотермиялық жағдайда булану процесін қарастырайық.

Үшкомпонентті жүйеден су изотермиялық жағдайда буланғанда қоспаның құрамындағы тұздардың массалары өзгермейді, олай болса олардың массаларының өзара қатынасы да тұрақты болып қалады. Сондықтан судың булану процесі барысында жүйеде орын алатын фазалық өзгерістерді екі тұздың концентрацияларының тұрақты қатынасына сәйкес келетін түзу сызықты (**CQ**) пайдаланып қарастырған дұрыс.

Булану барысында судың жүйедегі концентрациясы **P** нүктесінен **K** нүктесіне дейін азайғанда ерітіндідегі тұздардың жалпы концентрациясы артады, бірақ әлі де болса қанықпаған ерітінді түзіледі. Жүйенің құрамы **K** нүктесіне жеткенде KCl бойынша қаныққан ерітінді түзіледі де, нәтижесінде ерітіндіден KCl кристалдары бөліне бастайды. Судың ары қарай булануы барысында (**K** нүктесінен **M** нүктесіне дейін) калий хлориді кристалдарының массасы артады, ал ерітіндідегі NaCl тұзының концентрациясы өсе түседі. Ерітіндінің концентрациясы **KE** қисығының бойымен өзгеріп отырады. Қоспа құрамы **E** нүктесіне жеткенде NaCl және KCl тұздарымен қаныққан ерітінді түзіледі. Соның нәтижесінде ерітіндіден калий хлориді мен натрий хлориді тұздарының кристалдары бірізмілде бөліне бастайды. **E** нүктесінде үшфазалы жүйе – KCl мен NaCl кристалдары және осы тұздардың судағы ерітіндісі – түзіледі. Бұл нүктеде жүйенің еркіндік дәрежесі: $C = K_n - \Phi = 3 - 3 = 0$.

Суды буландыру процесін ары қарай (**M** нүктесінен **Q** нүктесіне дейін) жалғастыратын болсақ, ерітіндіден бөлініп шыққан KCl мен NaCl кристалдарының массалары арта түседі де, **Q** нүктесіне жеткенде қоспа толығымен сусызданады. Жүйеде тек KCl мен NaCl кристалдары қалады. Изотермиялық жағдайда судың булануы барысында түзілетін фазалардың массаларын *иін ережесін* қолданып есептеуге болады.

Үшкомпонентті жүйелерге иін ережесін қолдану. Айталық, үшкомпонентті жүйенің құрамы **N** нүктесі арқылы анықталады делік (12.2-сурет). Бұл нүктеде үш фаза – екі тұзбен қаныққан ерітінді, KCl кристалдары және NaCl кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Ерітіндінің құрамы **E** нүктесіне сәйкес келеді, ал KCl мен NaCl кристалдары қоспасының құрамы үшбұрыштың **AB** қабырғасы бойында жатқан **H** нүктесі арқылы анықталады.

Үшкомпонентті қоспаның жалпы массасын **m**, тепе-теңдік күйдегі ерітіндінің массасын **m₁**, ал KCl мен NaCl кристалдары қоспасының массасын **m₂** деп белгілейік. Сонда иін ережесіне сәйкес, бастапқы құрамы **N** нүктесі арқылы

анықталатын жүйеде өзара тепе-теңдік күйде болатын ерітіндінің массасының кристалдар қоспасының массасына қатынасы $\frac{HN}{NE}$ кесіндісінің $\frac{HN}{NE}$ кесіндісіне қатынасындай болады (12.2-сурет):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{HN}{NE}; \quad (12.5)$$

$$m = m_1 + m_2.$$

Фазалардың массаларын біле отырып, тұздардың әр фазадағы және жалпы массаларын төмендегі теңдеулер арқылы есептеуге болады:

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})_1 + m(\text{NaCl})_2 = m_1 \cdot \omega(\text{NaCl})_1 + m_2 \cdot \omega(\text{NaCl})_2;$$

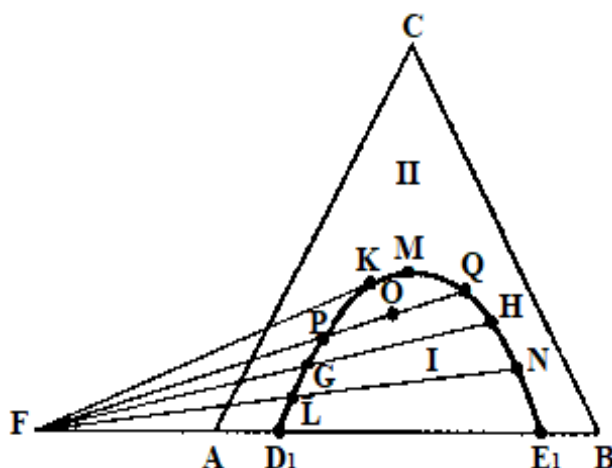
$$m(\text{KCl}) = m(\text{KCl})_1 + m(\text{KCl})_2 = m_1 \cdot \omega(\text{KCl})_1 + m_2 \cdot \omega(\text{KCl})_2.$$

Мұндағы, $m(\text{NaCl})_1$ мен $m(\text{KCl})_1$ – тұздардың ерітіндідегі массалары; $m(\text{NaCl})_2$ мен $m(\text{KCl})_2$ – қатты фазадағы тұздар кристалдарының массалары; $\omega(\text{NaCl})_1$ мен $\omega(\text{KCl})_1$ – тұздардың ерітіндідегі массалық үлестері; $\omega(\text{NaCl})_2$ мен $\omega(\text{KCl})_2$ – қатты фазадағы тұздардың массалық үлестері.

Үшкомпонентті жүйелердегі сұйық тепе-теңдігі. Күнделікті өмірде өзара шекті араласатын немесе мүлдем араласпайтын сұйықтар жиі ұшырасады. Осындай екікомпонентті жүйеге үшінші затты қосқанда ол өзара араласпайтын екі сұйықта таралуы мүмкін. Үшінші компоненттің әсерінен, тіпті екі сұйықтың бір-бірінде ерігіштігі өзгеруі (жақсаруы) мүмкін. Мысалы, хлороформ мен су өзара шекті араласады, енді осы екі сұйық қоспасына сірке қышқылын қосатын болсақ, хлороформ мен судың өзара ерігіштіктері арта түседі де, тіпті қышқылдың едәуір үлкен концентрациясында сұйықтар өзара еріп, біртекті гомогенді ерітіндіге айналады.

Үшкомпонентті жүйелердегі сұйықтардың өзара ерігіштігі қысымға, температураға және қоспаның құрамына байланысты. Тұрақты температура мен қысым жағдайында үшкомпонентті жүйелердегі сұйықтардың өзара ерігіштігін үшбұрыштық диаграммалар арқылы өрнектеуге болады. Сонда сұйықтардың белгілі бір салмақ қатынасында жүйеде екі фаза (ерітінді) түзілуі мүмкін. Мұндай екі фазалы аймақтар біреу, екеу, тіпті үшеу де болуы ғажап емес. Енді солардың ерігіштік диаграммаларын қарастырайық.

12.3-суретте тұрақты температура мен қысым жағдайында екіфаза (ерітінді) түзілетін үшкомпонентті сұйықтар қоспасының ерігіштік диаграммасы көрсетілген. Диаграмманы шартты түрде екі аймаққа – I және II аймақтарға – бөліп қарастыруға болады. II аймақта, яғни D_1ME_1 еру қисығының сыртында жатқан аймақта, жүйе гомогенді. Бұл аймақта сұйықтар өзара шексіз ериді (араласады). Гиббстің фазалар ережесіне (12.1 теңдеуге) сәйкес, жүйенің еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2$.



12.3-сурет. Екі фаза (ерітінді) түзілетін үшкомпонентті жүйенің ерігіштік диаграммасы

I аймақта, яғни D_1ME_1 қисығының ішінде жатқан аймақта, жүйе гетерогенді. Бұл аймақта үшкомпонентті жүйеде екі фаза (ерітінді) түзіледі. Жүйенің еркіндік дәрежесі: $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$. Сонда өзара тепе-теңдік күйде болатын екі ерітіндінің құрамдары D_1ME_1 қисығы арқылы анықталады. Ерітінділердің құрамдарын анықтау үшін бинодаль түзулерін жүргізеді. *Бинодаль (коннода) түзулері* деп өзара тепе-теңдік күйде болатын екі фазаның (сұйық ерітінділердің) құрамдарын көрсететін нүктелерді өзара қосатын түзу сызықтарды айтады.

Еру диаграммасына бинодаль түзулерін жүргізу үшін *Тарасенков ережесіне* жүгінеді. Ол ережеге сәйкес, *жүйеде өзара тепе-теңдік күйде болатын ерітінділердің құрамдарын көрсететін нүктелерді қосатын коннода түзулерін (PQ, GH, LN, т.б.) созатын болсақ, олардың бәрі үшбұрыштың сыртында және оның бір қабырғасы бойында жататын белгілі бір нүктеде (F) қиылысады* (12.3-сурет).

Сонда коннода түзулерінің D_1ME_1 қисығымен қиылысқан нүктелері үшкомпонентті жүйеде өзара тепе-теңдік күйде болатын екі ерітіндінің құрамдарын көрсетеді. Бинодаль түзулерінің дәл орталарын көрсететін нүктелерді белгілеп, сонан соң оларды түзу сызықпен өзара қосатын болсақ, сондағы осы түзудің еру қисығымен (D_1ME_1) қиылысқан нүктесі (*K нүктесі*) жүйенің *критикалық еру нүктесі* деп аталады. Критикалық еру нүктесінде екі ерітіндінің құрамы өзара теңеседі. *K* нүктесінен жоғары жатқан аймақта сұйықтар өзара шексіз араласып кетеді. Диаграммадан мынаны аңғаруға болады: А және В сұйықтарынан тұратын ерітінділердегі С компонентінің мөлшері артқан сайын, олардың бір-бірінде ерігіштігі жақсара түседі.

Енді өзара жанасушы екі ерітіндінің құрамын анықтауды қарастырайық. Айталық, үшкомпонентті сұйықтар қоспасының бастапқы құрамы *O* нүктесі арқылы анықталады делік. Сонда жүйеде өзара тепе-теңдік күйде болатын екі ерітіндінің құрамдары *P* және *Q* нүктелері арқылы анықталады.

Үшкомпонентті сұйықтар жүйелеріне де иін ережесін қолдануға болады. Сонда, бастапқы құрамы *O* нүктесі арқылы анықталатын жүйедегі өзара тепе-

теңдік күйде болатын, құрамдары сәйкесінше, Р және Q нүктелері арқылы анықталатын екі ерітіндінің массаларының бір-біріне қатынасы **OQ** кесіндісінің **PQ** кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{OQ}{PQ}; \quad (12.6)$$

$$m(\text{қоспа}) = m_1 + m_2.$$

Мұндағы, m_1 мен m_2 – сәйкесінше, құрамдары **P** және **Q** нүктелері арқылы анықталатын бірінші және екінші ерітіндінің массалары; $m(\text{қоспа})$ – қоспаның жалпы массасы. Әр ерітіндінің массасы мен құрамын біле отырып, олардың құрамындағы компоненттердің массаларын есептеуге болады.

Бірінші ерітіндіде:

$$m(A)_1 = m_1 \cdot \omega(A)_1; \quad m(B)_1 = m_1 \cdot \omega(B)_1; \quad m(C)_1 = m_1 \cdot \omega(C)_1;$$

$$m_1 = m(A)_1 + m(B)_1 + m(C)_1.$$

Мұндағы $m(A)_1$, $m(B)_1$ және $m(C)_1$ – бірінші ерітіндідегі, сәйкесінше, А, В және С компоненттерінің массалары; $\omega(A)_1$, $\omega(B)_1$ және $\omega(C)_1$ – бірінші ерітіндідегі, сәйкесінше, А, В және С компоненттерінің массалық үлестері.

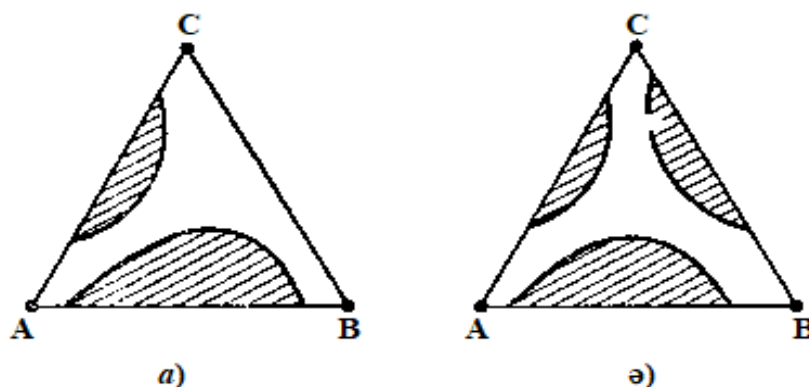
Екінші ерітіндіде:

$$m(A)_2 = m_2 \cdot \omega(A)_2; \quad m(B)_2 = m_2 \cdot \omega(B)_2; \quad m(C)_2 = m_2 \cdot \omega(C)_2;$$

$$m_2 = m(A)_2 + m(B)_2 + m(C)_2.$$

Мұндағы $m(A)_2$, $m(B)_2$ және $m(C)_2$ – екінші ерітіндідегі, сәйкесінше, А, В және С компоненттерінің массалары; $\omega(A)_2$, $\omega(B)_2$ және $\omega(C)_2$ – екінші ерітіндідегі, сәйкесінше, А, В және С компоненттерінің массалық үлестері.

Практикада екі немесе үш екіфазалық аймақтары бар үшкомпонентті жүйелер де жиі ұшырасады (12.4-сурет).



12.4-сурет. Екі (а) және үш (ə) екіфазалық аймақтары (екі ерітінді) бар үшкомпонентті жүйелердің құрам диаграммалары

Мұндай жүйелерге су-фенол-анилин, су-фенол-үшэтиламин (екі екіфазалық аймақтары бар) қоспаларын, сонымен бірге су-нитробензол-гексан және су-анилин-гексан (үш екіфазалық аймақтары бар) қоспаларын жатқызуға болады. Диаграммалардағы ашық аймақтарда біртекті гомогенді ерітінді түзіледі, ал торланған аймақтарда екі ерітінді бірізгіде өзара тепе-теңдік күйде болады.

Өзара мүлдем араласпайтын сұйықтар қоспалары

Табиғатта өзара мүлдем ерімейтін екікомпонентті жүйелер кездеседі. Мысалы, эфир майлары – су, хлороформ – су, т.б. Мұндай жүйелерде қоспаның құрамына байланыссыз әр компоненттің парциалдық қысым (P_A және P_B) олардың таза күйіндегі парциалдық қысымдарына тең болады.

Дальтон заңына сәйкес, ерітіндінің үстіндегі жалпы қысым компоненттердің парциалдық қысымдарының қосындысына тең:

$$P = P_A + P_B.$$

Қоспа үстіндегі жалпы бу қысымы қоршаған ортаның қысымымен теңескенде, яғни $P = P_A + P_B = 1$ атм болғанда сұйық қайнайды. Олай болса, бір-бірінде ерімейтін (араласпайтын) сұйықтар қоспаларының қайнау температурасы әрқашан құрамындағы компоненттердің қайнау температураларынан төмен болады және ол қоспаның құрамына байланысты емес.

Қоспаның бұл қасиетін қайнау температурасы жоғары болып келетін көптеген органикалық сұйықтарды бөліп алу үшін қолданады. Ол үшін органикалық сұйыққа онымен араласпайтын, қайнау температурасы төмендеу сұйық қосады. Бұл мақсатта көбінесе суды пайдаланады. Практикада айдалатын сұйыққа су қосып қайнатады. Су қосып айдау әдісін *су буымен айдау әдісі* деп атайды. Сонда конденсатта екі компонент те болады, олар екі қабат түзеді. Одан органикалық қабатты бөлгіш ыдыс арқылы бөліп алады.

Егер өзара араласпайтын екі сұйық қоспасына үшінші компонентті қосатын болсақ, ол екі сұйық арасына белгілі бір заңдылықпен (сұйықтарда ерігіштігіне байланысты) тарайды. Сонда (9.2) теңдеуге сәйкес, жүйеде тепе-теңдік күй орнаған соң үшінші компоненттің әр сұйықтағы (I және II фазалардағы) химиялық потенциалдары өзара тең болады: $\mu_3^I = \mu_3^{II}$.

Үшінші компоненттің химиялық потенциалын оның әр сұйықтағы активтігі (a) арқылы өрнектеп жазатын болсақ:

$$\mu_3^I = \mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I; \quad \mu_3^{II} = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}.$$

Мұндағы μ_3^0 – үшінші компоненттің стандарттық химиялық потенциалы. Олай болса:

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}.$$

Теңдеудегі тұрақты шамаларды біріктіретін болсақ, келесі теңдеу пайда болады:

$$\frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = \ln \frac{a_3^I}{a_3^{II}}. \quad (12.7)$$

Температура тұрақты болса, теңдіктің сол жағындағы шама да тұрақты болады. Оны $\ln K_T$ деп белгілейік. Олай болса (12.7) теңдеуді басқаша былай жаза аламыз:

$$\frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = \ln K_T = \ln \frac{a_3^I}{a_3^{II}}. \quad (12.8)$$

Соңғы теңдеуден

$$K_T^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}}.$$

Мұндағы K_T^0 – термодинамикалық таралу константасы. (12.8) теңдеуді *Нернстің таралу заңының теңдеуі* деп атайды.

Демек, Нернстің таралу заңына сәйкес, тұрақты температурада өзара араласпайтын немесе шекті араласатын екі сұйық қоспасына үшінші компонентті қосқанда, ол екі сұйық арасына белгілі бір тұрақты концентрациялар (массалар) қатынасында таралады.

Таралу заңы теңдеуіндегі активтікті концентрациямен өрнектеп жазуға болады. (8.14) теңдеуге сәйкес:

$$K_T^0 = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \frac{c_3^I \cdot \gamma_3^I}{c_3^{II} \cdot \gamma_3^{II}} = D \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}}. \quad (12.9)$$

Мұндағы c_3^I мен c_3^{II} – үшінші компоненттің, сәйкесінше, бірінші (экстрагенттегі) және екінші фазадағы (ерітіндідегі) концентрациялары; γ_3^I мен γ_3^{II} – үшінші компоненттің, сәйкесінше, бірінші (экстрагенттегі) және екінші фазадағы (ерітіндідегі) активтік коэффициенттері; D – таралу коэффициенті.

$$D = \frac{c_3^I}{c_3^{II}}. \quad (12.10)$$

Егер үшінші компоненттің екі сұйықтағы ерітінділері сұйытылған болса, бұл кезде компоненттің активтік коэффициенттерін бірге тең деп санауға

болады. Бұл жағдайда (12.9) теңдеудегі активтіктерді концентрациямен алмастыруға болады:

$$K_T^0 = D = \frac{c_3^I}{c_3^{II}}. \quad (12.11)$$

(12.11) теңдеу еріткіштің екеуінде де иондарға диссоциацияланбайтын немесе ассоциаттар түзбейтін заттар үшін орындалады. Егер еріген зат диссоциацияланатын немесе ассоциаттар түзетін болса, онда соңғы теңдеуге түзету коэффициентін енгізу керек.

Егер еріген зат (бинарлы электролит) еріткіштің біреуінде (айталық I еріткіште) иондарға диссоциацияланатын болса ($AB \leftrightarrow A + B$) және диссоциациялану дәрежесі бірден төмен болса, бұл кезде диссоциациялану константасын (K_D) ескеру керек:

$$K_D = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{c_A^2}{c_{AB}}; \quad c_{AB} = \frac{c_A^2}{K_D}.$$

Онда таралу коэффициенті былай жазылады:

$$D = \frac{c_3^I}{c_3^{II}} = \frac{c_{AB}^I}{c_3^{II}} = \frac{(c_A^I)^2}{c_3^{II} \cdot K_D}. \quad (12.12)$$

Егер еріген зат I еріткіште ассоциаттар түзетін болса ($2AB \leftrightarrow (AB)_2$) және ассоциациялану дәрежесі бірге жуық болса, бұл кезде ассоциациялану константасын (K_{acc}) ескеру керек:

$$K_{acc} = \frac{c_{(AB)_2}}{c_{AB}^2}; \quad c_{AB} = \sqrt{\frac{c_{(AB)_2}}{K_{acc}}}.$$

Онда таралу коэффициентін анықтауға арналған теңдеу былай жазылады:

$$D = \frac{c_3^I}{c_3^{II}} = \frac{c_{AB}^I}{c_3^{II}} = \frac{(c_{(AB)_2}^I)^{1/2}}{c_3^{II} \cdot (K_{acc})^{1/2}}. \quad (12.13)$$

Экстракция

Экстракция деп суда еріген затты сумен араласпайтын екінші органикалық сұйыққа (экстрагентке) көшіріп бөліп алу процесін айтады. Затты ерітіндіден

экстракциялау үшін ол экстрагентте жақсырақ еруі тиіс. Экстракция бір рет жасалуы немесе бірнеше рет қайта жасалуы мүмкін.

Затты судағы ерітіндісінен бөліп алу (экстракциялау) процесінің тиімділігін арттыру үшін экстрагенттің аз мөлшерімен (V көлемімен) бірнеше рет жасаған жөн:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)^n. \quad (12.14)$$

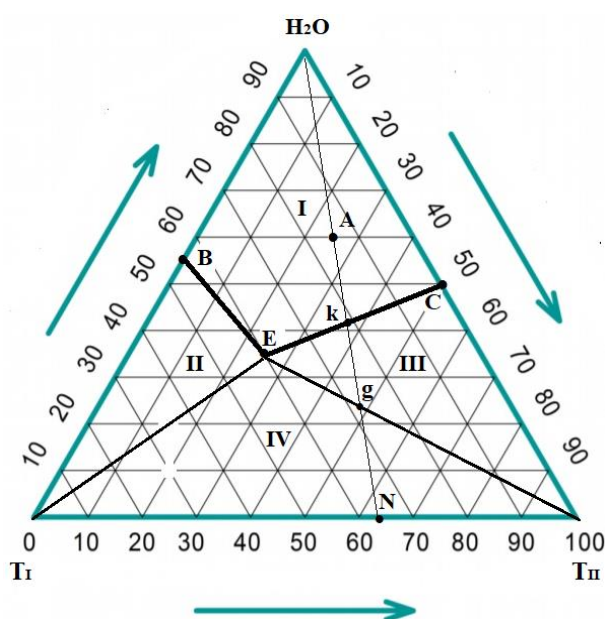
Мұндағы m_0 – экстракцияланатын заттың (үшінші компоненттің) судағы ерітіндісіндегі бастапқы мөлшері; m_n – n рет экстракциялағаннан кейін заттың ерітіндіде экстракцияланбай қалған мөлшері; V_0 – экстракция жүретін ерітіндінің көлемі; V – экстрагенттің көлемі. Олай болса, заттың экстракцияланған мөлшері мынаған тең болады:

$$m = m_0 - m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)^n \right]. \quad (12.15)$$

Экстракция әдісі өндірісте кеңінен қолданылады. Экстракция көмегімен өндірістік суларды құрамындағы зиянды заттардан тазалауға немесе сұйық қоспаның құрамынан қажетті (пайдалы) компоненттерді бөліп алуға болады.

Есептер.

12.1-есеп. Құрамында аттас ион бар екі тұздан (T_I және T_{II}) және судан тұратын үшкомпонентті ерітіндінің құрамы **A** нүктесіне (15% T_I , 25 % T_{II} және 60% H_2O) сәйкес келеді (12.5-сурет).



12.5-сурет. Құрамында аттас ион бар екі тұздың суда ерігіштік диаграммасы

T_I тұзының судағы ерігіштігі 45 % (В нүктесі), ал T_{II} тұзының судағы ерігіштігі 50 % (С нүктесі). Осы тұздардың судағы бірге ерігіштігі 40 % T_I және 25 % T_{II} (Е нүктесі). Диаграммадан жүйенің қандай фазалық күйлерде бола алатындығын анықтаңыз. Қоспадан су изотермиялық жағдайда буланғанда қандай тұз бірінші кристалданады? Егер бастапқы ерітіндінің массасы 1 кг болса, кристалдану басталу үшін судың қандай массасын буландыру керек? T_I және T_{II} тұздары бірге кристалдана бастауы үшін судың қандай массасын буландыру керек?

Шешуі. Изотермиялық жағдайда су буланғанда қоспадағы T_I және T_{II} тұздарының массалары өзгермейді, олай болса олардың массаларының қатынасы да тұрақты болады. Сондықтан судың изотермиялық булану түзуі үшбұрыштың 100 % H_2O құрамына сәйкес келетін төбесінен басталып, А нүктесі арқылы өтіп, үшбұрыштың табанына дейін созылуы тиіс (H_2OAN түзуі).

ВЕС қисығынан жоғары жатқан (I) аймақта бірфазалы ерітінді түзіледі, жүйенің еркіндік дәрежесі: $C=3-F=3-1=2$. ВЕТ_I қисығымен шектелген (II) аймақта T_I тұзымен қаныққан, құрамында T_I және T_{II} тұздары бар ерітінді мен T_I тұзының кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Ерітіндінің құрамы ВЕ түзуі бойымен өзгереді. Жүйенің еркіндік дәрежесі: $C=3-2=1$. СЕТ_{II} қисығымен шектелген (III) аймақта T_{II} тұзымен қаныққан, құрамында T_I және T_{II} тұздары бар ерітінді мен T_{II} тұзының кристалдары өзара тепе-теңдік күйде болады. Ерітіндінің құрамы ЕС түзуі бойымен өзгереді. Жүйенің еркіндік дәрежесі: $C=3-2=1$. Т_IЕТ_{II} қисығының астында жатқан (IV) аймақта T_I тұзының кристалдары және T_{II} тұзының кристалдары өмір сүреді. Жүйенің еркіндік дәрежесі: $C=3-2=1$. Ерітінді толық сусызданғанда жүйеде T_I және T_{II} тұздарының кристалдары қалады. Қатты фазаның құрамы N нүктесіне сәйкес келеді. Е нүктесінде үш фаза – T_I тұзының кристалдары, T_{II} тұзының кристалдары және ерітінді өзара тепе-теңдік күйде болады. Жүйенің еркіндік дәрежесі: $C=3-3=0$.

Бастапқы құрамы А нүктесі арқылы анықталатын жүйені изотермиялық жағдайда сусыздандырғанда, қоспаның құрамы AN түзуінің бойымен өзгереді. Сусыздандырудың бастапқы кезеңінде, А нүктесінен k нүктесіне дейін судың мөлшері азаяды да, ерітінді құрамындағы T_I және T_{II} тұздарының концентрациялары арта түседі. k нүктесіне жеткенде ерітінді T_{II} тұзы бойынша қанығады да, ерітіндіден T_{II} тұзы кристалдана бастайды. Демек, изотермиялық сусыздандыру барысында бірінші болып T_{II} тұзы кристалданады. Екіфазалы жүйе (T_{II} кристалдары мен ерітінді) түзіледі. Кристалдану барысында ерітіндінің құрамы kE түзуінің бойымен өзгеріп отырады. g нүктесінде үшінші фаза – T_I тұзының кристалдары түсе бастайды. Бұл кезде үшфазалы жүйе – T_I тұзының кристалдары мен T_{II} тұзының кристалдары және ерітінді – түзіледі. Ерітіндінің құрамы эвтоника (Е) нүктесіне сәйкес келеді. gN аралығында екіфазалы жүйе – T_I тұзы мен T_{II} тұзының кристалдары өмір сүреді.

Кристалдану басталу үшін массасы 1 кг қоспадан судың қанша мөлшерін буландыру керек, соны есептейік. Алдымен бастапқы қоспадағы (А нүктесіндегі) тұздар мен судың массаларын есептейік: $m(T_I+T_{II})_A = 1000 \cdot 0,40 = 400$ г; $m(H_2O)_A = 1000 \cdot 0,60 = 600$ г.

Енді k нүктесіндегі қоспаның құрамын анықтайық: 21 % T_I , 37 % T_{II} және 42 % H_2O . Изотермиялық сусыздану барысында тұздардың массалары өзгермейді, тек судың массасы өзгереді. Олай болса, k нүктесінде:

$$400 \text{ г } (T_I + T_{II}) \text{ тұздар} \text{ ----- } (21+37) \% \text{ тұздар;}$$

$$m(H_2O)_k \text{ ----- } 42\% H_2O. \text{ Бұдан, } m(H_2O)_k = 289,66 \text{ г.}$$

Демек, алғашқы кристалдар түсе бастауы үшін, құрамы A нүктесі арқылы анықталатын қоспаның құрамынан $\Delta m(H_2O)_k = 600 - 289,66 = 310,34$ г суды ұшырып жіберу керек.

Енді ерітіндіден T_I және T_{II} тұздары бірізгілікте (g нүктесінде) кристалдануы үшін ерітіндіден судың қандай мөлшерін ұшырып жіберу керек, соны есептейік. Ол үшін g нүктесіндегі жүйенің құрамын анықтайық, өйткені осы нүктеде екі тұз бірізгілікте кристалдана бастайды: 28 % T_I , 48 % T_{II} және 24 % H_2O . Осы құрамды ескере отырып, пропорция құрайық:

$$400 \text{ г } (T_I + T_{II}) \text{ тұздары} \text{ ----- } (28+48) \% \text{ тұздар;}$$

$$m(H_2O)_g \text{ ----- } 24\% H_2O. \text{ Бұдан, } m(H_2O)_g = 126,32 \text{ г.}$$

Демек, T_I және T_{II} тұздары бірізгілікте кристалдана бастауы үшін, құрамы A нүктесі арқылы анықталатын қоспаның құрамынан $\Delta m(H_2O)_g = 600 - 126,32 = 473,68$ г суды ұшырып жіберу керек.

12.2-есеп. A , B және C сұйық компоненттерінен тұратын үшкомпонентті жүйенің жалпы массасы 1 кг және құрамы y нүктесіне (12.1-сурет) сәйкес келеді делік. Берілген температурада үшкомпонентті жүйеден екі ерітінді түзіледі де, олардың құрамдары q (I ерітінді) және z (II ерітінді) нүктелері арқылы анықталады. Өзара тепе-теңдік күйдегі ерітінділер құрамындағы компоненттердің массаларын есептеңіз.

Шешуі. Иін ережесіне сәйкес, бірінші ерітінді массасының екінші ерітіндінің массасына қатынасы yz кесіндісінің qu кесіндісіне қатынасындай болады:

$$\frac{m(I)}{m(II)} = \frac{yz}{qu} = \frac{1}{1} = 1.$$

$$m(\text{қоспа}) = m(I) + m(II). \text{ Бұдан, } m(I) = 500 \text{ г және } m(II) = 500 \text{ г.}$$

Енді ерітінділердің құрамдарын және олардағы компоненттердің массаларын есептейік.

I ерітінді құрамы (q нүктесінде): 57 % A , 34 % B және 9 % C .

Компоненттердің массалары: $m(A)_I = 500 \cdot 0,57 = 285$ г;

$m(B)_I = 500 \cdot 0,34 = 170$ г және $m(C)_I = 500 \cdot 0,09 = 45$ г.

Демек, I ерітінді 285 г A , 170 г B және 45 г C компоненттерінен тұрады.

II ерітінді құрамы (z нүктесінде): 42 % A , 27 % B және 31 % C .

Компоненттердің массалары: $m(A)_{II} = 500 \cdot 0,42 = 210$ г;

$m(B)_{II} = 500 \cdot 0,27 = 135$ г және $m(C)_{II} = 500 \cdot 0,31 = 155$ г.

Демек, II ерітінді 210 г А, 135 г В және 155 г С компоненттерінен тұрады.

12.3-есеп. Пенициллиннің өндірістік сұйықтағы 1 л ерітіндісі (концентрациясы $C=0,5$ г/л) берілген. Пенициллинді ерітіндіден амилацетат (экстрагент) арқылы экстракциялайды. Пенициллиннің таралу коэффициенті 25. 300 мл амилацетатты бір рет қолданып экстракциялағаннан кейін және бұл көлемді теңдей үш бөлікке бөліп, 3 рет экстракциялағаннан кейінгі ерітіндіде экстракцияланбай қалған пенициллиннің концентрациясын анықтаңыз.

Шешуі. Пенициллиннің экстракцияланбай қалған мөлшерін есептеу үшін (12.14) теңдеуді қолданайық.

1) Экстрагенттің 300 мл көлемін бір рет ($n=1$) қолданғанда:

$$m_n = m_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)^n = 0,5 \cdot \left(\frac{1000}{1000 + 25 \cdot 300} \right) = 0,0588.$$

2) Экстрагенттің 300 мл көлемін теңдей үш бөлікке бөліп үш рет экстракция жүргізгеннен кейін ($n=3$):

$$m_n = m_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)^n = 0,5 \cdot \left(\frac{1000}{1000 + 25 \cdot 100} \right)^3 = 0,0117.$$

Демек, экстрагентті теңдей үш бөлікке бөліп экстракциялағанда пенициллиннің ерітіндідегі концентрациясы, шамамен, бес есеге азаяды.

12.4-есеп. 4 л дийодтың судағы ерітіндісі ($C=0,5$ г/л) берілген. Дийодты судан экстракциялау үшін экстрагент ретінде күкірттікөміртекті (CS) пайдаланады. Дийодтың таралу коэффициенті 59. Әрбір экстракциялау процесінде 100 мл экстрагент қолданғанда судағы дийодтың 99 %-ын бөліп алу үшін экстракция процесін қанша рет жүргізу керек?

Шешуі. (12.15) теңдеуді түрлендіріп жазайық:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_n) \cdot 100\%}{m_0} = 100\% \cdot \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)^n \right].$$

Мұндағы α – заттың экстракцияланған мөлшері (экстракциялану дәрежесі), %. Теңдеуді түрлендіріп, сонан соң екі жағын да логарифмдейік:

$$\frac{100-\alpha}{100} = \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)^n; \quad \lg \left(\frac{100-\alpha}{100} \right) = n \cdot \lg \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right).$$

Енді $\alpha = 99 \%$ екендігін ескеріп, соңғы теңдеуден n мәнін есептейік:

$$n = \frac{\lg \left(\frac{100-\alpha}{100} \right)}{\lg \left(\frac{V_0}{V_0 + D \cdot V} \right)} = \frac{\lg \left(\frac{100-99}{100} \right)}{\lg \left(\frac{4}{4 + 59 \cdot 0,1} \right)} = \frac{-2}{-0,394} = 5,07 \approx 5.$$

Демек, дийодтың 99 %-ын бөліп алу үшін экстрагенттің 100 мл көлемімен бес рет экстракциялау керек.

13. ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА ЖӘНЕ КАТАЛИЗ

Химиялық кинетика реакциялардың жылдамдықтарын және оларға әсер ететін факторларды зерттейтін физикалық химияның саласы. Химиялық кинетика сипаттау әдісіне қарай *формальдық* және *молекулалық* болып екі топқа бөлінеді.

Формальдық кинетика химиялық реакцияларды тәжірибелік мәндерге сүйене отырып сипаттайды.

Молекулалық кинетика реакцияларды бөлшектердің қасиеттерін анықтайтын молекулалық нәтижелерге сүйене отырып зерттейді.

Химиялық реакциялардың бағыты мен тереңдігі термодинамика заңдары арқылы анықталады. Химиялық реакциялардың жылдамдықтары химиялық кинетиканың заңдары арқылы анықталады.

Химиялық кинетика химиялық технологияның теориялық негізі болып саналады.

Химиялық системаның берілген жағдайдағы реакцияласуға қабілеті химиялық реакцияның жылдамдығы мен жүру тереңдігі арқылы сипатталады. Термодинамиканың II заңына сәйкес Р мен Т тұрақты болғанда реакцияның жүру бағыты мен тереңдігі Гиббс энергиясының өзгерісі (ΔG) арқылы анықталады. Реакцияның химиялық ынтықтығының өлшемі ретінде стандартты жағдайдағы ΔG°_{298} қарастырылады.

Бастапқы заттар мен өнімдердің парциалдық қысымдары (активтіктері) бірге тең болғанда ΔG°_{298} шамасы арқылы реакцияның жүру ықтималдығын анықтауға болады. Алайда, $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ жағдай химиялық реакцияның жүруінің *міндетті*, бірақ *жеткіліксіз шарты* болып саналады.

Мысалы, $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ реакциясы үшін 298 К мен $1,013 \times 10^5$ Па жағдайында $\Delta G^{\circ}_{298} = -229$ кДж/моль < 0 . Яғни, реакция соңына дейін жүруі тиіс. Алайда, тәжірибе көрсеткендей, стандартты жағдайда H_2 мен O_2 қоспасы ұзақ уақыт бойы өзгеріске ұшырамайды.

Егер қоспаға катализатор (Pt) қосатын болсақ, реакция секундтың бірнеше бөлігінде жүріп, аяқталады. Демек, $\Delta G < 0$ жағдайы тұрақты Р мен Т жағдайында химиялық жүйенің реакцияласу қабілетінің *термодинамикалық шарты* болып саналады.

Химиялық жүйенің реакцияласу қабілетінің *кинетикалық шарты* болып реакцияның жылдамдығы саналады. Әрбір элементар реакция белгілі бір жылдамдықпен жүреді.

Химиялық реакцияның жылдамдығы бірлік көлем мен бірлік уақыттағы берілген компонент мөлшерінің (моль санының) өзгерісі арқылы анықталады:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = \pm \frac{dc}{d\tau}, \quad (13.1)$$

мұндағы n – берілген компоненттің V көлемдегі τ уақыттағы мөлшері; c – концентрация.

Егер реакция тұрақты көлем жағдайында жүрсе, онда реакцияның жылдамдығы бірлік уақыттағы заттың концентрациясының өзгерісі арқылы анықталады деп айтуға болады.

СИ жүйесінде реакция жылдамдығының өлшем бірлігі: моль $\times$ м⁻³ $\times$ с⁻¹.

Реакция жылдамдығы әрқашан оң шама. Сондықтан, егер реакция жылдамдығын бастапқы заттардың концентрациялары арқылы өрнектейтін болсақ, онда (13.1) теңдеу «-» таңбамен жазылуы тиіс:

$$v = -\frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = -\frac{dc}{d\tau}. \quad (13.2)$$

Егер реакция жылдамдығын өнімдер концентрациялары арқылы өрнектейтін болсақ, онда (13.1) теңдеу «+» таңбамен жазылуы тиіс:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = \frac{dc}{d\tau}. \quad (13.3)$$

Айталық, реакция төмендегі теңдеу бойынша жүреді делік:



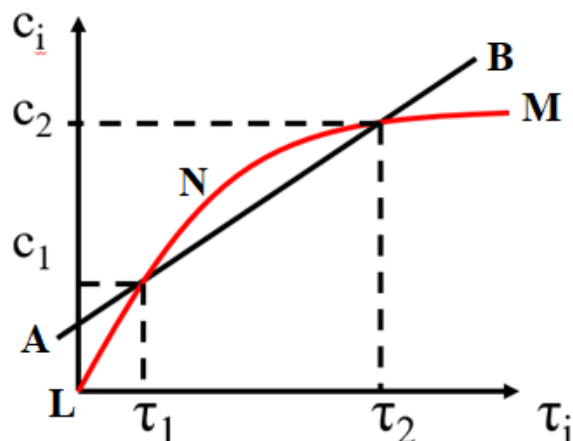
Мұндағы ν_A , ν_B , ν_C және ν_D – стехиометриялық коэффициенттер. Сонда реакцияның жылдамдығы келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dc_C}{d\tau} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{d\tau}. \quad (13.5)$$

Реакциялар жылдамдықтарын *орташа* және *шынайы жылдамдықтар* деп екіге бөледі.

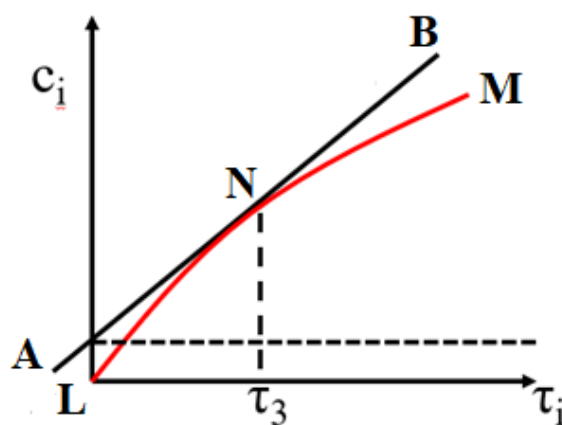
Айталық, реакция барысында түзілетін өнімнің концентрациясы 13.1-суреттегі LNM қисығының бойымен өзгеріп отырады делік. Сонда, τ_1 және τ_2 уақыттардан кейінгі өнімнің концентрациясы, сәйкесінше, c_1 -ге және c_2 -ге тең болады. Осы уақыт аралығындағы концентрация өсімшесінің уақыт өсімшесіне қатынасын *реакцияның орташа жылдамдығы* ($\bar{v}$) деп атайды:

$$\bar{v} = \left(\frac{\Delta c}{\Delta \tau} \right) = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (13.6)$$



13.1-сурет. Реакция өнімі концентрациясының уақыт бойынша өзгерісінен орташа жылдамдықты анықтау

Енді LNM қисығынан τ_3 уақытқа сәйкес келетін өнімнің концентрациясын табайық. Ол үшін τ_3 нүктеден абсцисса өсіне перпендикуляр тұрғызып, оны LNM қисығымен қиылысқанша созайық (13.2-сурет).



13.2- сурет. Реакция өнімі концентрациясының уақыт бойынша өзгерісінен шынайы жылдамдықты анықтау

Сонда N нүктесі τ_3 уақыттағы өнімнің концентрациясын көрсетеді. Енді N нүктесі арқылы LNM қисығына жанама жүргізіп, сонан соң осы жанаманың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсін есептесек, ол сан жағынан осы уақыттағы химиялық реакцияның *шынайы жылдамдығына* тең болады:

$$v = \left(\frac{dc}{d\tau} \right) = \operatorname{tg} \alpha \quad (13.7)$$

Химиялық реакциялар кинетикасының маңызды сипаттамаларына олардың *молекулалығы* мен *реті* жатады. Реакцияның молекулалығы химиялық

әрекеттесу кезінде элементар актіге қатысатын молекулалар саны арқылы анықталады. Молекулалық – бірізгілікке соқтығысатын молекулалар санына тең.

Реакцияның молекулалығы әрқашан бүтін оң шама. Ол 1 немесе 2, сирек жағдайда 3-ке тең болады.

Молекулалығы төртке тең реакциялар табиғатта кездеспейді десе де болады. Өйткені бірізгілікке төрт молекуланың өзара соқтығысу ықтималдығы өте аз.

Реакцияның ретін реакцияға қатысатын жеке зат немесе барлық заттар бойынша анықтауға болады. Сонда, А заты бойынша реакцияның реті реакцияның кинетикалық теңдеуіндегі А заты концентрациясының дәреже көрсеткішіне тең болады.

Ал кинетикалық теңдеудегі бастапқы заттар концентрацияларының дәреже көрсеткіштерінің жиынтығын (қосындысын) реакцияның *жалпы реті* деп атайды. Реакцияның ретін әрбір әрекеттесетін зат бойынша да өрнектеуге болады. Ол кезде реакцияның реті кинетикалық теңдеудегі берілген заттың концентрациясының дәреже көрсеткішіне тең болады.

Реакцияның реті – реакциялық қоспаның *макросипаттамасы*.

Реакцияның молекулалығы – реакциялық қоспаның *микросипаттамасы* болып саналады.

Қарапайым реакциялардың жалпы реті олардың молекулалығына сәйкес келеді. Көп жағдайда реакцияның реті мен молекулалығы бір-біріне сәйкес келе бермейді.

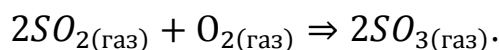
Күрделі реакцияларда әдетте аралық өнімдер түзіледі. Сондықтан күрделі реакцияларда көбінесе реакцияның реті оның молекулалығына сәйкес келмейді. Күрделі реакциялардың реті нөл болуы, бүтін немесе бөлшек сан, тіпті теріс сан да болуы мүмкін.

Реакцияның молекулалығын реакцияның стехиометриялық теңдеуінен анықтау мүмкін емес, өйткені әдетте олардың арасында байланыс жоқ.

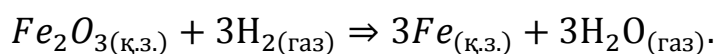
Химиялық реакциялардың жіктелуі (классификациясы)

Әрекеттесетін заттардың фазалық күйіне байланысты химиялық реакцияларды гомогендік және гетерогендік деп үлкен екі топқа бөлуге болады.

Гомогендік реакцияларда әрекеттесетін заттар бір фазалық күйде болады:



Гетерогендік реакцияларда әрекеттесетін заттар әртүрлі агрегаттық күйлерде болады:

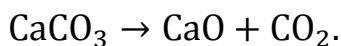


Гетерогендік реакцияларда заттар фазааралық бөлу бетінде әрекеттеседі.

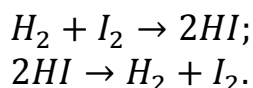
Химиялық реакциялар жүру табиғатына, өнімдердің түзілу ерекшелігіне байланысты *қарапайым (элементар)* және *күрделі* деп екі топқа бөлінеді.

Қарапайым реакциялар бір сатыдан тұрады, реакция барысында аралық заттар *түзілмейді*. Қарапайым реакцияларды мынадай топтарға бөлуге болады: *мономолекулалық, бимолекулалық және үшмолекулалық* реакциялар.

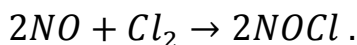
Мономолекулалық реакцияларда элементар актіге бір ғана молекула қатысады. Мысалы, ыдырау реакциясы:



Бимолекулалық реакцияларда элементар актіге екі молекула қатысады (екі молекуланың соқтығысуы). Оған мынадай реакциялар жатады:



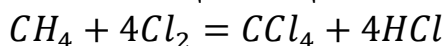
Үшмолекулалық реакцияларда элементар актіге үш молекула қатысады. Оған мысал ретінде төмендегі реакцияны қарастыруға болады:



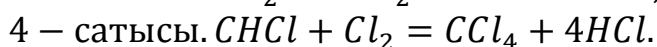
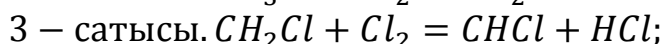
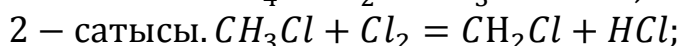
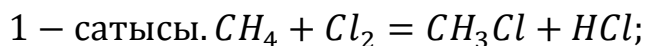
Күрделі реакциялар бірнеше сатылардан тұрады, аралық өнімдер түзіледі. Күрделі реакцияларға мыналар жатады: *жүйелі, параллель және тізбекті* реакциялар.

Жүйелі реакцияның мысалы ретінде жарық сәулесінің әсерінен метанның хлормен әрекеттесу реакциясын қарастыруға болады:

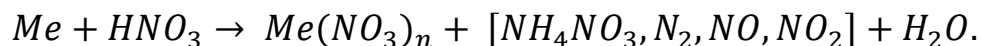
Реакцияның жалпы теңдеуі:



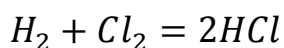
немесе

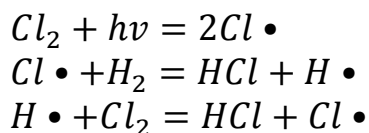


Параллель реакцияларда реакция бірізгілікте бірнеше бағытта жүреді, нәтижесінде әртүрлі өнімдер түзіледі. Оған мысал ретінде металдардың азот қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу реакциясын қарастыруға болады. Бұл реакцияда өнім ретінде азоттың әртүрлі қосылыстары (NH_4NO_3 , N_2 , NO , NO_2) түзілуі мүмкін:



Тізбекті реакцияларға жарықтың әсерінен сутектің хлормен әрекеттесу реакциясын жатқызуға болады:

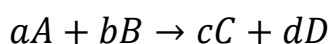




Бұл реакцияда жарықтың әсерінен алдымен активті радикал түзіледі, сонан соң ол басқа молекуламен әрекеттесіп, тізбек жалғасып кете береді.

Әрекеттесуші массалар заңы (Гульдберг-Вааге заңы)

Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, химиялық реакцияның жылдамдығы (v) әрекеттесетін заттар концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал. Сонда төмендегі реакция үшін



реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b. \quad (13.8)$$

Мұндағы: k – реакция жылдамдығының константасы; C_A және C_B – сәйкесінше, A және B заттарының кез келген уақыттағы концентрациялары; a мен b – стехиометриялық коэффициенттер; a – A заты бойынша реакцияның реті; b – B заты бойынша реакцияның реті; $(a + b)$ – реакцияның жалпы кинетикалық реті.

Реакция жылдамдығының константасы белгілі-бір реакция үшін тұрақты температурада тұрақты шама. Ол заттардың табиғатына және температураға байланысты, концентрацияға тәуелді емес.

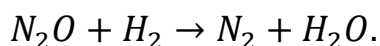
Кинетикалық (13.8) теңдеуден көрініп тұрғандай, жылдамдық константасының өлшем бірлігі реакцияның ретіне (концентрациялардың дәреже көрсеткіштерінің қосындысына) байланысты өзгеріп отырады.

Егерде реакцияласатын заттардың концентрациялары өзара тең және 1 моль/л болса, онда соңғы теңдеу былай жазылады:

$$v = k. \quad (13.9)$$

Бұдан жылдамдық константасының физикалық мағынасы туындайды: *реакцияның жылдамдық константасы деп реакцияласатын заттардың концентрациялары 1-ге тең болғандағы сан жағынан реакция жылдамдығына тең шаманы айтады.*

Айталық төмендегі реакция жүреді делік:



Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, осы реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = k \cdot C_{N_2O} \cdot C_{H_2}.$$

Демек, кинетикалық теңдеуге сәйкес N_2O бойынша реакция бірінші ретті және H_2 бойынша да реакция бірінші ретті. Ал реакцияның жалпы реті екіге тең болады.

Химиялық реакциялардың жүру тәуелсіздігі принципі

Тәуелсіздік принципіне сәйкес, егерде жүйеде бірнеше қарапайым реакциялар жүретін болса, онда әрбір реакцияны жеке-дара өз бетімен жүреді деп қарастырып, оларға сәйкес дербес кинетикалық теңдеулер жазып, жылдамдықтарын есептеуге болады. Басқаша айтқанда, күрделі реакция құрамындағы әрбір реакцияға химиялық кинетиканың негізгі постулатын қолдануға және кинетикалық теңдеу құрамына кіретін заттардың концентрациялары ретінде олардың шынайы концентрацияларын алуға болады.

Қайтымсыз 1-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Қайтымсыз 1-ретті реакцияның жалпы теңдеуі былай жазылады:



Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = k \cdot C_A. \quad (13.11)$$

Сонда реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуі төмендегідей жазылады:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A, \quad (13.12)$$

мұндағы C_A – А затының τ уақыттағы концентрациясы. Бұл теңдеуден уақыт бойынша А заты концентрациясының өзгерісін өрнектейтін интегралдық теңдеу алу үшін оны интегралдап, шешуіміз керек. Ол үшін алдымен интегралдау шегін анықтайық. А затының бастапқы ($\tau = 0$ уақыттағы) концентрациясын C_{A0} , ал кез келген τ уақыттағы концентрациясын C_A деп белгілейік. Сонда айнымалыларын бөліп жазып, шектерін қойған соң мынадай интегралдық теңдеу аламыз:

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k \cdot d\tau; \quad -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \int_0^\tau d\tau.$$

Соңғы теңдеуді интегралдап, шектерін қойған соң мынадай теңдеу пайда болады:

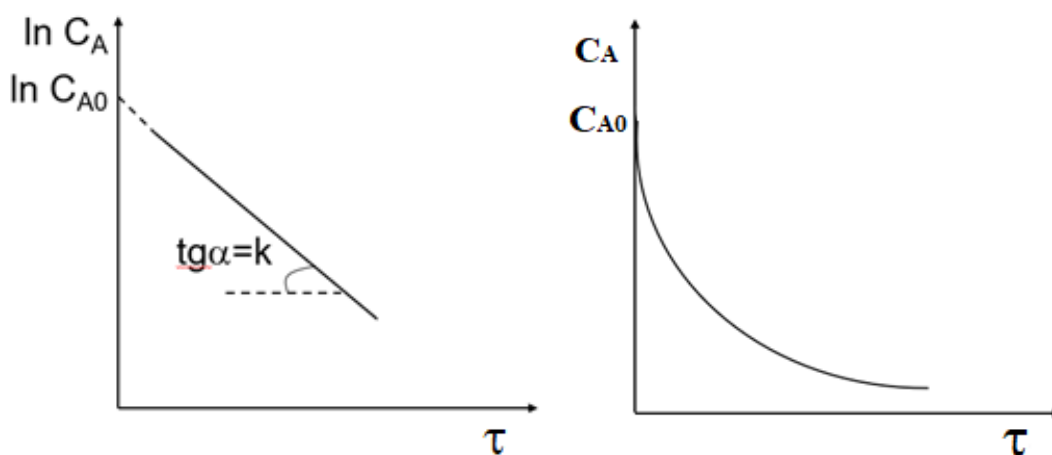
$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k\tau \quad \text{немесе} \quad \ln C_A = \ln C_{A0} - k\tau. \quad (13.13)$$

Демек, $\ln C_A$ мен уақыт арасында түзу сызықты байланыс бар (13.3-сурет). Осы түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан жылдамдық константасына тең болады: $\operatorname{tg} \alpha = k$.

Соңғы теңдеуден А затының концентрациясын табатын болсақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$C_A = C_{A0} e^{-k\tau}. \quad (13.14)$$

Демек, (13.14) теңдеуге сәйкес, 1-ретті қайтымсыз реакцияларда заттың концентрациясы уақыт өткен сайын *экспоненттік заң* бойынша азаяды (13.3-сурет). Уақыттың шексіз үлкен мәнінде концентрация нөлге ұмтылады.



13.3-сурет. А затының $\ln C_A$ шамасының және концентрациясының уақыт бойынша өзгерістері

Қайтымсыз 1-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды

Жартылай ыдырау периоды ($\tau_{1/2}$) деп заттың бастапқы концентрациясы екі есеге азаятын уақытты айтады. Демек, $C_A = C_{A0} / 2$ болғанда, $\tau = \tau_{1/2}$ болады. Олай болса, концентрацияның мәнін (13.13) теңдеуге апарып қоятын болсақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$\ln \frac{C_{A0}}{(C_{A0}/2)} = \ln 2 = k \tau_{1/2}; \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (13.15)$$

Соңғы теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: *қайтымсыз 1-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың концентрациясына тәуелді емес, ол тек қана жылдамдық константасы мәніне (температураға) байланысты.*

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның теңдеуін жалпы түрде былай жазуға болады:



немесе



1) Айталық, А және В заттарының бастапқы концентрациялары өзара тең, яғни $C_{A0} = C_{B0}$. Олай болса, реакцияның теңдеуіне сәйкес, кез келген уақыттағы бұл заттардың концентрациялары да өзара тең болады, яғни $C_A = C_B$. Бұл кезде, әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, реакцияның кинетикалық теңдеуі төмендегідей жазылады:

$$v = k C_A^2. \quad (13.18)$$

2) Егерде заттардың бастапқы концентрациялары өзара тең болмаса ($C_{A0} \neq C_{B0}$), олардың кез келген уақыттағы концентрациялары да өзара тең болмайды, яғни $C_A \neq C_B$. Онда, әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = k C_A \cdot C_B. \quad (13.19)$$

Енді $C_{A0} = C_{B0}$ жағдай үшін реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуін жазып, оны интегралдайық.

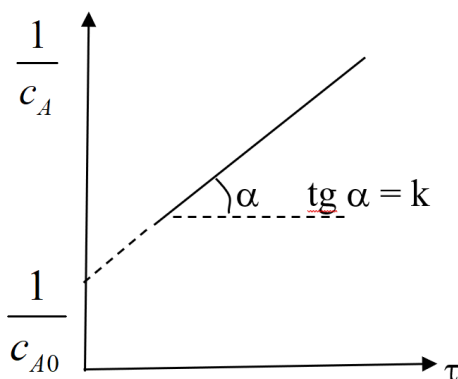
$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A^2; \quad -\frac{dC_A}{C_A^2} = k d\tau. \quad (13.20)$$

Алдымен интегралдау шегін анықтайық: $\tau = 0$ болғанда концентрация C_{A0} , ал кез келген τ уақыттағы А затының концентрациясын C_A деп белгілейік. Енді шектерін қойып соңғы теңдеуді интегралдайық:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^\tau d\tau; \quad \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \tau. \quad (13.21)$$

Соңғы теңдеу қайтымсыз 2-ретті реакцияның $C_{A0} = C_{B0}$ жағдайындағы интегралдық кинетикалық теңдеуі болып саналады. Бұл теңдеуге байланысты мынадай қорытынды жасауға болады: қайтымсыз 2-ретті реакцияда А заты концентрациясының кері шамасы мен уақыт арасында түзу сызықты байланыс бар (13.4-сурет).

Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан реакцияның жылдамдық константасына тең болады, яғни $\operatorname{tg} \alpha = k$. Ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі сан жағынан А затының бастапқы концентрациясының кері шамасына тең болады.



13.4-сурет. Зат концентрациясының кері шамасының уақытқа тәуелділігі

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды

Қайтымсыз 2-ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуіне (13.21 теңдеуге) $C_A = C_{A0} / 2$ болғанда, $\tau = \tau_{1/2}$ мәндерін апарып қоятын болсақ келесі теңдеуді аламыз:

$$\frac{2}{C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}} = k \tau_{1/2}; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}}. \quad (13.22)$$

Соңғы теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: *қайтымсыз 2-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концен-трациясына кері пропорционал.*

Енді $C_{A0} \neq C_{B0}$ және $C_A \neq C_B$ жағдайды қарастырайық. Бұл кезде реакция (13.16) теңдеуі арқылы өрнектеледі және әрекеттесуші массалар заңына сәйкес (13.19) теңдеу осы реакцияның кинетикалық теңдеуі болып саналады. Реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуін жазайық:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A C_B. \quad (13.23)$$

Соңғы теңдеудің құрамында уақыт өткен сайын өзгеріп отыратын екі айнымалы бар, олар А және В заттарының концентрациялары. Бұл теңдеуді шешу (интегралдау) үшін заттар концентрацияларының уақытқа байланысты өзгерісін білуіміз керек немесе теңдеуді ықшамдап, айнымалылар санын азайтуымыз керек. Сол мақсатта мынадай белгілеулер енгізейік:

$$C_{A0} - C_{B0} = x; \quad C_A - C_B = x.$$

Демек, егерде А және В заттарының бастапқы концентрацияларының айырымы тұрақты x шамасына тең болса, онда реакцияның теңдеуіне сәйкес кез келген уақыттағы осы заттардың концентрацияларының айырымы да тұрақты x мәніне тең болады. Олай болса соңғы теңдеуден C_B мәнін тауып, оны (13.23) теңдеуге апарып қоялық та, дифференциалдық теңдеуді түрлендіріп жазайық:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A (C_A - x); \quad -\frac{dC_A}{C_A(C_A-x)} = k d\tau. \quad (13.24)$$

Интегралдауды жеңілдету мақсатында, бөлшек санды қарапайым бөлшек сандардың қосындысы ретінде жазуға болады:

$$\frac{1}{C_A(C_A - x)} = -\frac{1}{x C_A} + \frac{1}{x(C_A - x)}.$$

$\tau = 0$ уақыттағы заттың концентрациясын C_{A0} , ал τ уақыттағы концентрациясын C_A деп белгілей отырып теңдеуді интегралдайық:

$$\frac{1}{x} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} - \frac{1}{x} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A - x} = k \int_0^\tau d\tau.$$

Анықталған интегралын тапқан соң келесі теңдеу пайда болады:

$$\frac{1}{x} \ln \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{1}{x} \ln \frac{C_A - x}{C_{A0} - x} = k \tau;$$

$$\frac{1}{x} \ln \frac{C_A(C_{A0} - x)}{C_{A0}(C_A - x)} = k \tau$$

немесе

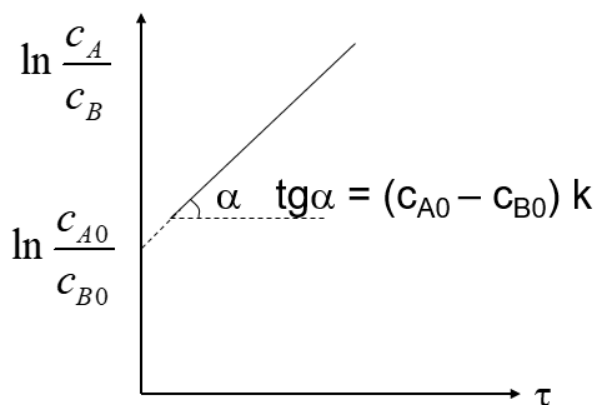
$$\frac{1}{C_{A0} - C_{B0}} \ln \frac{C_A C_{B0}}{C_{A0} C_B} = k \tau. \quad (13.25)$$

(13.25) теңдеу 2-ретті реакцияның $C_{A0} \neq C_{B0}$ жағдайындағы интегралдық кинетикалық теңдеуі болып саналады.

Соңғы теңдеуді басқаша былай жазуымызға болады:

$$\ln \frac{C_A}{C_B} = (C_{A0} - C_{B0}) k \tau + \ln \frac{C_{A0}}{C_{B0}}. \quad (13.26)$$

Демек, $\ln(C_A/C_B) = f(\tau)$ функциясының графигі түзу сызықты (13.5-сурет).

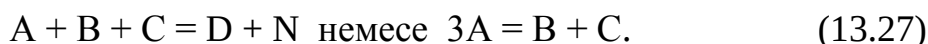


13.5-сурет. Заттар концентрациялары қатынасының натурал логарифмінің уақытқа байланысты өзгерісі

Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсінен жылдамдық константасы мәнін анықтауға болады, өйткені $\operatorname{tg} \alpha = (c_{A0} - c_{B0}) k$. Ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі сан жағынан $\ln (c_{A0} / c_{B0})$ мәніне тең болады.

Қайтымсыз 3-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Қайтымсыз 3-ретті реакцияның жалпы теңдеуі төмендегідей болады:



1) Заттардың бастапқы концентрациялары өзара тең, яғни $c_{A0} = c_{B0} = c_{C0}$ жағдайды қарастырайық. Бұл кезде кез келген τ уақыттағы заттардың концентрациялары да өзара тең болады. Олай болса реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B c_C = kc_A^3. \quad (13.28)$$

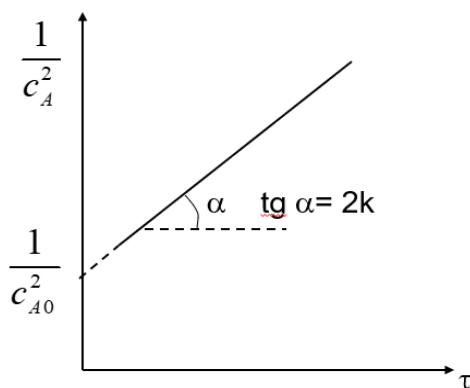
Айнымалыларын бөліп жазып, теңдеуді интегралдайық. Ол үшін интегралдың шегін анықтайық: заттың бастапқы концентрациясын c_{A0} , ал τ уақыттағы концентрациясын c_A деп белгілейік. Сонда,

$$-\frac{dc_A}{c_A^3} = k d\tau; \quad -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = k \int_0^\tau d\tau.$$

Интегралдаған соң келесі теңдеуді аламыз:

$$\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} = 2k \tau. \quad (13.29)$$

Демек, (13.29) теңдеу 3-ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуі болып саналады. Бұл теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: 3-ретті реакцияларда заттың концентрациясы квадратының кері шамасы мен уақыт арасында түзу сызықты байланыс бар (13.6-сурет).



13.6-сурет. Зат концентрациясының кері шамасының квадраты мен уақыт арасындағы байланыс

Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан реакцияның жылдамдық константасының екі еселенген мәніне тең болады, яғни $\operatorname{tg} \alpha = 2k$. Ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі сан жағынан А затының бастапқы концентрациясы квадратының кері шамасына тең болады.

Қайтымсыз 3-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды

Қайтымсыз 3-ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуіне (13.29 теңдеуге) $C_A = C_{A0} / 2$ болғанда, $\tau = \tau_{1/2}$ мәндерін апарып қоятын болсақ келесі теңдеуді аламыз:

$$\frac{4}{C_{A0}^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2 k \tau_{1/2}; \quad \tau_{1/2} = \frac{3}{2 k C_{A0}^2}. \quad (13.30)$$

Соңғы теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: *қайтымсыз 3-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясының квадратына кері пропорционал.*

Қайтымсыз n-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

$nA = dD + kK$ реакциясы жүреді делік. Сонда әрекеттесуші массалар заңына сәйкес осы реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = k c_A^n. \quad (13.31)$$

Дифференциалдық кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^n \quad \text{немесе} \quad -\frac{dc_A}{c_A^n} = k d\tau. \quad (13.32)$$

Енді шегін анықтайық: $\tau = 0$ болғанда концентрация C_{A0} , ал кез келген τ уақыттағы А затының концентрациясын C_A деп белгілейік. Енді шектерін қойып соңғы теңдеуді интегралдайық:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k \int_0^\tau d\tau; \quad \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right] = k \tau; \quad (13.33)$$

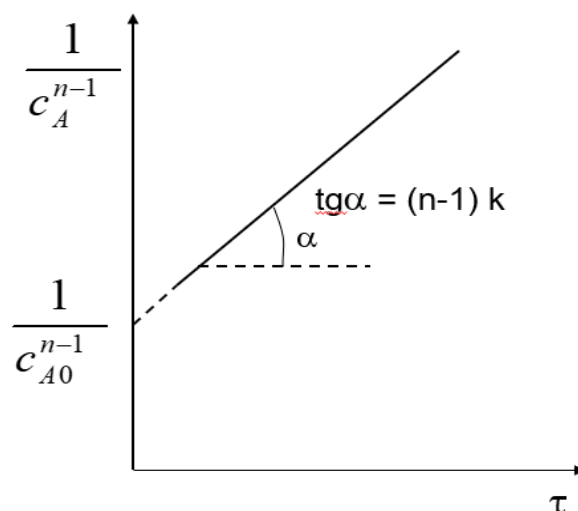
Соңғы теңдеуді түзу сызық теңдеуі түрінде жазуға болады:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} + (n-1) k \tau. \quad (13.34)$$

(13.34) теңдеу n-ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуі деп аталады. Бұл теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: *n-ретті реакцияларда*

заттың концентрациясының ($1/C_A^{n-1}$) мәні мен уақыт арасында түзу сызықты байланыс бар (13.7-сурет).

Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан мына шамаға тең: $\operatorname{tg} \alpha = (n-1) k$. Ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі сан жағынан A затының бастапқы концентрациясының $(n-1)$ дәрежесінің кері шамасына тең болады.



13.7-сурет. Зат концентрациясының ($1/C_A^{n-1}$) мәні мен уақыт арасындағы байланыс

Қайтымсыз n -ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды

Қайтымсыз n -ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуіне (13.34 теңдеуге) $C_A = C_{A0} / 2$ болғанда, $\tau = \tau_{1/2}$ мәндерін апарып қоятын болсақ келесі теңдеу пайда болады:

$$\frac{2^{n-1}}{C_{A0}^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1) k \tau_{1/2}.$$

Соңғы теңдеуден жартылай ыдырау периодын табайық:

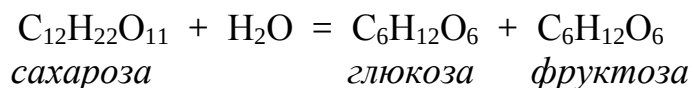
$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1) k C_{A0}^{n-1}} = \frac{Z}{k C_{A0}^{n-1}}. \quad (13.35)$$

Мұндағы $Z = \frac{2^{n-1}-1}{n-1}$ – тұрақты шама.

Соңғы теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: қайтымсыз n -ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясының $(n-1)$ дәрежесіне кері пропорционал.

Псевдо 1-ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Сахарозаның (қант құрағының) сулы ортада гидролиздену реакциясын қарастырайық. Гидролиздену барысында глюкоза мен фруктоза түзіледі:



Әрекеттесуші массалар заңына (13.8 теңдеуге) сәйкес, бұл реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = -\frac{dC_{\text{сах}}}{d\tau} = k C_{\text{сах}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (13.36)$$

Алайда гидролиздеу реакциясын жүргізгенде әдетте суды көп мөлшерде алады да, оған сахарозаның аз ғана мөлшерін қосады. Сол себептен, реакция барысында судың концентрациясы сахарозамен салыстырғанда аз шамаға өзгереді деп қарастыруға болады. Олай болса, (13.36) теңдеудегі судың концентрациясын өзгермейді, тұрақты шама деп қарастырсақ, ол реакция жылдамдығының мәніне айтарлықтай әсер ете қоймайды. Онда екі тұрақты шаманың көбейтіндісін: $k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = k'$ деп белгілеп, соңғы теңдеуді қайта жазайық:

$$v = -\frac{dC_{\text{сах}}}{d\tau} = k C_{\text{сах}} C_{\text{H}_2\text{O}} = k' C_{\text{сах}}. \quad (13.37)$$

Соңғы теңдеу (13.12 теңдеуге ұқсас) 1-ретті химиялық реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуі болып саналады. Теңдеуді интегралдау үшін параметрлердің шегін анықтайық. Сахарозаның бастапқы ($\tau = 0$ уақыттағы) концентрациясын $C_{\text{сах},0}$, ал кез келген τ уақыттағы концентрациясын $C_{\text{сах}}$ деп белгілейік. Сонда айнымалыларын бөліп жазып, шектерін қойған соң (13.13) теңдеуге ұқсас мынадай интегралдық теңдеу аламыз:

$$\ln \frac{C_{\text{сах},0}}{C_{\text{сах}}} = k \tau \quad \text{немесе} \quad \ln C_{\text{сах}} = \ln C_{\text{сах},0} - k \tau. \quad (13.38)$$

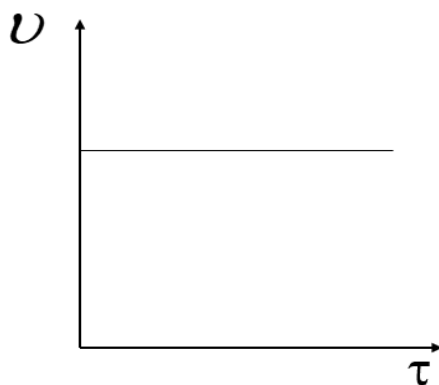
Демек, әрекеттесуші массалар заңына сәйкес сахарозаның гидролиздену реакциясы 2-ретті реакция болып саналады, бірақ ол іс жүзінде 1-ретті реакция. Мұндай реакцияларды *псевдо (жалған) бірінші ретті реакциялар* деп атайды.

Нөлінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі

Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, нөлінші ретті реакцияның дифференциалдық кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = -\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^0 = k. \quad (13.39)$$

Демек, тұрақты температура жағдайында нөлінші ретті реакцияның жылдамдығы тұрақты, уақыт өткен сайын өзгеріске ұшырамайды (13.8 сурет).



13.8-сурет. Нөлінші ретті реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

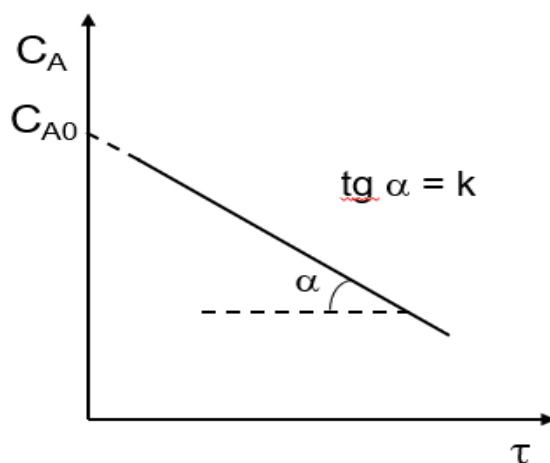
Ал зат концентрациясының уақытқа байланысты өзгерісін көрсететін теңдеу алу үшін соңғы теңдеудің интегралын табуымыз керек. Ол үшін айнымалыларын бөліп жазып, сонан соң олардың шектерін анықтайық. Заттың бастапқы ($\tau = 0$ уақыттағы) концентрациясын $C_{A,0}$, ал кез келген τ уақыттағы концентрациясын C_A деп белгілейік те, интегралын анықтайық:

$$-dC_A = k d\tau; \quad -\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k \int_0^{\tau} d\tau .$$

$$\text{Бұдан} \quad C_A = C_{A0} - k \tau. \quad (13.40)$$

(13.40) теңдеу нөлінші ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуі болып саналады. Одан мынадай қорытынды туындайды: *нөлінші ретті реакцияларда заттың концентрациясы уақыт өткен сайын түзу сызықтың бойымен азаяды* (13.9-сурет). Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан жылдамдық константасына тең, ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі сан жағынан заттың бастапқы концентрациясына тең болады.

Нөлінші ретті реакцияға мысал ретінде карбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің судың көп мөлшерінде гидролиздену реакцияларын қарастыруға болады. Бұл кезде реакция фазааралық бөлу бетінде, органикалық фаза (эфир) мен су фазасының жанасқан бетінде жүреді. Жанасушы фазалар шекарасында заттардың концентрациясы әрқашан жеткілікті мөлшерде болады да, реакцияның жылдамдығы ұзақ уақыт бойы тұрақты болып қалады.

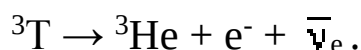


13.9-сурет. Нөлінші ретті реакциядағы заттың концентрациясының уақытқа байланысты өзгерісі

Есептер.

13.1-есеп. Ауадағы тритий атомының концентрациясы, шамамен, 5×10^{-15} моль/л. Тритийдің жартылай ыдырау периоды 12 жыл. Қанша жылдан кейін ауадағы тритийдің 90 %-ы ыдырайды? Синтез реакциясы арқылы ауадағы тритий мөлшерінің толықтырылып отыратындығын ескермеуге болады.

Шешуі. Тритий ауада гелийге ${}^3\text{He}$ ыдырағанда қосымша электрон және антинейтрино бөлініп шығады (бета-ыдырау):



Демек, бұл 1-ретті реакция. Олай болса (13.13) теңдеуге сәйкес оның кинетикалық теңдеуін жазайық:

$$\ln \frac{C_{T,0}}{C_T} = k \tau. \quad (13.41)$$

Мұндағы $C_{T,0}$ мен C_T – сәйкесінше, тритийдің бастапқы кездегі ($\tau=0$ уақыттағы) және τ уақыттан кейінгі концентрациясы, k – жылдамдық константасы.

Енді (13.15) теңдеуге сәйкес 1-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды теңдеуін жазып, одан жылдамдық константасын есептейік:

$$k = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{12 \text{ жыл}} = 0,0577 \text{ жыл}^{-1}.$$

Тритийдің 90 %-ы ыдырағаннан кейінгі қалған концентрациясын есептейік. Ол үшін пропорция құрамыз:

$$\begin{array}{ll} 5,0 \times 10^{-15} \text{ моль/л} & \text{-----} 100 \% \\ x \text{ моль/л} & \text{-----} 90 \%. \end{array}$$

Бұдан $x = 4,5 \times 10^{-15}$ моль/л. Демек, $4,5 \times 10^{-15}$ моль/л мөлшері ыдыраған болса, онда қалған мөлшері

$$C_T = 5,0 \times 10^{-15} - 4,5 \times 10^{-15} = 0,5 \times 10^{-15} \text{ моль/л болады.}$$

Енді (13.41) теңдеуге концентрациялардың және жылдамдық константасының мәндерін қойып, қанша жылдан кейін тритийдің 90 %-ы ыдырайтындығын анықтаймыз:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{T,0}}{C_T} = \frac{1}{0,0577} \ln \frac{5 \times 10^{-15}}{0,5 \times 10^{-15}} = 40 \text{ жыл.}$$

Демек, 40 жылдан кейін ауадағы тритийдің 90 %-ы ыдырайды.

13.2-есеп. Поляризация жазықтығын оңға $+34,50^\circ$ -қа бұратын қант құрағының 20 %-дық ерітіндісі 298 К температурада 0,5 н сүт қышқылы қатысында инверсияланады. 1435 минуттан соң ерітіндінің бұру бұрышы $+31,10^\circ$ -қа, ал 11360 минуттан соң $+13,98^\circ$ -қа және толық инверсияланудан соң $-10,77^\circ$ -қа тең болды. Қант құрағы ерітіндісі поляризация жазықтығын оңға, ал өнімдер қоспасы солға бұрады делік. Екі жағдайда да бұру бұрышы еріген заттардың концентрацияларына пропорционал. Реакция бірінші ретті реакцияның теңдеуіне сәйкес жүреді. Инверсия жылдамдығының константасын есептеңіз және қанша уақыттан соң қант құрағының 90 %-ы инверсияланатындығын анықтаңыз.

Шешуі. Қант құрағының инверсиялануы (гидролизденуі) барысында глюкоза мен фруктоза түзіледі және реакция псевдо бірінші ретті болып саналады. Олай болса (13.38) теңдеуге сәйкес, реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{\text{қант},0}}{C_{\text{қант}}}. \quad (13.42)$$

Мұндағы $C_{\text{қант},0}$ мен $C_{\text{қант}}$ – сәйкесінше, қант құрағының бастапқы кездегі ($\tau=0$ уақыттағы) және τ уақыттан кейінгі концентрациясы, k – жылдамдық константасы.

Төмендегідей белгілеулер енгізейік.

Бастапқы кездегі ($\tau=0$) бұру бұрышы $\alpha_0 = +34,50^\circ$;

$\tau_1 = 1435$ минуттан кейінгі бұру бұрышы $\alpha_1 = +31,10^\circ$;

$\tau_2 = 11360$ минуттан кейінгі бұру бұрышы $\alpha_2 = +13,98^\circ$;

$\tau = \infty$ уақыттан кейінгі бұру бұрышы $\alpha_\infty = -10,77^\circ$.

Енді концентрацияларды бұру бұрыштарымен алмастырайық.

$C_{\text{қант},0}$ мәні ($\alpha_0 - \alpha_\infty$) шамасына пропорционал;

$C_{\text{қант}}$ мәні ($\alpha_\tau - \alpha_\infty$) шамасына пропорционал.

Олай болса (13.42) теңдеуді бұру бұрыштарымен алмастырып былай жазуға болады:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_\tau - \alpha_\infty)}. \quad (13.43)$$

Соңғы теңдеуге $\tau_1 = 1435$ минуттан кейінгі бұру бұрышының шамасын қойып, жылдамдық константасын есептейік:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_\tau - \alpha_\infty)} = \frac{1}{1435 \text{ мин}} \ln \frac{(34,50^\circ - (-10,77^\circ))}{(31,10^\circ - (-10,77^\circ))} = \\ &= 5,44 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Енді $\tau_2 = 11360$ минуттан кейінгі бұру бұрышының шамасын қойып, жылдамдық константасын есептейік:

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{1}{\tau} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_\tau - \alpha_\infty)} = \frac{1}{11360 \text{ мин}} \ln \frac{(34,50^\circ - (-10,77^\circ))}{(13,98^\circ - (-10,77^\circ))} = \\ &= 5,32 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Демек, жылдамдық константасының орташа мәні мынаған тең:

$$k_{\text{ор}} = \frac{5,44 \times 10^{-5} + 5,32 \times 10^{-5}}{2} = 5,38 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}.$$

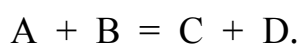
Енді қанша уақыттан кейін қант құрағының 90 %-ы инверсияланатындығын анықтайық. Ол қант құрағының бастапқы концентрациясын 100 %, ал τ уақыттан кейін қалған концентрациясын 10 % деп белгілеп, (13.42) теңдеу арқылы қажетті уақыт шамасын есептейік:

$$\tau = \frac{1}{5,38 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}} \ln \frac{100\%}{10\%} = 4,3 \times 10^4 \text{ мин}.$$

Демек, қант құрағының 90 %-ы $4,3 \times 10^4$ минуттан соң инверсияланады (гидролизденеді).

13.3-есеп. Бимолекулалық реакция $C_A = C_B$ жағдайында жүреді және 10 минуттан соң заттардың 25 %-ы реакцияласады. Дәл осы температурада заттардың 50 %-ы реакцияласу үшін қанша уақыт қажет?

Шешуі. Реакцияның теңдеуін жазайық:



$C_A = C_B$ жағдайында бимолекулалық реакцияның кинетикалық теңдеуі (13.21) теңдеуге сәйкес былай жазылады:

$$\frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = k.$$

Мұндағы C_{A0} мен C_A – сәйкесінше, А затының бастапқы кездегі ($\tau=0$ уақыттағы) және τ уақыттан кейінгі концентрациясы, k – жылдамдық константасы.

Концентрацияларды реакцияласқан заттың проценттік мөлшерімен алмастырайық: бастапқы концентрация (C_{A0}) 100 %, ал 10 минут уақыттан кейінгі концентрацияны (C_A) 100 % – 25 % = 75 % деп белгілейік. Енді концентрация мәндерін жоғарыдағы теңдеуге қойып, жылдамдық константасы мәнін есептейік:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{10 \text{ мин}} \left(\frac{1}{75} - \frac{1}{100} \right) =$$

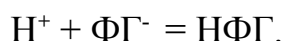
$$= 3,33 \times 10^{-4} \text{ минут}^{-1} \times \text{л} \times \text{моль}^{-1}.$$

Ары қарай қанша уақыттан соң А затының 50 %-ы қанша уақыттан соң реакцияласатындығын есептейік. Ол үшін C_A мәні орнына 50 % қою керек:

$$\tau = \frac{1}{3,33 \times 10^{-4}} \left(\frac{1}{50} - \frac{1}{100} \right) = 30 \text{ минут}.$$

13.4-есеп. 298,2 К температурада НФГ молекуласындағы H^+ және FG^- иондарының рекомбинация жылдамдығының константасы $k = 10^{11,59} \text{ с}^{-1} \times \text{моль}^{-1} \times \text{л-ге тең}$. Иондардың бастапқы концентрациялары $C_{H^+,0} = C_{FG^-,0} = 0,001 \text{ моль/л}$ дей отырып, реакция 99,999 %-ке жүретін уақытты анықтаңыз.

Шешуі. Реакцияның теңдеуін жазайық:



Бұл – 2-ретті реакция. Оның кинетикалық теңдеуі (13.21 теңдеуге сәйкес) былай жазылады:

$$\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{H^+}} - \frac{1}{C_{H^+,0}} \right). \quad (13.44)$$

Мұндағы $C_{H^+,0}$ және C_{H^+} – сәйкесінше, сутек катионының бастапқы ($\tau=0$) және τ уақыттағы концентрациясы; k – жылдамдық константасы.

Егерде H^+ және FG^- иондарының 99,999 %-ы реакцияласса, онда қалған мөлшері 0,001 % болады. Онда τ уақыттан кейінге концентрациялары

төмендегідей болады:

$$C_{H^+} = C_{F^-} = \frac{0,001 \times 0,001\%}{100\%} = 1 \times 10^{-8} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Енді концентрациялардың мәндерін (13.44) теңдеуге апарып қойып, уақыт мәнін есептейік:

$$\tau = \frac{1}{10^{11,59}} \left(\frac{1}{1 \times 10^{-8}} - \frac{1}{1 \times 10^{-3}} \right) = 2,57 \times 10^{-4} \text{ сек.}$$

Демек, $2,57 \times 10^{-4}$ сек уақыттан соң заттардың 99,999 %-ы реакцияласады.

13.5-есеп. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

реакциясының жылдамдық константасы $5,4 \text{ мин}^{-1} \times \text{моль}^{-1} \times \text{л}$. 10 минуттан соң эфирдің реакцияласатын мөлшерін (%) есептеңіз 1) егерде сілті мен эфирдің бастапқы концентрациялары өзара тең және 0,02 моль/л болса; 2) сілтінің бастапқы концентрациясы 0,02 моль/л, ал эфирдікі 0,01 моль/л.

Шешуі. 1) Сілті мен эфирдің бастапқы концентрациялары өзара тең болса, онда 2-ретті реакцияның (13.21) кинетикалық теңдеуін қолданамыз:

$$\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{\text{эф}}} - \frac{1}{C_{\text{эф},0}} \right).$$

Мұндағы $C_{\text{эф},0}$ мен $C_{\text{эф}}$ – сәйкесінше, эфирдің бастапқы ($\tau=0$) және τ уақыттағы концентрациясы; k – реакцияның жылдамдық константасы.

Соңғы теңдеуге бастапқы концентрация мәнін қойып, эфирдің 10 минуттан соң қалған концентрациясын есептейік:

$$10 = \frac{1}{5,4} \left(\frac{1}{C_{\text{эф}}} - \frac{1}{0,02} \right). \text{ Бұдан } C_{\text{эф}} = 0,0096 \text{ моль/л.}$$

Сонда эфирдің реакцияласқан мөлшері $0,02 - 0,0096 = 0,0104$ моль/л-ге тең. Оны процентпен есептесек: $(0,0104 \cdot 100\%) / 0,02 = 51,9\%$.

3) Сілті мен эфирдің бастапқы концентрациялары өзара тең болмаса, онда 2-ретті реакцияның (13.25) кинетикалық теңдеуін пайдаланамыз:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{k \cdot (C_{\text{NaOH},0} - C_{\text{эф},0})} \ln \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{эф},0}}{C_{\text{эф}} \cdot C_{\text{NaOH},0}} \\ &= \frac{1}{k \cdot (C_{\text{NaOH},0} - C_{\text{эф},0})} \ln \frac{(C_{\text{NaOH},0} - x) \cdot C_{\text{эф},0}}{(C_{\text{эф},0} - x) \cdot C_{\text{NaOH},0}}. \end{aligned}$$

Мұндағы $c_{NaOH,0}$ мен c_{NaOH} – сәйкесінше, сілтінің бастапқы ($\tau=0$) және τ уақыттан кейінгі концентрациясы; $c_{эф,0}$ мен $c_{эф}$ – сәйкесінше, эфирдің бастапқы ($\tau=0$) және τ уақыттан кейінгі концентрациясы; k – реакцияның жылдамдық константасы және x – сілтінің (эфирдің) реакцияласқан мөлшері.

Соңғы теңдеуге параметрлердің мәндерін қойып, x -тің мәнін есептейік:

$$10 = \frac{1}{5,4 \cdot (0,02 - 0,01)} \ln \frac{(0,02 - x) \cdot 0,01}{(0,01 - x) \cdot 0,02}.$$

Бұдан x мәнін есептейік: $x = 0,0059$ моль/л. Демек, эфирдің реакцияласқан мөлшері $(0,0059 \cdot 100 \%) / 0,01 = 59,01 \%$.

Күрделі реакциялардың кинетикасы

1. 1-ретті жүйелі реакциялардың кинетикасы

Егерде бірінші реакцияның өнімі екінші реакцияның реагенті болып саналса, онда мұндай реакцияларды *жүйелі (последовательные) реакциялар* деп атайды. Реті 1-ге тең жүйелі реакцияның теңдеуі төмендегідей жазылады:



Өрекеттесуші массалар заңына (13.8 теңдеуге) сәйкес, А және В заттарының концентрацияларының уақыт бойынша өзгерістерін өрнектейтін дифференциалдық кинетикалық теңдеулерін жазайық:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A; \quad (13.46)$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B. \quad (13.47)$$

Мұндағы k_1 мен k_2 – сәйкесінше, бірінші және екінші реакциялардың жылдамдық константалары.

Соңғы теңдеуге сәйкес аралық В затының концентрациясының уақыт бойынша өзгерісі оның бірінші реакция бойынша түзілуіне және екінші реакция бойынша шығын болуына байланысты.

(13.46) теңдеуді интегралдасак 1-ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуін аламыз:

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 \tau). \quad (13.48)$$

Мұндағы C_{A0} мен C_A – сәйкесінше, А затының бастапқы ($\tau=0$) және τ уақыттағы концентрациясы.

Соңғы теңдеуден C_A мәнін (13.47) теңдеуге апарып қоялық, сонда

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 C_{A0} \cdot \exp(-k_1 \tau) - k_2 \cdot C_B.$$

Бұл теңдеуде екі айнымалы параметр бар, олар В затының концентрациясы (C_B) және уақыт (τ). Демек, теңдеудің интегралын табуға болады. Интегралдамас бұрын айнымалыларын бөліп жазып, теңдеуді түрлендірейік:

$$\frac{dc_B}{d\tau} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 \tau). \quad (13.49)$$

Соңғы теңдеуді ықшамдайық. Ол үшін теңдеудің екі жағын $\exp(k_2 \tau)$ шамасына көбейтейік. Сонда сол жағындағы өрнекті былай түрлендіруге болады:

$$\exp(k_2 \tau) \cdot \frac{dc_B}{d\tau} + k_2 \cdot C_B \cdot \exp(k_2 \tau) = \frac{d[C_B \cdot \exp(k_2 \tau)]}{d\tau}.$$

Ал оң жағындағы өрнек мынадай түрге келеді:

$$k_1 C_{A0} \exp(-k_1 \tau) \cdot \exp(k_2 \tau) = k_1 C_{A0} \cdot \exp[-(k_1 - k_2) \tau] .$$

Демек (13.49) теңдеуді басқаша былай жаза аламыз:

$$\frac{d[C_B \cdot \exp(k_2 \tau)]}{d\tau} = k_1 C_{A0} \exp[-(k_1 - k_2) \tau].$$

Айнымалыларын бөліп жазып теңдеуді интегралдайық. Ол үшін интеграл шегін анықтайық: В заты аралық зат болғандықтан оның бастапқы кездегі ($\tau=0$) концентрациясы $C_{B0}=0$, ал τ уақыттағы концентрациясы C_B болады. Енді теңдеудің анықталған интегралын табайық:

$$\int_0^{C_B} d[C_B \exp(k_2 \tau)] = k_1 C_{A0} \int_0^{\tau} \exp[-(k_1 - k_2) \tau] d\tau.$$

Интегралдаған соң келесі теңдеу пайда болады:

$$C_B \exp(k_2 \tau) = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2} \{1 - \exp[-(k_1 - k_2) \tau]\}.$$

Соңғы теңдеуден C_B табайық:

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau) - \exp(-k_1 \tau)]. \quad (13.50)$$

(13.50) теңдеу жүйелі реакциядағы аралық В затының концентрациясының уақыт бойынша өзгерісін сипаттайды.

Егерде $c_{B0} = 0$ болса, онда материалдық баланс шартына сәйкес мынадай теңдеу жаза аламыз:

$$c_{A0} = c_A + c_B + c_C. \quad (13.51)$$

Соңғы теңдеуге А және В заттарының концентрацияларының мәндерін (13.48) және (13.50) теңдеулерден апарып қоялық:

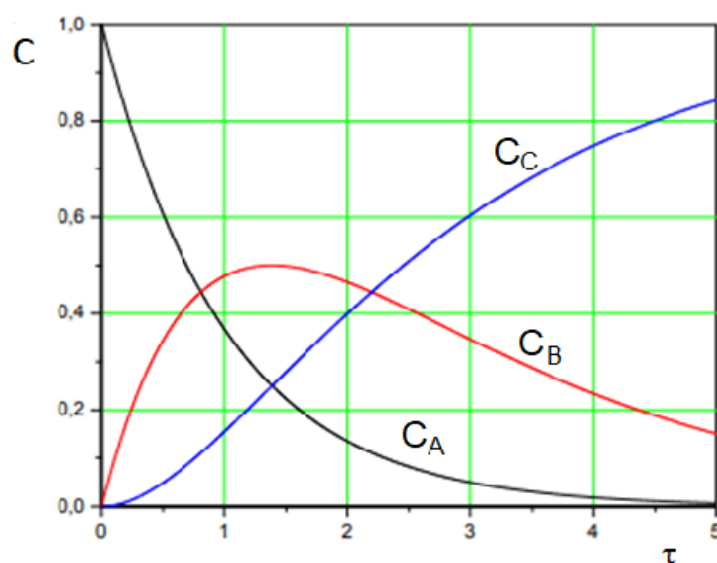
$$c_{A0} = c_{A0} \exp(-k_1\tau) + \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2\tau) - \exp(-k_1\tau)] + c_C.$$

Бұдан С затының концентрациясын табайық:

$$c_C = c_{A0} \{1 - \exp(-k_1\tau) - \frac{k_1}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2\tau) - \exp(-k_1\tau)]\}. \quad (13.52)$$

(13.52) теңдеу жүйелі реакциядағы соңғы өнімнің, яғни С затының концентрациясының уақыт бойынша өзгерісін көрсетеді.

Жүйелі реакциядағы А, В және С заттары концентрацияларының өзгерістері 13.10-суретте көрсетілген.



13.10-сурет. Жүйелі реакциядағы заттар концентрацияларының уақытқа байланысты өзгерістері

Демек, 13.10-суретке байланысты, реакция барысында А затының концентрациясы *экспоненциалдық заң* бойынша азаяды, ал аралық В затының концентрациясы *өзінің максимал мәні* арқылы өтеді. С затының концентрациясы бастапқы кезде мардымсыз (өте аз) болады да (*индукциялық кезең*), сонан соң күрт жоғарылап өседі. С заты концентрациясының өсу жылдамдығының максимал мәні В заты концентрациясының максимал шамасына сәйкес келеді.

Енді В затының концентрациясы өзінің максимал мәніне ие болатын

жағдайды қарастырайық. $C_B = C_{B, \text{макс}}$ жағдайға сәйкес келетін уақытты $\tau_{\text{макс}}$ деп белгілейік. Туынды табу ережесіне сәйкес, $C_B = f(\tau)$ функциясының максимал мәнінде концентрацияның уақыт бойынша туындысы нөлге тең болуы, яғни $\frac{dC_B}{d\tau} = 0$ шарты орындалуы тиіс. Олай болса (13.50) теңдеуден уақыт бойынша туынды тауып, оны нөлге теңестірейік:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{d\tau} &= \left\{ \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau_{\text{макс}}) - \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}})] \right\}' = \\ &= \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} [k_1 \cdot \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}}) - k_2 \cdot \exp(-k_2 \tau_{\text{макс}})] = 0. \end{aligned}$$

Бұдан келесі теңдеу туындайды:

$$k_1 \cdot \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}}) = k_2 \cdot \exp(-k_2 \tau_{\text{макс}})$$

Ары қарай түрлендірсек:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp(-k_1 \cdot \tau_{\text{макс}})}{\exp(-k_2 \cdot \tau_{\text{макс}})} = \exp[(k_2 - k_1) \tau_{\text{макс}}].$$

Енді соңғы теңдеудің екі жағын натурал логарифмге көбейтейік те, одан $\tau_{\text{макс}}$ шамасын табайық:

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (13.53)$$

Демек, (13.53) теңдеу арқылы жүйелі реакциядағы аралық В затының концентрациясы өзінің максимал мәніне ие болатын уақытты анықтауға болады.

Жүйелі реакцияның шектеуші сатысы (стадиясы). Квазистационарлық концентрациялар әдісі

Жүйелі реакцияда В және С заттарының концентрацияларының уақыт бойынша өзгерістерін көрсететін (13.50) және (13.52) теңдеулер екі жағдайда қарапайым түрге келеді.

1-жағдай. Айталық, бірінші реакцияның жылдамдығы екіншісіне қарағанда анағұрлым жоғары, яғни $k_1 \gg k_2$ теңсіздігі орындалады делік. Бұл жағдайда А заты тез арада В затына өтеді де, оның концентрациясы нөлге дейін төмендейді деуге болады. Бұл кезде (13.50) теңдеудің бөліміндегі k_2 мәнін және тік жақша ішіндегі екінші мүшені ескермеуге болады. Сонда кинетикалық теңдеу мынадай қарапайым түрге айналады:

$$c_B = c_{A0} \exp(-k_2 \tau).$$

Ал (13.52) теңдеудегі $\frac{k_1}{k_1 - k_2} \approx 1$ және $\exp(-k_1 \tau)$ функциясы салыстырмалы түрде өте аз шама, сондықтан оны ескермеуге болады. Сонда (13.52) теңдеу мынадай қарапайым түрге айналады:

$$c_C = c_{A0}[1 - \exp(-k_2 \tau)] \quad (13.54)$$

$c_A \approx 0$ шартын ескерсек, реакцияның материалдық балансы былай жазылады:

$$c_{A0} = c_B + c_C.$$

С затының түзілу жылдамдығы теңдеуін алу үшін (13.54) теңдеудің уақыт бойынша туындысын табу керек:

$$v = \frac{dc_C}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{d\{c_{A0}[1 - \exp(-k_2 \tau)]\}}{d\tau} = k_2 c_{A0} \exp(-k_2 \tau).$$

Демек, $k_1 \gg k_2$ жағдайында *жүйелі реакцияның жалпы жылдамдығы оның баяу сатысының, яғни С затының түзілу жылдамдығы арқылы анықталады.*

Реакцияның баяу жүретін сатысын *жылдамдықты шектеуші* немесе *жылдамдық анықтағыш сатысы* деп атайды.

2-жағдай. Айталық, екінші реакцияның жылдамдығы біріншісіне қарағанда анағұрлым жоғары, яғни $k_2 \gg k_1$ теңсіздігі орындалады делік. Бұл жағдайда А заты В затына баяу өтеді де, ал В заты С затына өте тез айналады. Яғни реакциялық ортадағы $c_B \approx 0$ деуге болады. Бұл кезде (13.50) теңдеудің оң жағындағы бөліміндегі k_1 мәнін және тік жақша ішіндегі бірінші мүшені ескермеуге болады. Бұл кезде В заты концентрациясының уақытқа байланысты өзгерісін шамалап келесі теңдеу өрнектейді:

$$c_B = \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau) - \exp(-k_1 \tau)] = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2} \exp(-k_1 \tau) \approx 0.$$

Бұдан В заты концентрациясының өзгерісі өте аз деуге болады:

$$\frac{dc_B}{d\tau} \approx 0,$$

яғни В затының түзілу жылдамдығы оның ысырап болу (реакцияласу) жылдамдығына тең деуге болады.

$c_B \approx 0$ екендігін ескерсек материалдық баланс теңдеуі төмендегідей жазылады:

$$c_{A0} = c_A + c_B + c_C = c_A + c_C.$$

$$\text{Бұдан,} \quad -\frac{dC_A}{d\tau} \approx \frac{dC_C}{d\tau}.$$

Демек, реакцияның жалпы жылдамдығы А затының ыдырау жылдамдығына тең:

$$v = k_1 c_A = k_1 c_{A0} \exp(-k_1 \tau).$$

Реакцияның жылдамдығын шектеуші сатысы болып бірінші сатысы саналады. Бұл кезде реакция ерекше жағдайда, яғни *квазистационарлық* жағдайда жүреді. *Квазистационарлық жағдайда В затының түзілу жылдамдығы оның реакцияласу (ыдырау) жылдамдығына тең болады:*

$$v_{B, \text{түзілу}} = v_{B, \text{ыдырау}}.$$

1. 1-ретті қайтымды реакциялардың кинетикасы

Бірімезгілде тура және кері бағытта жүретін реакцияларды *қайтымды реакциялар* деп атайды. Қарапайым 1-ретті қайтымды реакцияның теңдеуі былай жазылады:



Заттар концентрацияларының өзгерісі түзілу және шығын болу үдерістері нәтижесінде болады. Сондықтан берілген реакцияның жылдамдығы мына теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B. \quad (13.55)$$

Мұндағы k_1 мен k_2 – тура және кері реакциялардың жылдамдық константалары.

Егерде кез келген τ уақыттағы А затының реакцияласқан мөлшерін x деп белгілесек, онда осы уақыттағы А және В заттарының концентрациялары мынаған тең болады:

$$c_A = c_{A0} - x; \quad c_B = c_{B0} + x. \quad (13.56)$$

Дифференциалын тапсақ: $dc_A = -dx$.

Мұндағы C_{A0} және C_{B0} – сәйкесінше, А және В заттарының бастапқы ($\tau = 0$) уақыттағы концентрациялары.

Соңғы теңдеулердегі C_A және C_B мәндерін (13.55) теңдеуге апарып қойсақ, теңдеу былай түрленеді:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(c_{A0} - x) - k_2(c_{B0} + x) = (k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}) - (k_1 + k_2)x.$$

Айнымалыларын бөліп жазып, сонан соң 0-ден x -қа дейін интегралдайық:

$$\int_0^x \frac{dx}{(k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}) - (k_1 + k_2)x} = \int_0^\tau d\tau.$$

Бұдан

$$\ln \frac{(k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}) - (k_1 + k_2)x}{k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}} = -(k_1 + k_2) \tau. \quad (13.57)$$

Соңғы теңдеудің алымына $c_{A0} = c_A + x$; $c_{B0} = c_B - x$ мәндерін қойсақ, теңдеу былай ықшамдалады:

$$\ln \frac{(k_1 c_A - k_2 c_B)}{(k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0})} = -(k_1 + k_2) \tau.$$

Потенцирлесек:

$$(k_1 c_A - k_2 c_B) / (k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}) = \exp[-(k_1 + k_2) \tau]. \quad (13.58)$$

(13.58) теңдеу – 1-ретті қайтымды реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуі. Реакцияның соңында, яғни $\tau \rightarrow \infty$ болғанда соңғы теңдеудің оң жағы нөлге айналады, ал А және В заттарының концентрациялары өздерінің тепе-теңдік күйге сәйкес келетін мәндеріне тең болады, яғни

$$(k_1 c_{A,T} - k_2 c_{B,T}) / (k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}) = 0.$$

Соңғы теңдеуден

$$(k_1 c_{A,T} - k_2 c_{B,T}) = 0; \quad k_1 c_{A,T} = k_2 c_{B,T}. \quad (13.59)$$

Тепе-теңдік жағдайдағы заттардың концентрацияларының қатынасын K_T деп белгілейік:

$$K_T = \frac{c_{B,T}}{c_{A,T}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (13.60)$$

Теңдіктің оң жағындағы жылдамдық константаларының қатынасы тұрақты температура жағдайында тұрақты шама, олай болса тепе-теңдік күйдегі заттардың концентрацияларының қатынасы да тұрақты болады.

K_T тұрақтысын *тепе-теңдік константасы* деп атайды.

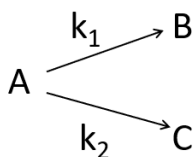
(13.58) теңдеудің алымы мен бөлімін k_2 -ге бөліп, ал жылдамдық константаларының қатынасын тепе-теңдік күйдегі концентрациялардың қатынасы түрінде, яғни (13.60) теңдеуді ескеріп жазатын болсақ және теңдеудің екі жағын логарифмдесек келесі теңдеуді аламыз:

$$\ln[(c_A \cdot c_{B,T} - c_{A,T} \cdot c_B)/(c_{A0} \cdot c_{B,T} - c_{A,T} \cdot c_{B0})] = -(k_1 + k_2) \tau. \quad (13.61)$$

Демек, егерде А және В заттарының бастапқы, ағымдық және тепе-теңдік күй орнағаннан кейінгі концентрациялары белгілі болса, онда соңғы теңдеуден (k_1+k_2) суммасын анықтауға, ал (13.60) теңдеу арқылы k_1 мен k_2 мәндерін есептеуге болады.

1-ретті параллель реакциялардың кинетикасы

Егерде зат бірізгіде бірнеше бағытта химиялық реакцияға түсетін болса, онда мұндай реакцияларды параллель реакциялар деп атайды. Мысалы:



Сонда, әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, бірінші реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 c_A. \quad (13.62)$$

Ал екінші реакцияның кинетикалық теңдеуі мынадай түрде болады:

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 c_A. \quad (13.63)$$

Мұндағы k_1 мен k_2 – сәйкесінше, бірінші және екінші реакциялардың жылдамдық константалары.

Бірінші теңдеуге екінші теңдеуді қосайық және бірінші теңдеуді екіншісіне бөлейік. Сонда келесі теңдеулер пайда болады:

$$\frac{d(C_B+C_C)}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau} = (k_1 + k_2)C_A; \quad (13.64)$$

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (13.65)$$

(13.65) теңдеудің айнымалыларын бөліп жазып, интегралдайық. Ол үшін интеграл шектерін анықтайық: бастапқы ($\tau=0$) уақыттағы В және С заттарының концентрациялары нөлге тең делік, яғни $c_{B0} = c_{C0} = 0$, ал τ уақыттағы концентрацияларын, сәйкесінше, c_B және c_C деп белгілейік. Олай болса,

$$\int_0^{c_B} dC_B = \frac{k_1}{k_2} \int_0^{c_C} dC_C; \quad C_B = \frac{k_1}{k_2} C_C. \quad (13.66)$$

Бұдан

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (13.67)$$

Демек, тұрақты температурада параллель реакциялар нәтижесінде түзілетін В және С заттары концентрацияларының қатынасы тұрақты шама және ол сан жағынан реакциялардың жылдамдық константаларының қатынасына тең болады.

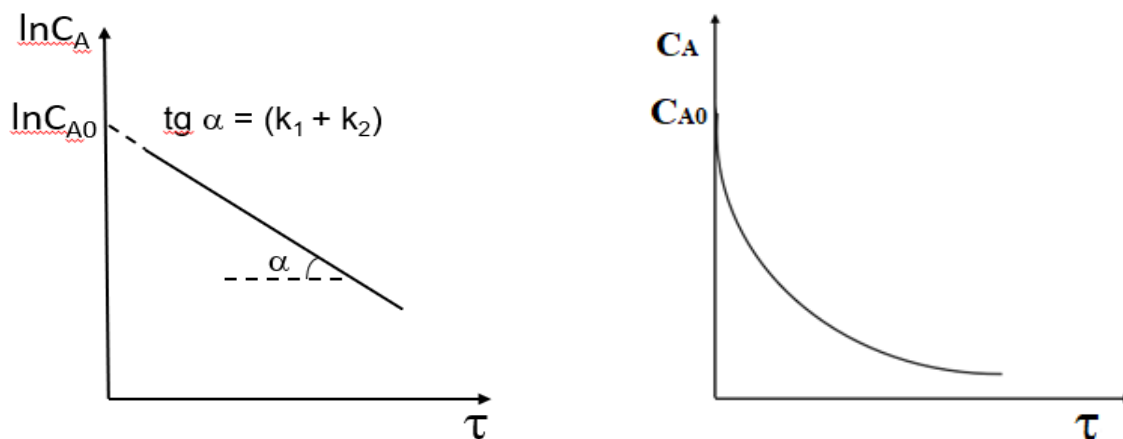
Енді А затының бастапқы уақыттағы ($\tau=0$) концентрациясын C_{A0} , ал τ уақыттағы концентрациясын C_A деп белгілеп, (13.64) теңдеудің айнымалыларын бөліп жазып, сонан соң интегралдайық:

$$-\frac{dC_A}{C_A} = (k_1 + k_2) d\tau; \quad -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = (k_1 + k_2) \int_0^\tau d\tau. \quad (13.68)$$

Бұдан

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2) \tau \text{ немесе } C_A = C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2) \tau]. \quad (13.69)$$

(13.69) теңдеу 1-ретті параллель реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуі болып саналады. Бұл теңдеуге сәйкес, $\ln C_A$ мен уақыт арасында түзу сызықты байланыс бар, ал уақыт өткен сайын А затының концентрациясы экспоненттік заң бойынша азаяды (13.11-сурет). Уақыттың шексіз үлкен мәнінде концентрация нөлге ұмтылады.



13.11-сурет. Параллель реакциядағы А затының $\ln C_A$ мәнінің және концентрациясының уақыт бойынша өзгерістері

Сонда $\ln C_A = f(\tau)$ түзу сызығының абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан параллель реакциялардың жылдамдық константаларының қосындысына тең: $\text{tg } \alpha = (k_1 + k_2)$, ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі $\ln C_{A0}$ мәніне тең болады.

Материалдық баланс шартына сәйкес:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C. \quad (13.70)$$

Соңғы теңдеуге (13.67) және (13.69) теңдеулерден А, В және С заттары концентрацияларының мәндерін апарып қоялық:

$$c_{A0} = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau] + \frac{k_1}{k_2} c_C + c_C;$$

$$c_{A0} = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau] + c_B + \frac{k_2}{k_1} c_B.$$

Соңғы екі теңдеуден В және С заттарының концентрацияларын табайық:

$$c_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A0} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}; \quad (13.71)$$

$$c_C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A0} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}. \quad (13.72)$$

Демек, соңғы теңдеулерге сәйкес 1-ретті параллель реакцияларда өнімдердің (В және С заттарының) концентрациялары экспоненттік заң бойынша өсіп отырады және $\tau \rightarrow \infty$ ұмтылғанда заттар концентрациялары өздерінің максимал тұрақты мәндеріне ие болады:

$$c_{B,\text{макс}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A0}; \quad c_{C,\text{макс}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A0}. \quad (13.73)$$

Жылдамдық константаларының мәндерін есептеу үшін $\ln C_A = f(\tau)$ графигінен (13.11-сурет) $\operatorname{tg} \alpha = (k_1 + k_2)$ мәнін және кез келген уақыттағы В және С заттары концентрацияларының қатынасын ($\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$ шамасын) анықтайды. Сонан соң теңдеулер жүйесінен

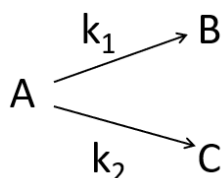
$$k_1 + k_2 = \operatorname{tg} \alpha,$$

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

k_1 және k_2 мәндерін табады.

Есептер.

13.6-есеп. Реті бірге тең параллель реакцияларда



В затының шығымы 53 %, ал 40 сек уақытта А затының 1/3 бөлігі өзгеріске ұшырайды. Екі реакцияның да жылдамдық константасын анықтаңыз.

Шешуі. Параллель реакциялар үшін екі теңдеу – (13.67) және (13.69) теңдеулер орындалады:

$$\tau = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad \text{және} \quad \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}.$$

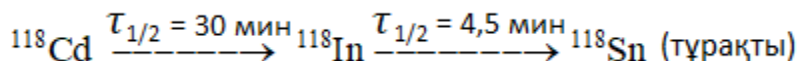
Мұндағы C_{A0} мен C_A – сәйкесінше, А затының бастапқы ($\tau=0$) және τ уақыттағы концентрациясы. Есептің шарты бойынша 40 секундтан соң А затының 1/3 бөлігі реакцияласады. Олай болса оның қалған мөлшері 2/3-ке тең болады. Екіншіден, В затының шығымы 53 % болса, онда С затының шығымы 47 % болуы тиіс. Демек, мынадай теңдеулер жазып, теңдеулер жүйесін құруымызға болады:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{40} \ln \frac{3}{2};$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_C} = \frac{53}{47}.$$

Теңдеулер жүйесін шешсек: $k_1 = 0,0053 \text{ с}^{-1}$ және $k_2 = 0,0047 \text{ с}^{-1}$.

13.7-есеп. ^{118}Cd изотопы төмендегі сызба-нұсқа бойынша ыдырайды:



Бастапқы кезде тек қана 0,1 г бірінші изотоп болды дей отырып а) 1 сағаттан кейінгі тұрақты изотоптың массасын есептеңіз; б) 1 сағаттан соң ^{118}Cd изотобының активтігі қанша есеге төмендейтіндігін анықтаңыз.

Шешуі. Реакция теңдеуіне сәйкес, берілген реакциялардың реті бірге тең. Олай болса, жартылай ыдырау периодтарын біле отырып, (13.15) теңдеу көмегімен реакциялардың жылдамдық константаларын есептейік:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau'_{1/2}} = \frac{0,693}{30 \text{ мин}} = 0,023 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{\ln 2}{\tau''_{1/2}} = \frac{0,693}{4,5 \text{ мин}} = 0,153 \text{ мин}^{-1}.$$

Енді жүйелі реакциядағы соңғы өнімнің концентрациясын өрнектейтін (13.52) теңдеу арқылы тұрақты изотоптың 1 сағ кейінгі массасын есептейік:

$$c_{Sn} = c_{Cd,0} \left\{ 1 - \exp(-k_1 \tau) - \frac{k_1}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau) - \exp(-k_1 \tau)] \right\} =$$

$$= 0,1 \left\{ 1 - \exp(-0,023 \cdot 60) - \frac{0,023}{0,023 - 0,153} [\exp(-0,153 \cdot 60) - \exp(-0,023 \cdot 60)] \right\} = 0,07 \text{ г.}$$

Ары қарай (13.48) теңдеуді қолдана отырып, 1 сағ кейінгі Cd затының қалған массасын есептейік:

$$C_{Cd} = C_{Cd,0} \cdot \exp(-k_1 \tau) = 0,1 \cdot \exp(-0,023 \cdot 60) = 0,030 \text{ г.}$$

Демек, бір сағаттан соң Cd затының массасы $0,1/0,03 = 3,33$ есеге азаяды.

13.8-есеп. Мыс изотопының радиоактивті ыдырауы барысында параллель екі реакция жүреді:



Мыс изотопының жартылай ыдырау периоды 12,80 сағат. Екі реакцияның да жылдамдық константасын есептеңіз.

Шешуі. Параллель реакциялар үшін (13.67) және (13.69) теңдеулер орындалады:

$$\tau = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad \text{және} \quad \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

Реакция теңдеуіне сәйкес, реакциялардың реті бірге тең. Олай болса жартылай ыдырау периодын біле отырып, мыстың ыдырау реакциясының жылдамдық константасын есептей аламыз:

$$(k_1 + k_2) = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{12,80 \text{ сағ}} = 0,0539 \text{ сағ}^{-1};$$

Екіншіден (13.67) теңдеуге сәйкес

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Zn}}{C_{Ni}} = \frac{62}{38} = 1,632.$$

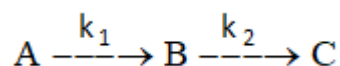
Теңдеулер жүйесін құрып жылдамдық константаларын есептейік:

$$(k_1 + k_2) = 0,0539;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 1,632.$$

Бұдан, $k_1 = 0,0205 \text{ сағ}^{-1}$ және $k_2 = 0,0335 \text{ сағ}^{-1}$.

13.9-есеп. Бірінші ретті жүйелі реакция төмендегі сызба-нұсқа бойынша жүреді:



298 К температурада $k_1 = 0,2 \text{ сағ}^{-1}$ және $k_2 = 0,1 \text{ сағ}^{-1}$, ал А затының бастапқы концентрациясы $C_{A0} = 2 \text{ моль/л}$. Реакция барысындағы А заты концентрациясының максимал мәнін есептеңіз және оған сәйкес келетін уақытты анықтаңыз.

Шешуі. Жүйелі реакциялар үшін (13.48), (13.50) және (13.52) теңдеулер орындалады:

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 \tau). \quad (13.48)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau) - \exp(-k_1 \tau)]. \quad (13.50)$$

$$C_C = C_{A0} \left\{ 1 - \exp(-k_1 \tau) - \frac{k_1}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau) - \exp(-k_1 \tau)] \right\}. \quad (13.52)$$

В затының концентрациясы өзінің максимал мәніне жеткендегі ($C_B = C_{B, \text{макс}}$) уақытты $\tau_{\text{макс}}$ деп белгілейік. Туынды табу ережесіне сәйкес, $C_B = f(\tau)$ функциясының максимал мәнінде концентрацияның уақыт бойынша туындысы нөлге тең болады, яғни $\frac{dC_B}{d\tau} = 0$. Олай болса (13.50) теңдеуден уақыт бойынша туынды тауып, оны нөлге теңестірейік:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{d\tau} &= \left\{ \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau_{\text{макс}}) - \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}})] \right\}' = \\ &= \frac{k_1 C_{A0}}{k_1 - k_2} [k_1 \cdot \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}}) - k_2 \cdot \exp(-k_2 \tau_{\text{макс}})] = 0. \end{aligned}$$

Бұдан

$$k_1 \cdot \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}}) - k_2 \cdot \exp(-k_2 \tau_{\text{макс}}) = 0.$$

Теңдеуді ары қарай түрлендіріп, логарифмдеген соң (13.53) теңдеуі пайда болады:

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (13.53)$$

Соңғы теңдеуге жылдамдық константаларының мәндерін қойып $\tau_{\text{макс}}$ есептейік:

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{1}{(0,1 - 0,2)} \ln \frac{0,1}{0,2} = 6,93 \text{ сағ.}$$

Енді $\tau_{\text{макс}}$ мәнін (13.50) теңдеуге қойып, В заты концентрациясының максимал шамасын есептейік:

$$c_B = \frac{0,2 \cdot 2}{(0,2 - 0,1)} [\exp(-0,1 \cdot 6,93) - \exp(-0,2 \cdot 6,93)] = 1,0 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

13.10-есеп. Мұнайды термиялық крекингілеу реакциясы жүйелі реакцияға жатады. Сонда аралық зат ретінде бензин түзіледі, сонан соң ол газдарға ыдырап кетеді: Мұнай $\rightarrow$ Бензин $\rightarrow$ Газдар.

Егер 673 К температурада бензиннің түзілу реакциясының жылдамдық константасы $k_1 = 0,283 \text{ сағ}^{-1}$, ал бензиннің ыдырау реакциясының жылдамдық константасы $k_2 = 0,102 \text{ сағ}^{-1}$ болса, онда 1 т мұнайды крекингілеу реакциясы барысында түзілетін бензиннің максималды концентрациясын және оған сәйкес келетін уақытты анықтаңыз.

Шешуі. Жүйелі реакцияларда аралық заттың концентрациясы (13.50) теңдеу арқылы анықталады:

$$c_{\text{бензин}} = \frac{k_1 c_{\text{мұнай},0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau) - \exp(-k_1 \tau)]. \quad (13.50)$$

Мұндағы $c_{\text{мұнай},0}$ – мұнайдың бастапқы концентрациясы.

Аралық заттың (бензиннің) концентрациясы өзінің максимал мәніне жеткендегі ($c_{\text{бензин}} = c_{\text{бензин,макс}}$) уақытты $\tau_{\text{макс}}$ деп белгілейік. Сонда концентрацияның максимал мәнінде оның уақыт бойынша туындысы нөлге тең болуы тиіс: $\frac{dc_{\text{бензин}}}{d\tau} = 0$. Олай болса (13.50) теңдеуден уақыт бойынша туынды тауып, оны нөлге теңестірейік:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{бензин}}}{d\tau} &= \left\{ \frac{k_1 c_{\text{мұнай},0}}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \tau_{\text{макс}}) - \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}})] \right\}' = \\ &= \frac{k_1 c_{\text{мұнай},0}}{k_1 - k_2} [k_1 \cdot \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}}) - k_2 \cdot \exp(-k_2 \tau_{\text{макс}})] = 0. \end{aligned}$$

Бұдан

$$k_1 \cdot \exp(-k_1 \tau_{\text{макс}}) - k_2 \cdot \exp(-k_2 \tau_{\text{макс}}) = 0$$

Теңдеуді ары қарай түрлендірген соң (13.53) теңдеуі пайда болады:

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (13.53)$$

Соңғы теңдеуге жылдамдық константаларының мәндерін қойып $\tau_{\text{макс}}$ есептейік:

$$\tau_{\text{макс}} = \frac{1}{(0,102 - 0,283)} \ln \frac{0,102}{0,283} = 5,64 \text{ сағ.}$$

Енді $\tau_{\text{макс}}$ мәнін (13.50) теңдеуге қойып, бензиннің максимал концентрациясын (массасын) есептеуге болады:

$$c_{\text{бензин, макс}} = \frac{0,283 \cdot 1}{0,283 - 0,102} [\exp(-0,102 \cdot 5,64) - \exp(-0,283 \cdot 5,64)] =$$

$$= 0,562 \text{ т} = 562 \text{ кг.}$$

Реакцияның жылдамдық константасына температураның әсері

Вант-Гофф ережесі

Әдетте температура артқан сайын реакция жылдамдығы өсіп отырады. Өйткені химиялық реакция заттар молекулаларының өзара соқтығысуы нәтижесінде жүреді. Ал температура артқан сайын молекулалардың қозғалыс жылдамдығы артады, нәтижесінде олардың өзара соқтығысу ықтималдығы өсе түседі. Реакция жылдамдығына температураның әсері *Вант-Гоффтың эмпирикалық ережесі* арқылы анықталады.

Вант-Гоффтың эмпирикалық ережесі: *температура әрбір 10 градусқа артқан сайын гомогенді элементар реакцияның жылдамдық константасы 2÷4 есеге артып отырады.*

Егерде T_1 температурадағы реакцияның жылдамдығын v_1 , жылдамдық константасын k_1 , ал T_2 температурадағы реакцияның жылдамдығын v_2 , жылдамдық константасын k_2 деп белгілесек, онда Вант-Гофф ережесінің математикалық өрнегі былай жазылады:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \text{ немесе } \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg \gamma. \quad (13.74)$$

Мұндағы $\gamma = 2 \div 4$ – температуралық коэффициент.

Вант-Гофф ережесі $10 \div 400$ °С температура аралығында активтену энергиясы $60 \div 120$ кДж/моль болатын қарапайым реакциялар үшін орындалады. Вант-Гофф ережесіне көлемді молекулалардың қатысуымен жүретін реакциялар, мысалы белоктар қатысында жүретін биологиялық жүйелер бағынбайды.

Аррениус теңдеуі

Қарапайым соқтығысу моделіне сәйкес, екі заттың арасында химиялық реакция осы заттардың молекулаларының соқтығысуы нәтижесінде ғана жүреді. Бірақ әрбір соқтығысу химиялық реакцияға әкеле бермейді. Молекулалар бір-бірімен әрекеттесуі үшін олар белгілі бір *энергетикалық кедергіні* (тосқауылды) асып өтуі қажет. Яғни, осы энергетикалық кедергіні асып өту үшін молекулалардың бойында белгілі бір минималды энергия қоры (*активтену энергиясы* E_a) болуы тиіс.

Химиялық реакцияның жылдамдығына температураның әсері швед ғалымы С. Аррениустің термодинамикалық әдіс көмегімен қорытып шығарған теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}. \quad (13.75)$$

Мұндағы $k(T)$ – жылдамдық константасы; E_a – активтену энергиясы; R – универсал газ тұрақтысы; T – абсолюттік температура; A – экспонента алдындағы көбейткіш, реакцияласатын молекулалардың өзара соқтығысу жиілігін сипаттайды.

Активтену энергиясының СИ системасындағы өлшем бірлігі Дж/моль. Экспонента алдындағы көбейткіштің өлшем бірлігі реакцияның жылдамдық константасының өлшем бірлігімен бірдей.

Аррениустың дифференциалдық теңдеуі былай жазылады:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2}. \quad (13.76)$$

С. Аррениустің пікірі бойынша, *реакцияға барлық бөлшектер қатыспайды, олардың арасындағы белсенді (активті) күйдегілері ғана қатысады. Активті молекулалардың бойында энергияның артық мөлшері болады.*

Активтену энергиясы деп кәдімгі (нормалды) молекулалармен салыстырғанда активті молекулалардың бойында болатын *ішкі энергияның артық* мөлшерін айтады. Активті күйдегі молекулалар энергетика тұрғысынан қарағанда *қозған және тұрақсыз* болып саналады. Температура өскен сайын активті молекулалардың саны арта түседі. Сондықтан, температура өскен сайын молекулалардың өзара соқтығысу ықтималдығы да арта түседі. Бұл, өз кезегінді, реакцияның жылдамдығының артуына жағдай туғызады.

Енді Аррениус теңдеуінің анықталмаған интегралын табайық. Егерде $E_a = \text{const}$ болса, онда теңдеуді интегралдаған соң төмендегі теңдеуді аламыз:

$$\int d \ln k = \frac{E_a}{R} \int \frac{dT}{T^2} + \text{const};$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \text{const} \quad \text{немесе} \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (13.77)$$

Демек, соңғы теңдеуге сәйкес, $\ln k$ мен температураның кері шамасы арасында түзу сызықты байланыс бар.

Енді (13.76) теңдеудің анықталған интегралын табайық. Ол үшін T_1 температурадағы жылдамдық константасын k_1 , ал T_2 температурадағы жылдамдық константасын k_2 деп белгілеп, айнымалыларын бөліп жазып теңдеуді интегралдайық:

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{E_a}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}.$$

Интегралдаған соң келесі теңдеу пайда болады:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (13.78)$$

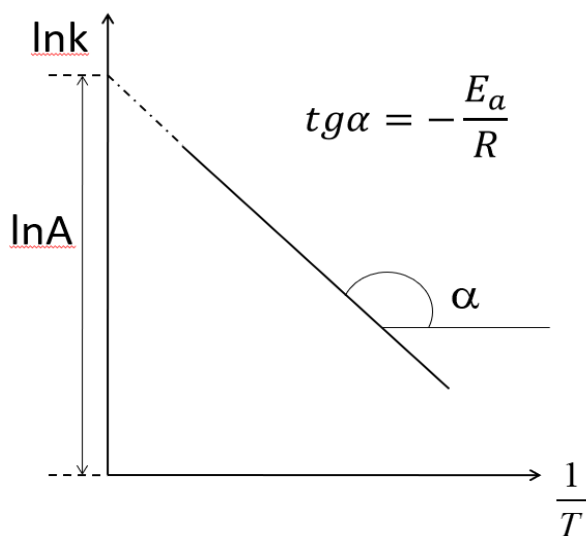
Соңғы теңдеуді *Аррениустың интегралдық теңдеуі* деп атайды.

Бұл теңдеуге сәйкес, егерде T_1 және T_2 температурадағы жылдамдық константалары (k_1 мен k_2) белгілі болса онда реакцияның активтену энергиясын (E_a) есептеуге болады:

$$E_a = R \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (13.79)$$

Сонымен бірге, активтену энергиясы (E_a) мен экспонента алдындағы көбейткішті (A) тәжірибелік мәндер негізінде графикалық әдіс арқылы есептеуге болады. Ол үшін (13.77) теңдеуге сәйкес $\ln k = f(1/T)$ графигін тұрғызады, ол түзу сызықты байланыс болуы тиіс (13.12-сурет):

Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан: $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$ мәніне тең болады. Мұндағы R – универсал газ тұрақтысы. Ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі $\ln A$ мәніне тең болады.



13.12-сурет. $\ln k$ мен температураның кері шамасы арасындағы байланыс

Есептер

13.11-есеп. Бірінші ретті реакцияның $T_1=323,2$ К және $T_2 = 353,2$ К температуралардағы жартылай ыдырау периодтары, сәйкесінше, $\tau_{1/2}' = 100$ мин және $\tau_{1/2}'' = 15$ мин. Реакцияның температуралық коэффициентін анықтаңыз.

Шешуі. Егерде реакцияның жыртылай ыдырау периоды белгілі болса, онда берілген температурадағы жылдамдық константасын (13.15) теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$T_1=323,2 \text{ К температурада } k_1 = \frac{0,693}{\tau'_{1/2}} = \frac{0,693}{100 \text{ мин}} = 0,0069 \text{ мин}^{-1};$$

$$T_2=353,2 \text{ К температурада } k_2 = \frac{0,693}{\tau'_{1/2}} = \frac{0,693}{15 \text{ мин}} = 0,0462 \text{ мин}^{-1}.$$

Енді реакцияның температуралық коэффициентін (γ) Вант-Гофф теңдеуі (13.74) арқылы есептеуге болады:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}; \quad \frac{0,0462}{0,0069} = 6,67 = \gamma^{\frac{353,2-323,2}{10}} = \gamma^3.$$

Бұдан $\gamma = 1,88 \approx 2$.

13.12-есеп. Екінші ретті $2A = B + C$ реакциясының $T_1=560,5 \text{ К}$ және $T_2=487 \text{ К}$ температуралардағы жылдамдық константалары, сәйкесінше, $k_1=0,0715 \text{ л/(моль·мин)}$ және $k_2=0,00025 \text{ л/(моль·мин)}$. А затының бастапқы концентрациясы $C_{A0} = 0,080 \text{ моль/л}$. Реакцияның $T_3=483,2 \text{ К}$ температурадағы жылдамдық константасын, жылдамдықтың температуралық коэффициентін және 50 минуттан соң А затының қанша мөлшері (%) реакцияласатындығын анықтаңыз.

Шешуі. Аррениус теңдеуін (13.79) пайдаланып, реакцияның активтену энергиясын есептейік:

$$E_a = R \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1} = 8,314 \cdot \left(\frac{560,5 \cdot 487}{487 - 560,5} \right) \ln \frac{0,00025}{0,0715} =$$

$$= 17,46 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Енді E_a шамасын біле отырып, реакцияның T_3 температурадағы жылдамдық константасын (k_3) анықтай аламыз. Ол үшін тағы да Аррениус теңдеуін пайдаланамыз:

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right); \quad \ln \frac{k_3}{0,0715} = \frac{17,46 \cdot 10^4}{8,314} \left(\frac{1}{560,5} - \frac{1}{483,2} \right).$$

Бұдан $k_3 = 0,00016 \text{ л/(моль·мин)}$.

Реакцияның температуралық коэффициентін (γ) Вант-Гофф теңдеуі (13.74) арқылы есептей аламыз:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}; \quad \frac{0,00025}{0,0715} = 0,035 = \gamma^{\frac{487-560,5}{10}} = \gamma^{-7,3}.$$

Бұдан $\gamma = 2,17 \approx 2$.

Енді екінші ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеуін (13.21)

пайдаланып, $T_3 = 483,2$ К температурада 50 минуттан соң А затының қанша мөлшері реакцияласатындығын есептейік:

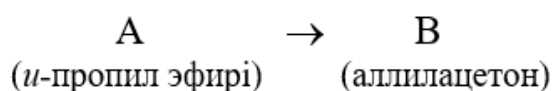
$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \tau; \quad \frac{1}{C_A} - \frac{1}{0,08} = 0,00016 \cdot 50.$$

Бұдан C_A мәнін есептейік: $C_A = 0,079$ моль/л. Сондағы А затының реакцияласқан мөлшері $\Delta C = C_{A0} - C_A = 0,080 - 0,079 = 0,001$ моль/л.

Демек, 50 минуттан соң А затының $(0,001 \cdot 100\%) / 0,080 = 1,25\%$ реакцияға түскен.

13.13-есеп. Изопропил эфирі бу күйінде аллилацетонға изомеризацияланады және реакцияның жылдамдығы бірінші ретті реакцияға бағынады. Жылдамдық константасының (c^{-1}) температураға тәуелдігі $k = 5,4 \cdot 10^{11} \cdot e^{-122597/RT}$ теудеуімен өрнектеледі. Изопропил эфирінің бастапқы қысымы 760 мм сын. бағ. болса, онда 423 К температурада қанша уақыттан соң аллилацетонның парциалдық қысымы 300 мм сын. бағ. тең болады? Эфирдің изомеризациялану дәрежесін есептеңіз.

Шешуі. Реакцияның теңдеуін жазайық:



А затының изомеризациялану дәрежесін α деп белгілейік. Сонда А затының бастапқы мөлшерін 1 моль десек, онда τ уақыттан кейінгі қалған мөлшері $(1 - \alpha)$ моль, ал В затының мөлшері α моль болады. Олай болса, А затының парциалдық қысымы мынаған тең болады:

$$p_A = p_{A0} \frac{(1 - \alpha)}{(1 - \alpha + \alpha)} = p_{A0}(1 - \alpha).$$

Мұндағы p_{A0} – изопропил эфирінің бастапқы қысымы.

Соңғы теңдеуден эфирдің изомеризациялану дәрежесін анықтауға болады:

$$300 = 760 \cdot (1 - \alpha).$$

Бұдан $\alpha = 0,61$ (61%).

Енді $T=423$ К температурадағы жылдамдық константасының мәнін есептейік:

$$k = 5,4 \cdot 10^{11} \cdot e^{-122597/(RT)} = 5,4 \cdot 10^{11} \cdot e^{-122597/(8,314 \cdot 423)} = 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}.$$

Бірінші ретті реакцияның интегралдық кинетикалық (13.13) теңдеуін жазайық:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}.$$

Соңғы теңдеудегі концентрациялар қатынасын парциалдық қысымдар қатынасымен алмастыруға болады:

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{p_{A0}}{p_A}.$$

Реакция теңдеуіне сәйкес, 1 моль эфир ыдырағанда 1 моль аллилацетон түзіледі. Ал Дальтон заңына сәйкес, жалпы қысым заттардың парциалдық қысымдарының қосындысына тең. Олай болса, *и*-пропил эфирінің қысымы $p_A = 760 - 300 = 460$ мм сын. бағ. болады. Онда

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A0}}{p_A} = \frac{1}{3,92 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{760}{460} = 1281 \text{ с}.$$

Демек, 1281 секундтан соң аллилацетонның парциалдық қысымы 300 мм сын. бағ. тең болады.

13.14-есеп. Фосфин төмендегі реакция бойынша ыдырайды:



Осы реакцияның жылдамдық константасының температураға тәуелдігі келесі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\lg K = -\frac{18953}{T} + 2 \cdot \lg T + 12,130.$$

Осы мәлеметтер бойынша активтену энергиясының температураға тәуелдігін және 800 К температурадағы активтену энергиясын анықтаңыз.

Шешуі. Аррениустың дифференциалдық теңдеуін (13.76) жазайық:

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{E_a}{2,3 \cdot R \cdot T^2}.$$

Олай болса, жоғарыдағы теңдеуден $\frac{d \lg k}{dT}$ туындысын анықтау керек:

$$\frac{d \lg K}{dT} = \left[-\frac{18953}{T} + 2 \cdot \lg T + 12,130 \right]' = \frac{18953}{T^2} + \frac{2}{2,3 \cdot T}.$$

(Өйткені $\lg T = \ln T / 2,3$).

Теңдіктің оң жағын Аррениус теңдеуіндегі шамамен теңестірейік:

$$\frac{E_a}{2,3 \cdot R \cdot T^2} = \frac{18953}{T^2} + \frac{2}{2,3 \cdot T}.$$

Бұдан активтену энергиясын табатын болсақ, температураның әсерін өрнектейтін теңдеу аламыз:

$$E_a = \frac{18953 \cdot 2,3 \cdot 8,314 \cdot T^2}{T^2} + \frac{2 \cdot 2,3 \cdot 8,314 \cdot T^2}{2,3 \cdot T} = 362423,1 + 16,63 \cdot T.$$

Демек, активтену энергиясына температураның әсерін өрнектейтін теңдеу былай жазылады:

$$E_a = 362423,1 + 16,63 \cdot T.$$

Енді соңғы теңдеуге $T = 800$ К мәнін қойып, осы температурадағы активтену энергиясын есептеуге болады:

$$E_a = 362423,1 + 16,63 \cdot 800 = 375725,5 \text{ Дж/моль} = 375,7 \text{ кДж/моль}.$$

13.15-есеп. Судағы ерітіндісінде органикалық қышқылдың ыдырау реакциясының әртүрлі температурадағы жылдамдық константасы төмендегідей:

T, К	273,2	293,2	313,2	333,2
$k \times 10^5$, мин ⁻¹	2,46	47,5	576,0	5480,0

Реакцияның активтену энергиясын және Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткіштің мәнін есептеңіз.

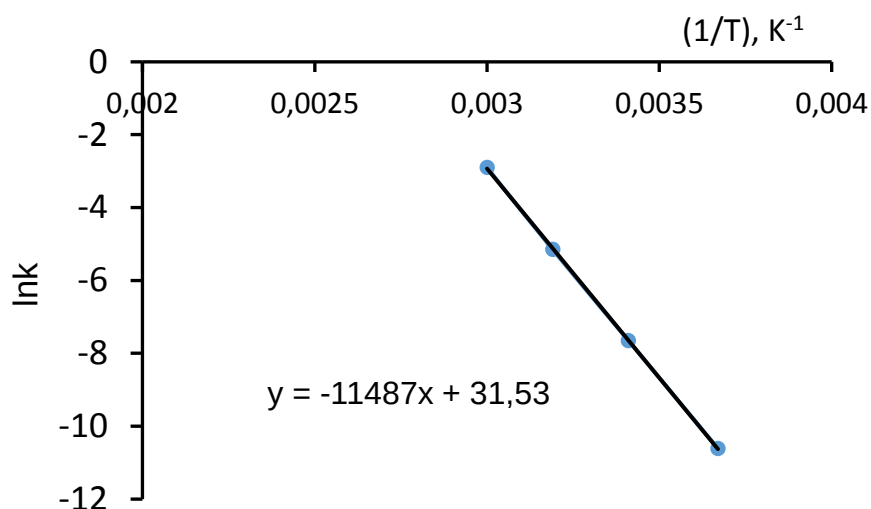
Шешуі. Активтену энергиясын графикалық жолмен есептеуге болады. Ол үшін Аррениустың дифференциалдық теңдеуінен анықталмаған интеграл тапқандағы (13.77) теңдеуді қолданамыз:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + const.$$

Сонда $\ln k = f(1/T)$ функциясының графигін тұрғызсақ, ол түзу сызықты болуы тиіс. Түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі $\operatorname{tg} \alpha = -E_a / R$ болады. Олай болса $\ln k$ мен $1/T$ мәндерін есептеп, оларды кестеге енгізейік.

T, K	273,2	293,2	313,2	333,2
$k \times 10^5, \text{мин}^{-1}$	2,46	47,5	576,0	5480,0
$\frac{1}{T} \times 10^3, K^{-1}$	3,67	3,41	3,19	3,00
ln K	-10,61	-7,66	-5,15	-2,90

Енді Excel прграммасы арқылы $\ln k = f(1/T)$ графигін (13.13-сурет) тұрғызайық та, одан $\lg \alpha = -E_a / R$ мәнін есептейік. Ол -11487-ге тең.



13.13-сурет. $\ln K$ мен температураның кері шамасы арасындағы байланыс

Активтену энергиясын есептейік: $E_a = 11487 \cdot 8,314 = 9,6 \cdot 10^4$ Дж/моль = 96 кДж/моль.

Экспонента алдындағы көбейткішті (A) есептеу үшін (13.77) теңдеуді қолданған жөн:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (13.77)$$

Кестеден $T=293,2$ К температурадағы жылдамдық константасы мәнін пайдаланып, соңғы теңдеу арқылы A шамасын есептейік:

$$A = \frac{k}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = k \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = 47,5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{9,6 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 293,2}\right) =$$

$$= 6,03 \cdot 10^{13} \text{ мин}^{-1}.$$

13.16-есеп. Реті бірдей екі реакцияның Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткіштері өзара тең, алайда олардың біреуінің активтену

энергиясы екіншісінікіне қарағанда 41,9 кДж/моль шамаға артық. Осы реакциялардың 600 К температурадағы жылдамдық константаларының өзара қатынасын есептеңіз.

Шешуі. Есептің шартын ескере отырып, Аррениус теңдеуін (13.77 теңдеуді) екі реакция үшін жазайық:

$$k_1 = A \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,1}}{R \cdot T}\right]; \quad k_2 = A \cdot \exp\left[-\frac{(E_{a,1} + 41900)}{R \cdot T}\right].$$

Енді 600 К температурадағы реакциялардың жылдамдық константаларының қатынасын есептейік:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,1}}{R \cdot T}\right]}{A \cdot \exp\left[-\frac{(E_{a,1} + 41900)}{R \cdot T}\right]} = \exp\left[\frac{41900}{8,314 \cdot 600}\right] = 4442,6.$$

Демек, 600 К температурада бірінші реакция екінші реакцияға қарағанда 4442 есе жылдам жүреді.

13.17-есеп. Бір мезгілде бірінші ретті екі реакция жүреді және бірінші реакцияның жартылай ыдырау периоды екіншісікінен бес есеге артық делік. Сонда реакциялардың жылдамдық константалары (k_1 мен k_2) өзара қандай қатынаста болады?

Шешуі. Бірінші ретті реакцияның жартылай ыдырау периодын өрнектейтін (13.15) теңдеуді екі реакция үшін жазайық:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau'_{1/2}} = \frac{0,693}{5 \cdot \tau''_{1/2}};$$

$$k_2 = \frac{\ln 2}{\tau''_{1/2}} = \frac{0,693}{\tau''_{1/2}}.$$

Енді жылдамдық константаларының қатынасын анықтайық:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,693/(5 \cdot \tau''_{1/2})}{0,693/\tau''_{1/2}} = \frac{1}{5}.$$

Демек, екінші реакция біріншісіне қарағанда 5 есе жылдам жүреді.

13.18-есеп. Реакцияның 393 К температурадағы жылдамдық константасы $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, ал 413 К температурада – $19,83 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. 393 К температурадағы Аррениус теңдеуіндегі экспонент алдындағы көбейткішті есептеңіз.

Шешуі. Алдымен Аррениустің (13.79) теңдеуін пайдаланып, реакцияның активтену энергиясын есептейік:

$$E_a = R \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1} = 8,314 \cdot \left(\frac{393 \cdot 413}{413 - 393} \right) \ln \frac{19,83 \cdot 10^{-4}}{4,02 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 107280,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Экспонента алдындағы көбейткішті (А) есептеу үшін (13.77) теңдеуді қолданамыз:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right).$$

Енді реакцияның активтену энергиясының мәнін біле отырып, соңғы теңдеу арқылы $T=393$ К температурадағы А шамасын есептейік:

$$A = \frac{k}{\exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} = k \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) = 4,02 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{10,73 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 393}\right) =$$

$$= 7,353 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

13.19-есеп. Реттері бірдей екі реакцияның Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткіштері де өзара тең делік, ал активтену энергияларының айырымы: $E_{a,1} - E_{a,2} = 83,196$ кДж/моль. 434 К температурадағы реакциялар жылдамдықтары константаларының қатынасын (k_1/k_2) есептеңіз.

Шешуі. Аррениустің (13.77) теңдеуін екі реакция үшін жазайық:

$$k_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{R \cdot T}\right) \quad \text{және} \quad k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R \cdot T}\right).$$

Бірінші теңдеуді екіншісіне бөлейік:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{R \cdot T}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R \cdot T}\right)} = \exp\left(\frac{E_{a,2} - E_{a,1}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{83196}{8,314 \cdot 434}\right) =$$

$$= 1,03 \cdot 10^{10}.$$

13.20-есеп. 293 К температурада реакция 2 сағаттан соң аяқталады делік. Олай болса, Вант-Гофф ережесіне сүйене отырып қандай температурада реакция 15 минутта аяқталатындығын есептеңіз. Реакцияның температуралық коэффициенті $\gamma=3$.

Шешуі. Реакцияның жүретін уақыты (τ) мен жылдамдық константасы (k) арасында кері байланыс бар: $\tau = f(1/k)$. Неғұрлым реакция тез жүрген сайын, ол тез аяқталады. Олай болса, берілген реакция үшін Вант-Гоффтың (13.74) теңдеуін $T_1=293$ К және T_2 қатысты жазайық:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Демек,
$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{120}{15} = 8 = 3^{\frac{T_2 - 293}{10}}.$$

T_2 мәнін табу үшін соңғы теңдеудің екі жағын логарифмдейік:

$$\lg 8 = \frac{(T_2 - 293)}{10} \cdot \lg 3.$$

Бұдан $T_2 = 311,9 \text{ K} \approx 312 \text{ K}$.

Реакцияның ретін анықтау әдістері

Реакцияның ретін анықтау әдістері *дифференциалдық және интегралдық* болып екі топқа бөлінеді.

Дифференциалдық әдістер

1) *Вант-Гофф әдісі*

Айталық $nA = B + C$ реакциясы жүреді делік. Сонда, әрекеттесуші массалар заңына сәйкес, бұл реакцияның кинетикалық теңдеуі былай жазылады:

$$v = k C_A^n. \quad (13.80)$$

Мұндағы C_A – A затының концентрациясы; n – реакцияның реті; k – жылдамдық константасы. Теңдіктің екі жағын логарифмдейік:

$$\lg v = \lg k + n \lg c. \quad (13.81)$$

Енді тұрақты температура жағдайында c_1 және c_2 концентрациялардағы реакцияның жылдамдығын (v_1 және v_2) анықтайық та, соңғы теңдеуге сәйкес кинетикалық теңдеулерін жазайық:

$$\lg v_1 = \lg k + n \lg c_1; \quad (13.82)$$

$$\lg v_2 = \lg k + n \lg c_2. \quad (13.83)$$

(13.82) теңдеуден (13.83) теңдеуді алып тастап, одан реакцияның ретін табайық:

$$n = \lg \frac{v_1}{v_2} / \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Демек, реакцияның ретін Вант-Гофф әдісі арқылы анықтау үшін реакцияның жылдамдығын әртүрлі концентрацияда анықтау керек.

2) *Бастапқы жылдамдықтар әдісі*

Төмендегі реакция жүреді делік:



Сонда, әрекеттесуші массалар заңына сәйкес реакцияның кинетикалық теңдеуі төмендегідей жазылады:

$$v = k c_A^a c_B^b c_C^c.$$

Мұндағы $a + b + c = n$ – реакцияның жалпы реті.

Айталық, тұрақты температура жағдайында қоспадағы А затының бастапқы концентрациясы (C_{A0}) өзгереді, ал В және С заттарының бастапқы концентрациялары (C_{B0} және C_{C0}) өзгермейді делік. Онда А затының бастапқы екітүрлі концентрациясы үшін мынадай екі теңдеу жаза аламыз:

$$v_1 = k(c'_{A0})^a \cdot c_{B0}^b \cdot c_{C0}^c \quad \text{және} \quad v_2 = k(c''_{A0})^a \cdot c_{B0}^b \cdot c_{C0}^c.$$

Бірінші теңдеуді екіншісіне бөліп, сонан соң алынған теңдеудің екі жағын логарифмдеп, түрлендіріп жазайық:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{(c'_{A0})^a}{(c''_{A0})^a} ; \quad \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = \ln\left[\frac{(c'_{A0})^a}{(c''_{A0})^a}\right] = a \ln\left(\frac{c'_{A0}}{c''_{A0}}\right).$$

Соңғы теңдеуден реакцияның А заты бойынша ретін, яғни a мәнін есептеуге болады:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\ln\left(\frac{c'_{A0}}{c''_{A0}}\right)}. \quad (13.84)$$

Дәл осылай А және С заттарының бастапқы концентрацияларын тұрақты етіп алып, В затының концентрациясын өзгерте отырып реакцияның В заты бойынша ретін, яғни b мәнін есептейді. Ары қарай А және В заттарының бастапқы концентрацияларын тұрақты етіп алып, С затының концентрациясын өзгерте отырып реакцияның С заты бойынша ретін, яғни c мәнін есептейді. Соңында реакцияның жалпы ретін анықтайды:

$$n = a + b + c$$

*Интегралдық әдістер*1) *Кинетикалық теңдеулерді таңдап алу әдісі*

Бұл әдісте реакцияға түскен А затының әртүрлі τ уақыттағы концентрациясын (C_A) анықтайды. Сонан соң, алынған мәндерді бірінші және

екінші ретті реакцияның интегралдық кинетикалық теңдеулеріне апарып қояды да, әртүрлі уақытқа сәйкес келетін жылдамдық константасының шамасын есептейді:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} ; \quad \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = k.$$

Сонда қай теңдеуді қолданғанда есептелген жылдамдық константасы уақытқа байланысты өзгермей тұрақты болып қалса, реакцияның реті қолданған теңдеудегі ретке сәйкес келеді.

2) Реакцияның ретін графикалық әдіс арқылы анықтау

Бұл әдісте реакцияның ретін анықтау үшін тәжірибелік мәндер негізінде заттың концентрациясының уақытқа байланысты өзгерісін көрсететін реакцияның *түзу сызықты кинетикалық теңдеуін* қолданып график тұрғызады. Айталық, бірінші ретті реакцияда $\ln c_A$ мен уақыт арасында түзу сызықты байланыс бар. Екінші ретті реакцияда заттардың бастапқы концентрациялары өзара тең, яғни $c_{A0} = c_{B0}$ болғанда $\frac{1}{c_A} = f(\tau)$ байланысы түзу сызықты байланыс болуы, ал заттардың бастапқы концентрациялары өзара тең болмаған ($c_{A0} \neq c_{B0}$) жағдайда $\ln \frac{c_A}{c_B} = f(\tau)$ тәуелдігі түзу сызықты болуы тиіс. Сонда, қай теңдеуді қолданғанда түзу сызықты байланыс графигі алынса, реакцияның реті сол қолданған теңдеуге сәйкес мәнге тең болады.

3) Реакцияның жартылай ыдырау периоды арқылы анықтау әдісі

Бұл әдісте тұрақты температурада реакцияласатын заттың бастапқы концентрациясын өзгерте отырып, реакцияның жартылай ыдырау периоды есептейді. Егерде жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясын өзгерткенде өзгермей тұрақты болып қалса, онда бұл реакцияның ретті бірге тең болғаны. Өйткені, (13.15) теңдеуге сәйкес, *қайтымсыз бірінші ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың концентрациясына байланысты емес.*

Ал (13.35) теңдеуге сәйкес, n-ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясына тәуелді:

$$\tau_{1/2} = \frac{z}{k \cdot c_{A0}^{n-1}}.$$

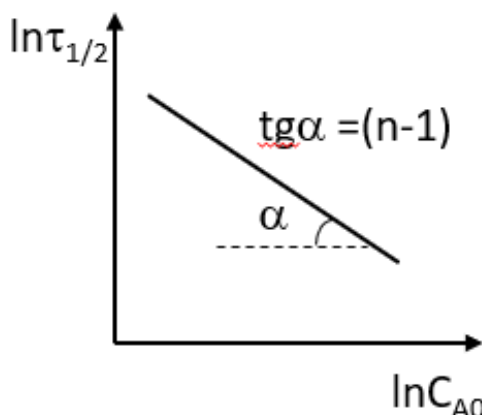
Мұндағы $z = \frac{2^{n-1}-1}{n-1}$ - тұрақты шама.

Соңғы теңдеудің екі жағын логарифмдесек түзу сызық теңдеуін аламыз:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{z}{k} - (n-1) \ln c_{A0}. \quad (13.85)$$

Демек, $\ln \tau_{1/2} = f(\ln c_{A0})$ тәуелдігі графигін тұрғызсақ, ол түзу сызықты болады (13.14-сурет). Сонда (13.85) теңдеуге сәйкес, түзу сызықтың абсцисса

өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан: $\operatorname{tg} \alpha = (n-1)$ мәніне тең болады. Бұдан $n = \operatorname{tg} \alpha + 1$.



13.14-сурет. $\ln \tau_{1/2}$ мен $\ln C_{A0}$ арасындағы байланыс

Есептер

13.21-есеп. Белгілі бір реакцияда заттың бастапқы концентрациясын 1 моль/л -ден 3 моль/л -ге дейін арттырғанда оның жартылай ыдырау периоды 3 сағаттан 20 минутқа дейін азаяды. Реакцияның ретін анықтаңыз және жылдамдық константасын есептеңіз.

Шешуі. (13.35) теңдеуге сәйкес, n -ретті реакцияның жартылай ыдырау периоды заттың бастапқы концентрациясына (C_{A0}) кері пропорционал:

$$\tau_{1/2} = \frac{z}{k \cdot c_{A0}^{(n-1)}}.$$

Мұндағы $z = \frac{2^{n-1}-1}{n-1}$ – тұрақты шама; k – жылдамдық константасы.

Соңғы теңдеуді екі бастапқы концентрацияға қатысты жазайық:

$$\tau'_{1/2} = \frac{z}{k \cdot c_{A0}'^{(n-1)}} \quad \text{және} \quad \tau''_{1/2} = \frac{z}{k \cdot c_{A0}''^{(n-1)}}.$$

Бірінші теңдеуді екінші теңдеуге бөлейік:

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \frac{z/(k \cdot c_{A0}'^{(n-1)})}{z/(k \cdot c_{A0}''^{(n-1)})} = \frac{c_{A0}''^{(n-1)}}{c_{A0}'^{(n-1)}} = \left(\frac{c_{A0}''}{c_{A0}'}\right)^{(n-1)}.$$

Енді теңдеудің екі жағын логарифмдейік:

$$\lg \frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \lg \left(\frac{c_{A0}''}{c_{A0}'}\right)^{(n-1)} = (n-1) \cdot \lg \left(\frac{c_{A0}''}{c_{A0}'}\right).$$

Бұдан реакцияның ретін (n) табатын болсақ:

$$n = \frac{\lg \frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}}}{\lg \left(\frac{c_{A0}}{c'_{A0}} \right)} + 1 = \frac{\lg \frac{180}{20}}{\lg \left(\frac{3}{1} \right)} + 1 = \frac{\lg 9}{\lg 3} + 1 = 3.$$

Демек, реакцияның реті 3-ке тең. Енді жартылай ыдырау периоды теңдеуі арқылы реакцияның жылдамдық константасын екі бастапқы концентрация үшін есептейік. 3-ретті реакция үшін

$$z = \frac{2^{n-1} - 1}{n - 1} = \frac{2^{3-1} - 1}{3 - 1} = 1,5.$$

Олай болса, $k_1 = \frac{z}{\tau'_{1/2} \cdot c_{A0,1}^{(n-1)}} = \frac{1,5}{20 \cdot 3^{(3-1)}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}^2}{\text{мин} \cdot \text{моль}^2};$

$$k_2 = \frac{z}{\tau''_{1/2} \cdot c_{A0,2}^{(n-1)}} = \frac{1,5}{180 \cdot 1^{(3-1)}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}^2}{\text{мин} \cdot \text{моль}^2}.$$

Демек, реакцияның жылдамдық константасы

$$k = 8,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}^2}{\text{мин} \cdot \text{моль}^2}.$$

13.22-есеп. 1373 К температурада аммиактың жай заттарға – азот пен сутекке – каталитикалық жолмен ыдырауы зерттелген. Аммиактың бастапқы мөлшерінің жартысы ыдырайтын уақыт ($\tau_{1/2}$) аммиактың бастапқы қысымына (бастапқыда реакциялық ортада азот пен сутек болмаған) тәуелдігі төменде келтірілген:

P ₀ , мм сын. бағ.	265	130	58
$\tau_{1/2}$, мин	1,7	3,7	7,6

Реакцияның ретін және жылдамдық константасын анықтаңыз.

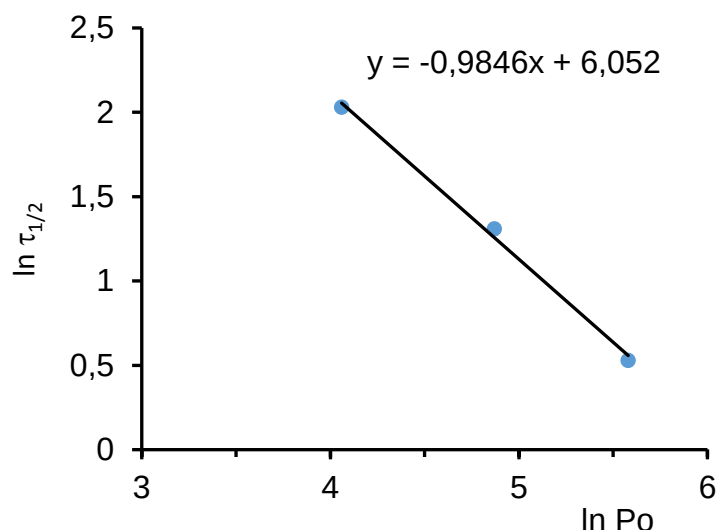
Шешуі. Реакцияның ретін анықтау үшін (13.85) теңдеуді пайдаланайық. Ол үшін теңдеудегі концентрацияны аммиактың бастапқы қысымымен алмастырайық:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{z}{k} - (n - 1) \ln P_0.$$

Мұндағы n – реакцияның реті; $z = \frac{2^{n-1}-1}{n-1}$ – тұрақты шама. Олай болса, қысым мен жартылай ыдырау периодының натурал логарифмін тауып, оларды кестеге енгізейік:

P_0 , мм. сын. бағ.	265	130	58
$\ln P_0$	5,58	4,87	4,06
$\tau_{1/2}$, мин	1,7	3,7	7,6
$\ln \tau_{1/2}$	0,53	1,31	2,03

Енді Excel бағдарламасы көмегімен $\ln \tau_{1/2} = f(\ln P_0)$ графигін тұрғызайық (13.15-сурет):



13.15-сурет. $\ln \tau_{1/2}$ мәнінің $\ln P_0$ шамасына тәуелдігі

Суреттен тузу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі $\operatorname{tg} \alpha = -0,9846$. Ал (13.85) теңдеуге сәйкес, ол мынадай мәнге тең болуы тиіс: $\operatorname{tg} \alpha = -0,9846 = -(n-1)$. Бұдан реакцияның ретін табатын болсақ: $n = 1,9846 \approx 2$.

Демек, берілген реакцияның реті 2-ге тең. Енді реакцияның ретін біле отырып, (13.35) теңдеу арқылы реакцияның жылдамдық константасы мәнін есептеуге болады. Ол үшін алдымен екінші ретті реакция үшін z шамасын есептейік:

$$z = \frac{2^{n-1} - 1}{n - 1} = \frac{2^{2-1} - 1}{2 - 1} = 1.$$

Онда, жартылай ыдырау периодының әртүрлі мәніне қатысты жылдамдық константасын есептейік:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'_{1/2} \cdot P_{0,1}^{(2-1)}} = \frac{1}{1,7 \cdot 265} = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{мм. сын. бағ.})^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau''_{1/2} \cdot P_{0,2}^{(2-1)}} = \frac{1}{3,7 \cdot 130} = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{мм. сын. бағ.})^{-1};$$

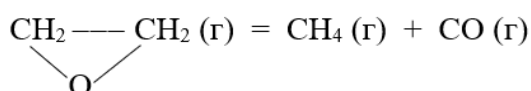
$$k_3 = \frac{1}{\tau_{1/2}''' \cdot P_{0,3}^{(2-1)}} = \frac{1}{7,6 \cdot 58} = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{мм. сын. бағ.})^{-1}.$$

Олай болса, жылдамдық константасының орташа мәні мынаған тең болады:

$$k_{\text{ор}} = \frac{2,22 \cdot 10^{-3} + 2,08 \cdot 10^{-3} + 2,28 \cdot 10^{-3}}{3} =$$

$$= 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot (\text{мм. сын. бағ.})^{-1}.$$

13.23-есеп. Қыздырғанда этиленоксид төмендегі реакция теңдеуіне сәйкес ыдырайды:



687,7 К температурада реакция жүруі барысында реакциялық қоспаның жалпы қысымы уақыт өткен сайын кестедегідей өзгереді.

τ , мин	0	4	7	9	12	18
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,155	0,163	0,168	0,172	0,178	0,188

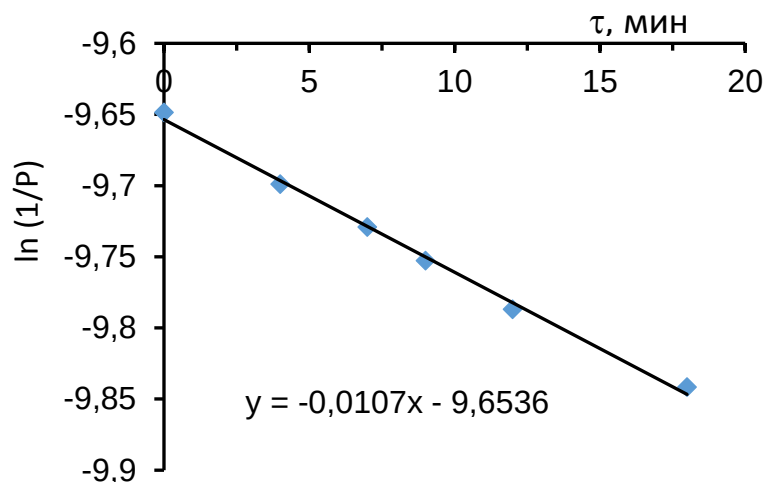
Осы температурадағы реакцияның ретін анықтаңыз және жылдамдық константасын ($V=\text{const}$) есептеңіз.

Шешуі. Реакцияның ретін интегралдық графикалық әдіс арқылы анықтауға болады. Айталық берілген реакцияның реті бірге тең делік. Онда 1-ретті реакцияның кинетикалық (13.13) теңдеуіне сәйкес

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k \cdot \tau.$$

$\ln C_A$ мен τ уақыт арасында түзу сызықты байланыс болуы тиіс. Реакцияның теңдеуіне сәйкес, 1 моль этиленоксид ыдырағанда 1 моль CH_4 және 1 моль CO түзіледі, яғни реакция барысында жалпы қысым артып отырады. Демек, реакцияға түспеген этиленоксидтің моль саны (парциалдық қысымы) мен реакциялық қоспаның жалпы қысымы арасында кері байланыс бар деп айтуға болады: $C_{\text{эт}} = f(1/P)$. Олай болса, егерде реакцияның реті бірге тең болса, онда $\ln(1/P)$ мен τ уақыт арасында түзу сызықты байланыс болуы тиіс. Сондықтан $\ln(1/P)$ мәндерін есептеп, кестеге енгізейікте, $\ln(1/P) = f(\tau)$ графигін тұрғызайық (13.16-сурет).

τ , мин	0	4	7	9	12	18
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,155	0,163	0,168	0,172	0,178	0,188
$(1/P) \cdot 10^5$, Па^{-1}	6,45	6,13	5,95	5,81	5,62	5,32
$\ln(1/P)$	-9,65	-9,70	-9,73	-9,75	-9,79	-9,84



13.16-сурет. $\ln(1/P)$ шамасының уақытқа байланысты өзгерісі

Графиктен $\ln(1/P)$ мен τ арасында түзу сызықты байланыс бар екендігін көруге болады. Олай болса, берілген реакцияның реті бірге тең деп айтуға негіз бар. (13.13) теңдеуге сәйкес, түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі: $\operatorname{tg} \alpha = -k = -0,0107$. Бұдан, $k = 0,0107 \text{ мин}^{-1}$.

Катализ

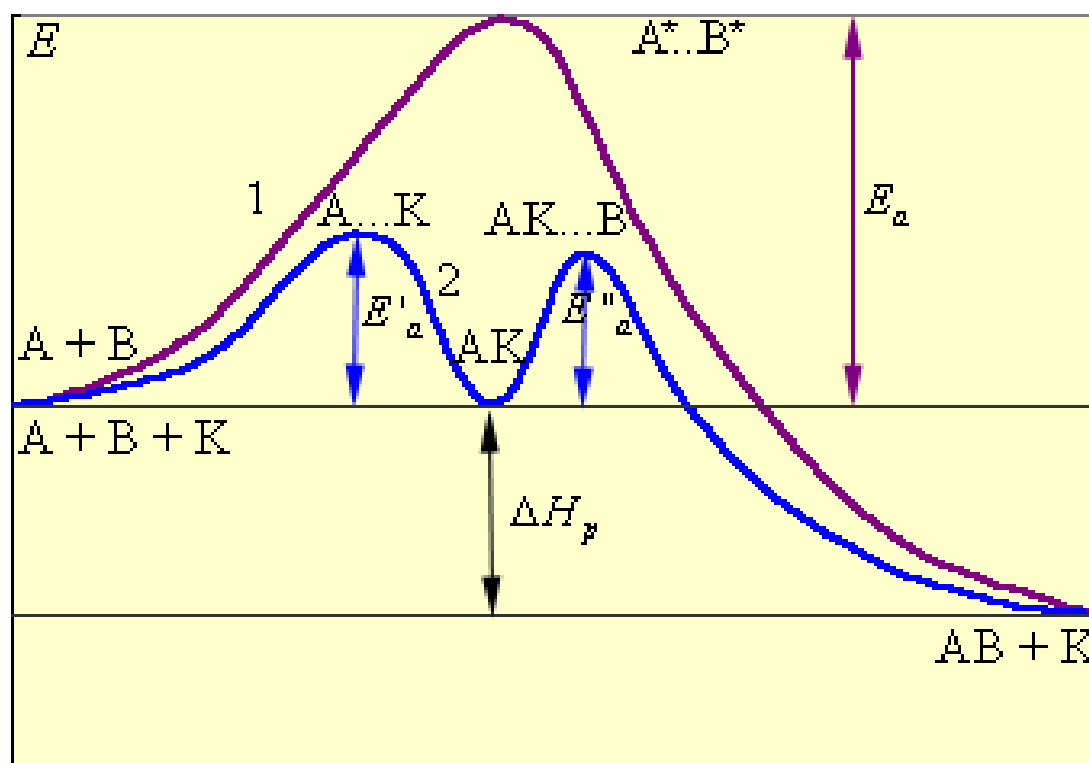
Катализ деп катализаторлар қатысында реакция жылдамдығының өзгеруін айтады. *Катализатор* деп реакцияға қатысатын, соның нәтижесінде реакцияның жылдамдығын өзгертетін, бірақ реакция соңында өзгеріссіз қалатын заттарды айтады.

Катализатор:

- реакцияға қатысады, реагенттермен аралық қосылыстар түзеді, бірақ реакция барысында өзгеріссіз қалады;
- реакцияның жолын өзгертеді, соның нәтижесінде активтену энергиясы өзгереді;
- реакцияның термодинамикалық сипаттамаларына (ΔH , ΔS , ΔG , тепе-теңдік константасы) әсер етпейді.

Катализатордың негізгі қасиеттері: 1) активтігі; 2) таңдампаздығы (специфичность) және 3) тұрақтылығы.

13.17-суретте катализатор қатысында реакцияның активтену энергиясының өзгеруі көрсетілген. 1-қисық реакцияның катализаторсыз жүруі барысында жүйенің энергиясының өзгерісін өрнектейді. Графикке сәйкес, реакция жүру барысында реакцияласатын заттар өзара әрекеттеседі де, нәтижесінде $A^* \dots B^*$ аралық активті комплексі түзіледі.



Реакцияның координатасы

13.17-сурет. Катализатордың реакцияның активтену энергиясына әсері

Оның энергиясы бастапқы $A+B$ қоспасының энергиясынан E_a шамаға артық. E_a параметрін реакцияның *активтену энергиясы* деп атайды. Активтену энергиясы энергетикалық тосқауыл (барьер) болып саналады. Реакцияласатын заттар молекулаларының өзара соқтығысуы барысында химиялық өзгеріс (акт) болуы үшін молекулалардың бойында осы энергетикалық тосқауылды асып өтуге мүмкіндік беретін энергияның артық мөлшері болуы тиіс. Активтену энергиясының шамасы жоғары болған сайын, активті (белсенді) молекулалардың саны азая түседі де, нәтижесінде реакцияның жүру жылдамдығы баяулайды.

Реакциялық ортаға катализатор қосқанда соңғысы реакцияласатын заттармен әрекеттесіп нәтижесінде $A...K$, сонан соң $AK...B$ активті комплекстері түзіледі. Мұндай активті комплекстердің түзілу энергиялары (E'_a және E''_a) $A^*...B^*$ активті комплексінің түзілу энергиясынан әлдеқайда төмен болып келеді (13.17-сурет, 2-қисық). Демек, катализатор қатысында реакцияның активтену энергиясы азаяды, нәтижесінде энергетикалық тосқауылды асып өте алатын активті молекулалардың саны өсе түседі, реакцияның жылдамдығы артады. Сонда Аррениус теңдеуіне сәйкес, катализатор қатысында реакция жылдамдығы

$$\frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{\frac{(E_a - E')}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

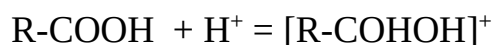
есеге артады.

Катализ түрлері

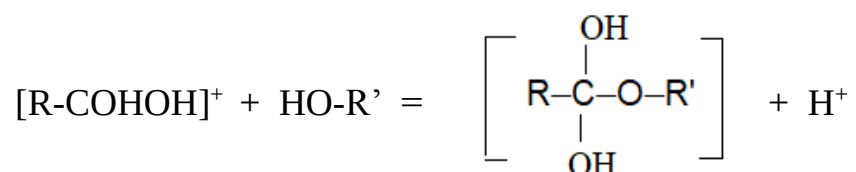
Реакцияласатын заттар мен катализатордың фазалық күйлеріне байланысты каталитикалық реакцияларды *гомогендік* және *гетерогендік* катализ деп екі топқа бөліп қарастырады.

Егерде әрекеттесетін заттар мен катализатор бір фазалық күйде болса, онда мұндай реакцияларды гомогендік катализ деп атайды. Ал әрекеттесетін заттар мен катализатор әртүрлі фазалық күйде болса, онда реакцияларды гетерогендік катализ деп атайды. Гетерогендік катализ барысында реакция фазааралық бөлу бетінде (катализатордың бетінде) жүреді.

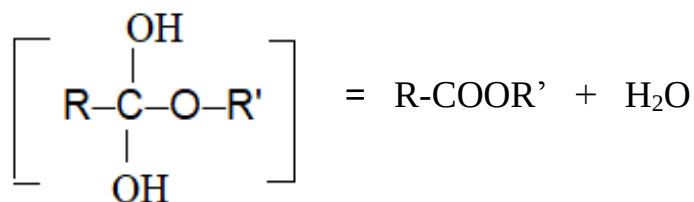
Гомогендік катализге минерал қышқылы қатысында карбон қышқылы мен спирттің әрекеттесіп күрделі эфир түзілу реакциясын жатқызуға болады. Реакцияның бірінші сатысында сутек катионы (катализатор) карбон қышқылының карбонил тобымен әрекеттесіп, карбокатион түзіледі:



Екінші сатысында спирт карбокатионмен әрекеттесіп, аралық активті комплекс түзіледі және сутек катионы (катализатор) бөлініп шығады:

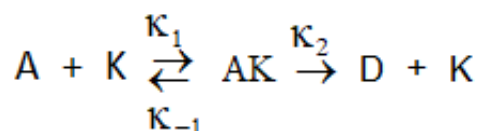


Реакцияның үшінші сатысында аралық активті комплекс ыдырап, күрделі эфир және су түзіледі:



Гомогендік каталитикалық реакцияның кинетикасы

Бірінші ретті гомогендік каталитикалық реакцияның теңдеуі төмендегідей жазылады:



Реакцияның бірінші сатысында А заты катализатормен (К) әрекеттесіп АК аралық активті комплексі түзіледі. Реакцияның бұл сатысы қайтымды. Ары қарай, аралық активті комплекс өнімге (D) және катализаторға ыдырайды.

Бірінші сатысының жылдамдық константасын k_1 , екіншісі сатысының жылдамдық константасын k_2 , ал кері реакциянікін k_{-1} деп белгілейік.

Реакцияның жалпы жылдамдығы АК аралық комплексінің ыдырау жылдамдығы арқылы анықталады:

$$v = \frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_{AK}. \quad (13.86)$$

Мұндағы c_{AK} – аралық комплексінің концентрациясы

Гомогендік каталитикалық реакцияда екі жағдайды қарастырған жөн. Соған байланысты кинетикалық теңдеуі де өзгеріп отырады.

1-жағдай. Егерде жүйеде аралық комплекс АК пен реагент А арасында тепе-теңдік сақталған, яғни $k_{-1} \gg k_1$ болса, онда тепе-теңдік күй тепе-теңдік константасы (К) арқылы сипатталады:

$$K = \frac{c_{AK}}{c_A c_K}; \quad c_{AK} = K c_A c_K. \quad (13.87)$$

Мұндағы c_A мен c_K – сәйкесінше, А затының және катализатордың концентрациясы.

Материалдық балансқа сәйкес, реакция барысындағы катализатордың концентрациясы мына теңдеу арқылы анықталады:

$$c_K = c_{K0} - c_{AK}. \quad (13.88)$$

Мұндағы c_{K0} мен c_{AK} – сәйкесінше, катализатордың бастапқы концентрациясы және аралық комплексінің концентрациясы.

Соңғы теңдеуден катализатордың концентрациясы мәнін (13.87) теңдеуге апарып қоялық:

$$c_{AK} = K c_A c_K = K c_A (c_{K0} - c_{AK}).$$

Бұдан c_{AK} мәнін табатын болсақ:

$$c_{AK} = K c_A c_{K0} / (1 + K c_A).$$

Енді соңғы теңдеуден аралық комплексінің концентрациясы мәнін реакцияның (13.86) кинетикалық теңдеуіне апарып қоялық:

$$v = \frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_{AK} = k_2 K c_A c_{K0} / (1 + K c_A). \quad (13.89)$$

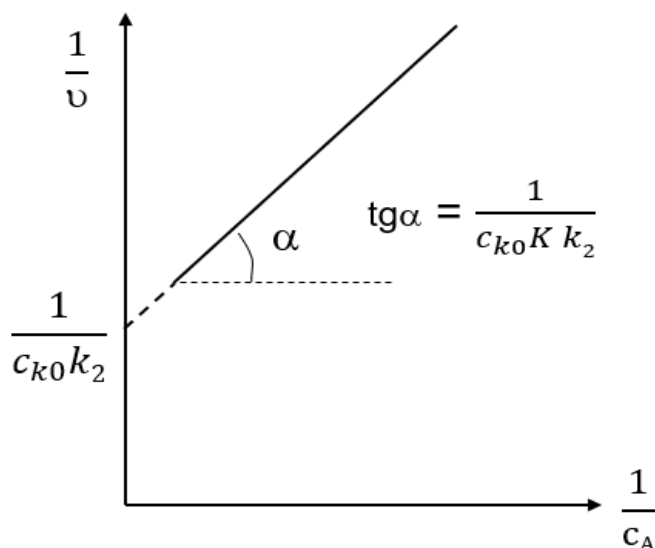
Соңғы теңдеуден мынадай қорытынды туындайды: *гомогендік*

каталитикалық реакцияның жылдамдығы катализатордың бастапқы концентрациясына тура пропорционал.

(13.89) теңдеуді сызықты теңдеу түріне келтіруге болады:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_2 c_{K0}} + \frac{1}{k_2 K c_{K0}} \frac{1}{c_A}. \quad (13.90)$$

Демек, $1/v$ мен $1/c_A$ арасында түзу сызықты байланыс бар (13.18-сурет).



13.18-сурет. $1/v$ мен $1/c_A$ арасындағы тәуелдік

Сонда түзу сызықтың абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі сан жағынан $\operatorname{tg} \alpha = 1 / (c_{K0} \cdot K \cdot k_2)$ шамасына тең, ал түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі $1 / (c_{K0} \cdot k_2)$ мәніне тең болады. Яғни графикалық әдіс көмегімен тепе-теңдік константасын (K) және жылдамдық константасын (k_2) есептеуге болады.

2-жағдай. Егерде аралық комплекс АК реакцияға қабілетті зат болса, онда Боденштейннің квазистационарлық концентрациялар әдісін пайдалана отырып мынадай теңдеу жазуға болады:

$$\frac{dc_{AK}}{d\tau} = k_1 c_A c_K - k_{-1} c_{AK} - k_2 c_{AK} \approx 0.$$

Соңғы теңдеуден аралық комплекстің концентрациясын табайық:

$$c_{AK} = k_1 c_A c_K / (k_{-1} + k_2). \quad (13.91)$$

Енді катализатордың материалдық баланс теңдеуінен (13.88) теңдеуден c_K мәнін (13.91) теңдеуге қойып, ары қарай аралық комплекстің концентрациясын табайық:

$$c_{AK} = k_1 c_A c_{K0} / (k_{-1} + k_2 + k_1 c_A). \quad (13.92)$$

Соңғы теңдеуден C_{AK} мәнін реакцияның кинетикалық (13.86) теңдеуіне апарып қоялық:

$$v = \frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_{AK} = k_2 k_1 c_A c_{K0} / (k_1 c_A + k_{-1} + k_2). \quad (13.93)$$

Демек, бұл жағдайда да реакцияның жылдамдығы катализатордың бастапқы концентрациясына (c_{K0}) тура пропорционал.

Егерде

$$k_2 \gg k_1 c_A + k_{-1}$$

болса, онда (13.93) теңдеуге сәйкес, аралық комплекстің концентрациясы төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$c_{AK} = k_1 c_A c_{K0} / (k_{-1} + k_2 + k_1 c_A) = k_1 c_A c_{K0} / k_2. \quad (13.94)$$

Онда кинетикалық теңдеу төмендегідей жазылады:

$$v = k_2 c_{AK} = k_2 k_1 c_A c_{K0} / k_2 = k_1 c_A c_{K0}. \quad (13.95)$$

Демек, бұл жағдайда да реакцияның жылдамдығы катализатордың бастапқы концентрациясына (c_{K0}) тура пропорционал.

14. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ЭЛЕКТРОДТЫҚ ПРОЦЕСТЕР

Электрохимия иондық жүйелердегі жүретін процестерді, энергияның химиялық және электрлік түрлерінің бір-біріне айналу заңдылықтарын зерттейді. Иондық процестер жүргенде электр тоғы пайда болуы немесе керісінше электр тоғының әсерінен химиялық өзгерістер болуы мүмкін.

Иондық жүйелерге электролиттердің судағы және органикалық еріткіштердегі ерітінділер, балқымалар және қатты электролиттер жатады.

Электролиттер деп сұйық ерітінділерінде және балқымаларында электролиттік диссоциацияға ұшырайтын заттарды айтады.

Электролиттер ерітінділері электр тоғын өткізеді, ал металдармен жанасқанда *электрлік потенциал* пайда болады. Электрлік потенциал гальваникалық элементтердің қозғаушы күшін (ЭҚК) анықтайды.

Ерітіндідегі электролиттердің диссоциялануы олардың еріткіш молекулаларымен әрекеттесуіне байланысты. Еріткіштің диэлектрлік өткізгіштігі (ϵ) жоғары болған сайын электролит пен еріткіш молекулаларының әрекеттесуі күшейе түседі. Нәтижесінде электролиттің иондарға диссоциациялануы арта түседі.

Аррениустың электролиттік диссоциация теориясы

1. Электролиттер иондарға диссоциацияланады.
2. Электролиттің иондарға диссоциациялану қабілеті электролиттік диссоциация дәрежесі (α) арқылы анықталады:

$$\alpha = \frac{\text{Иондарға диссоциацияланған молекулалар саны}}{\text{Еріген заттың молекулалар саны}}. \quad (14.1)$$

Диссоциация дәрежесі еріткіш пен еріген заттың табиғатына, ерітіндінің концентрациясына және температураға байланысты. Диссоциациялану дәрежесі мәніне қарай электролиттерді күшті ($\alpha \geq 0,7$), орташа ($0,3 < \alpha < 0,7$) және әлсіз ($\alpha \leq 0,3$) электролиттер деп үш топқа бөледі. Күшті электролиттерге барлық дерлік тұздар, бейорганикалық қышқылдар мен сілтілердің көбісі жатады. Әлсіз электролиттерге барлық органикалық қышқылдар R-COOH, су, аммоний гидроксиді NH₄OH, күкіртті сутек H₂S және т.б. жатады. Орташа электролиттерге фторлы сутекті HF, циан HCN және H₃PO₄ ортафосфор қышқылдарын жатқызуға болады.

Электролиттердің иондарға диссоциациялануы нәтижесінде ерітінділерде еріген заттың элементар бөлшектерінің саны артады. Соның нәтижесінде ерітіндінің коллигативтік қасиеттері өзгеріске ұшырайды. Сондықтан диссоциациялану нәтижесінде еріген заттардың элементар бөлшектерінің өзгеруін сипаттау үшін *изотондық коэффициент* (i) деген ұғым енгізілген. Ол электролит ерітіндісіндегі элементар бөлшектердің жалпы моль санын еріген электролиттің моль санына бөлгенге тең:

$$i = \frac{\sum n}{n_3}. \quad (14.2)$$

Мысалы, натрий хлоридінің судағы 1 моль/л ерітіндісі даярланды делік. NaCl молекулалары иондарға диссоциацияланады: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Соның нәтижесінде еріген заттың ерітіндідегі элементар бөлшектерінің саны екіге артады, яғни $\sum n = 2$ моль. Олай болса, $\alpha=1,0$ жағдайында $i = 2 / 1 = 2$.

Изотондық коэффициент пен диссоциациялану дәрежесі арасындағы байланыс келесі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1). \quad (14.3)$$

Мұндағы ν – электролиттің диссоциациялануы нәтижесінде түзілген иондар саны.

Демек, электролиттер ерітінділерінің коллигативтік қасиеттерін қарастырғанда мұндай ерітінділерде заттардың иондарға диссоциациялануы орын алатындығын, соның нәтижесінде ерітіндідегі еріген заттың элементар бөлшектер саны артатындығын ескеру керек. Сондықтан электролит емес (иондарға диссоциацияланбайтын) заттардың идеал ерітінділері үшін жазылған термодинамикалық (8.4, 8.8, 8.9 және 8.13) теңдеулерді электролиттер ерітінділер үшін дәл сол күйінде қолдануға болмайды. Бұл теңдеулерді электролиттер ерітінділеріне қолдану үшін түзету коэффициентін (i) енгізу керек:

$$\Delta T_{\text{қай}} = i \cdot E \cdot m; \quad \Delta T_{\text{қату}} = i \cdot K \cdot m; \quad \pi = i \cdot c \cdot R \cdot T; \quad \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = i \cdot N_B. \quad (14.4)$$

Электролиттер ерітінділерінің электр өткізгіштігі

Электр тоғы дегеніміз зарядталған элементар бөлшектердің бірбағытта ретті қозғалысы. Металдарда электр тоғын тасымалдайтын элементар бөлшектер – электрондар (*электрондық өткізгіштік*). Ал электролиттер балқымаларында және ерітінділерінде электр тоғын тасымалдаушы элементар бөлшектер олар иондар (*иондық өткізгіштік*).

Электролит ерітіндісінің электр тоғын өткізу қабілетінің сандық өлшемі ретінде әдетте меншікті электрөткізгіштікті қарастырады. Ерітіндінің *меншікті электрөткізгіштігі* κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) деп бетінің ауданы 1 см^2 , ал арақашықтығы 1 см екі электродтың арасына орнатылған көлемі 1 см^3 электролит ерітіндісінің электр өткізгіштігін айтады. Меншікті электрөткізгіштік меншікті кедергінің кері шамасына тең. Сонда Ом заңын ескере отырып былай жазуға болады:

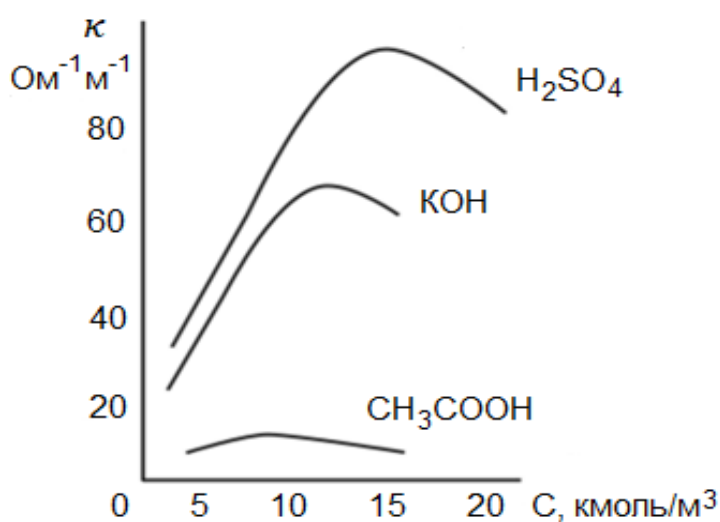
$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{L \cdot l}{S}. \quad \text{Өйткені } R = \rho \cdot \frac{l}{S}; \quad L = 1 / R \text{ (Ом}^{-1}\text{)}. \quad (14.5)$$

Мұндағы R - кедергі; ρ - меншікті кедергі; L - электр өткізгіштік; S пен l – материалдың қима бетінің ауданы және ұзындығы. Екі электрод батырылған

электролит ерітіндісіне қатысты айтқанда S пен I сәйкесінше, электрод бетінің ауданы және олардың арасындағы арақашықтық.

Меншікті электрөткізгіштікке мынадай факторлар әсер етеді: электролит пен еріткіштің табиғаты, температура және ерітіндінің концентрациясы. Температура артқан сайын электролиттер ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігі арта түседі. Өйткені температура өскен сайын еріткіштің тұтқырлығы төмендейді және иондардың сольваттануы азаяды, соның нәтижесінде иондардың қозғалыс жылдамдығы арта түседі.

14.1-суретте күшті және әлсіз электролиттер ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігіне концентрацияның әсері көрсетілген. Суреттен мынаны аңғаруға болады: күшті электролиттер ерітінділерінде бастапқыда концентрация артқан сайын меншікті электрөткізгіштік өсіп отырады да, сонан соң өзінің максимал мәніне жетіп, ары қарай төмендейді.



14.1-сурет. Электролиттер ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігіне концентрацияның әсері

Оның себебі, сұйытылған ерітінділерде иондар еркін қозғалады, концентрация артқан сайын иондардың саны артады да, электрөткізгіштік өсіп отырады. Ал концентрлі ерітінділерде иондар арасындағы арақашықтық азаяды да, олардың өзара әрекеттесуі күшейе түседі. Соның нәтижесінде иондардың қозғалыс жылдамдығы тежеледі, ерітіндінің электрөткізгіштігі төмендейді.

Әлсіз электролиттер ерітінділерінде электрөткізгіштік электролиттің диссоциациялану қабілетіне (дәрежесіне) байланысты. Бастапқы кезде (сұйық ерітіндіде) концентрация артқан сайын иондардың концентрациясы арта түседі де, нәтижесінде электр өткізгіштік аздап өседі. Концентрацияның жоғары аймағында электролит молекулаларының өзара әрекеттесуінің күшеюіне байланысты олардың иондарға диссоциациялануы нашарлайды. Ерітіндідегі иондар концентрациясы азаяды, нәтижесінде ерітіндінің электрөткізгіштігі төмендейді.

Эквиваленттік электр өткізгіштік (λ) деп арақашықтығы 1 см-ге тең екі электрод арасына құрамында 1 г-эквивалент ерігін зат бар ерітіндінің электр өткізгіштігін айтады. Эквиваленттік және меншікті электрөткізгіштіктердің арасында тура байланыс бар:

$$\lambda = \kappa / c = \frac{L \cdot l}{c \cdot S} \quad (14.6)$$

Мұндағы c – эквиваленттік (нормальдық) концентрация, г-экв /л. Эквиваленттік электрөткізгіштіктің СИ жүйесіндегі өлшем бірлігі Ом⁻¹·м² ·кг-экв⁻¹.

Егерде (14.6) теңдеудегі нормальдық концентрация орнына мольдік концентрация (моль/л) қоятын болсақ, онда біз ерітіндінің *мольдік электр өткізгіштігін* есептей аламыз.

Электролиттер ерітінділерін сұйылтқанда олардың эквиваленттік электр өткізгіштігі өсе түседі де, шексіз сұйытылған ерітіндіде λ өзінің максимал мәніне ұмтылады. Бұл кездегі электр өткізгіштікті *шексіз сұйытылғандағы эквиваленттік электр өткізгіштік* (λ_{∞}) деп атайды.

Күшті электролиттердің сұйытылған ерітінділерінде Кольрауштың эмпирикалық заңы (*квадрат түбір заңы*) орындалады (14.2-сурет):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{c}. \quad (14.7)$$

Мұндағы λ мен λ_{∞} – сәйкесінше, концентрациясы c -ға тең және шексіз сұйытылған электролит ерітінділерінің эквиваленттік электр өткізгіштігі; A – тұрақты температурада берілген электролит пен еріткіш үшін тұрақты шама.

14.2-суреттен көріп отырғаныңыздай, күшті электролиттер ерітінділерінде λ мен квадрат түбір астындағы концентрация арасында түзу сызықты байланыс бар. Сонда (14.7) теңдеуге сәйкес, түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі λ_{∞} мәніне тең болады, ал сызықтың абсцисса өсімен жасайтын бұрышының тангенсі $\operatorname{tg} \alpha = A$ болады. Әлсіз электролиттер ерітінділерінде Кольрауштың квадрат түбір заңы орындалмайды.

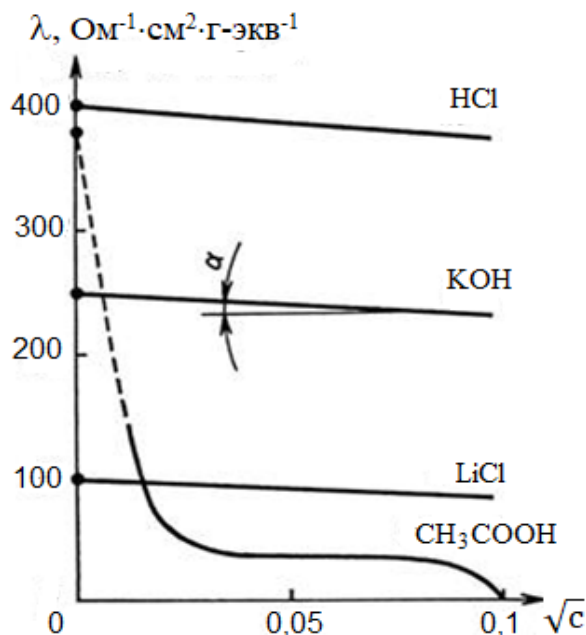
Электролиттердің электрөткізгіштігі иондардың ерітіндідегі қозғалыс жылдамдығына v_i байланысты. Ал ионның қозғалыс жылдамдығы электрөрісінің кернеуіне E (В/м) тура пропорционал:

$$v_i = \nu_i \cdot E. \quad (14.8)$$

Мұндағы ν_i – ионның абсолюттік қозғалыс жылдамдығы, м²/(В·с). Эквиваленттік электрөткізгіштік электролиттің диссоциациялану дәрежесіне және иондардың абсолюттік қозғалыс жылдамдықтарына тура пропорционал:

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (\nu^{+} + \nu^{-}) = \lambda^{+} + \lambda^{-}. \quad (14.9)$$

Мұндағы ν^+ пен ν^- - сәйкесінше, катион мен анионның абсолюттік қозғалыс жылдамдығы; α - диссоциация дәрежесі; F – Фарадей саны.



14.2-сурет. Электролиттер ерітінділерінің эквиваленттік электрөткізгіштігіне концентрацияның әсері

Электролит ерітіндісін шексіз сұйылтқанда диссоциациялану дәрежесі бірге ұмтылады ($\alpha \rightarrow 1$). Бұл кезде соңғы теңдеу мынадай түрге келеді:

$$\lambda_{\infty} = F \cdot (\nu_{\infty}^{+} + \nu_{\infty}^{-}) = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (14.10)$$

Демек, ерітінді шексіз сұйылтқанда электролит ерітіндісінің мольдік электр өткізгіштігі оны құрайтын иондардың (катион мен анионның) иондық электр өткізгіштіктерінің қосындысына тең (Кольрауш заңы).

Иондардың қозғалыс жылдамдықтары әртүрлі, олай болса олардың электр тоғын тасымалдауға қосатын үлестері де әртүрлі болады. Ионның электр тоғын тасымалдау қабілеті оның тасымалдау саны (t) арқылы анықталады. Сұйытылған ерітінділерде ионның тасымалдау саны оның абсолюттік қозғалыс жылдамдығын электролит құрамына кіретін катион мен анионның абсолюттік қозғалыс жылдамдықтарының қосындысына бөлгенге тең:

$$t^{+} = \frac{\nu^{+}}{\nu^{+} + \nu^{-}} = \frac{\lambda^{+}}{\lambda^{+} + \lambda^{-}}; \quad t^{-} = \frac{\nu^{-}}{\nu^{+} + \nu^{-}} = \frac{\lambda^{-}}{\lambda^{+} + \lambda^{-}}. \quad (14.11)$$

Бұдан, $t^{+} + t^{-} = 1$.

Кольрауш заңына сәйкес, шексіз сұйытылған ерітінділер үшін соңғы теңдеуді былайша жазуға болады:

$$t^+ = \frac{\lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{\lambda_{\infty}^+}{\lambda_{\infty}}; \quad t^- = \frac{\lambda^-}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{\lambda_{\infty}^-}{\lambda_{\infty}}. \quad (14.12)$$

Демек, шексіз сұйытылған ерітінділерде ионның тасымалдау саны оның мольдік электрөткізгіштігін электролит құрамына кіретін катион мен анионның мольдік электрөткізгіштіктері қосындысына бөлгенге тең.

Әлсіз электролиттердің электрөткізгіштігі

Әлсіз электролиттер иондарға жартылай диссоциацияланады. Олардың иондарға диссоциациялану қабілеті диссоциациялану дәрежесі арқылы сипатталады. Әлсіз бинарлы АВ электролитін қарастырайық. Бұл электролиттің иондарға диссоциациялану теңдеуі былай жазылады:



Демек, 1 моль АВ электролиті диссоциацияланғанда 1 моль A^+ катионы және 1 моль B^- анионы түзіледі. АВ электролитінің диссоциациялану дәрежесін α делік. Онда ерітіндідегі электролиттің концентрациясын c моль/л десек, иондарға диссоциацияланбаған электролиттің концентрациясы (мөлшері) $(c - \alpha \cdot c)$ -ге, ал түзілген A^+ және B^- иондарының концентрациялары $\alpha \cdot c$ тең болады.

Жүйеде тепе-теңдік күй орнағаннан кейін (10.15) теңдеуіне сәйкес тепе-теңдік (диссоциациялану) константасын жазатын болсақ, ол былайша өрнектеледі:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}}. \quad (14.14)$$

Мұндағы c_{A^+} мен c_{B^-} — сәйкесінше, ерітіндідегі катиондар мен аниондардың концентрациялары; c_{AB} — ерітіндідегі АВ электролитінің иондарға диссоциацияланбаған концентрациясы. Соңғы теңдеудегі концентрацияларды диссоциациялану дәрежесі арқылы өрнектеп жазатын болсақ, келесі теңдеу пайда болады:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(c - \alpha \cdot c)} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)}. \quad (14.15)$$

Мұндағы c — электролит ерітіндісінің бастапқы концентрациясы. (14.15) теңдеуді бинарлы әлсіз электролиттер үшін жазылған *Оствальдтың сұйылту заңының теңдеуі* деп атайды.

Егерде әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесі бірден өте кіші, яғни $\alpha \ll 1$ болса, ол кезде (14.15) теңдеуі қарапайым түрге айналады:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} \approx \alpha^2 \cdot c. \quad (14.16)$$

Әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесін оның эквиваленттік электрөткізгіштігі арқылы өрнектеп жазуға болады. Әлсіз электролиттер үшін диссоциациялану дәрежесі берілген концентрациядағы электролиттің эквиваленттік электрөткізгіштігін (λ) шексіз сұйытылған ерітіндідегі эквиваленттік электрөткізгіштігіне (λ_∞) бөлгенге тең:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}. \quad (14.17)$$

Оствальдтың сұйылту заңы теңдеуіндегі диссоциациялану дәрежесі орнына (14.17) теңдеудегі мәнін қоятын болсақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty \cdot (\lambda_\infty - \lambda)}. \quad (14.18)$$

$\lambda_\infty \gg \lambda$ болғанда, соңғы теңдеу қарапайым түрге айналады:

$$K_{\text{дис}} \approx \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty^2}. \quad (14.19)$$

Күшті электролиттердің электрөткізгіштігі

Күшті электролиттер ерітінділерінің кез-келген концентрациясында иондарға толығымен диссоциацияланады. Сондықтан оларға әлсіз электролиттердің қағидалары мен заңдылықтарын қолдануға болмайды.

Күшті электролиттердің сапалық теориясын жасаған ғалымдар П. Дебай мен Г. Хюккель (1923). Бұл теорияға сәйкес, күшті электролиттер ерітінділерінің кез-келген концентрациясында иондар арасында әрекеттесу (тебіліс және тартылыс күштері) болады. Аттас және қарама-қарсы зарядталған иондардың өзара әрекеттесуі барысында әрбір ионның маңайына негізінен қарама-қарсы зарядталған иондар шоғырланады, нәтижесінде *иондық атмосфера* түзіледі. Орталық ионның маңайына шоғырланған әрбір ионды басқа қарама-қарсы зарядталған иондар қоршайды да, ол келесі иондық атмосфераның орталығы бола алады. Сонымен қатар иондық атмосфераның құрамындағы әрбір ион еріткіштің дипольдық молекулаларымен де қоршалған.

Демек, күшті электролиттер ерітінділерінде ионаралық әрекеттесу нәтижесінде күрделі *иондық кеңістіктік құрылым* түзіледі. Мұндай кеңістіктік құрылымдар электр өрісінде иондардың электродтарға қарай қозғалу жылдамдығын тежейді. Мұның бәрі, сайып келгенде, электролиттер ерітінділерінің қасиеттеріне ықпалын тигізеді, электролит молекулаларының иондарға диссоциациялану дәрежесі төмендейтіндей әсер қалдырады. Сондықтан ионаралық әрекеттесу нәтижесінде күшті электролиттердің ерітінділердегі анықталған диссоциациялану дәрежесі олардың шынайы мәнінен аз болып келеді, *оны бұлынғыр диссоциациялану дәрежесі* деп атайды. Ерітіндінің концентрациясы артқан сайын иондар арасындағы әрекеттесу

күшейе түседі, нәтижесінде күшті электролиттің диссоциациялану дәрежесі одан әрі азаяды.

Күшті электролиттердің термодинамикалық параметрлерін есептеу үшін әдетте концентрацияның орнына активтікті (a) қолданады. Активтік ерітіндідегі электролиттің «шынайы» концентрациясын көрсетеді.

Ерітіндінің орташа иондық моляльдығының ($m_{\pm}$) электролиттің моляльдық концентрациясына (m) тәуелдігі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$m_{\pm} = m (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (14.20)$$

Мұндағы ν_+ пен ν_- – сәйкесінше, катиондар мен аниондардың саны; ν – иондардың жалпы саны, $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Орташа иондық активтік коэффициентін ($\gamma_{\pm}$) иондардың иондық активтік коэффициенттері арқылы өрнектеп жазуға болады:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (14.21)$$

Мұндағы γ_+ пен γ_- – сәйкесінше, катион мен анионның активтік коэффициенттері.

Ал орташа иондық активтікті төмендегі теңдеу арқылы есептеуге болады:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}. \quad (14.22)$$

Электролиттің жалпы активтігі орташа иондық активтікпен төмендегі теңдеу арқылы байланысқан:

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}. \quad (14.22a)$$

Мұндағы a_+ пен a_- – сәйкесінше, катион мен анионның активтіктері.

$$\begin{aligned} a_+ &= \gamma_+ \cdot m_+; \\ a_- &= \gamma_- \cdot m_-. \end{aligned} \quad (14.23)$$

Мұндағы m_+ пен m_- – сәйкесінше, катион мен анионның моляльдық концентрациялары.

Ал иондардың моляльдық концентрациялары электролиттің моляльдық концентрациясымен келесі теңдеу арқылы байланысқан:

$$m_+ = m \cdot \nu_+; \quad m_- = m \cdot \nu_- \quad (14.23a)$$

Дебай мен Хюккель әдісі бойынша күшті электролиттің орташа активтік коэффициентін ерітіндінің иондық күші (I) арқылы есептеуге болады:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}. \quad (14.24)$$

Мұндағы z_+ пен z_- – сәйкесінше, катион мен анионның заряды.

Электролиттер ерітінділерінің иондық күші

Электролиттер ерітінділерінің тағы бір маңызды параметрі – ол *иондық күші*. Электролиттер ерітінділерінің иондық күші олардың құрамына кіретін иондардың концентрациясын олардың зарядтарының (z) квадратына көбейтінділерінің жиынтығын екіге бөлгенге тең:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot z_i^2). \quad (14.25)$$

Айталық, концентрациясы 1 моль/л Na_2SO_4 ерітіндісі берілген делік. Натрий сульфаты ерітіндіде иондарға диссоциацияланады, сонда 1 моль тұздан 1 моль сульфат анионы және 2 моль натрий катионы түзіледі: $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Олай болса берілген электролит ерітіндісінің иондық күші мынаған тең болады:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= \frac{1}{2} \sum (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) = 3 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Есептер.

14.1-есеп. 291 К температурада концентрациясы 1 моль/л AgNO_3 ерітіндісіне екі электрод батырып, эквиваленттік электрөткізгіштігін өлшегенде ол $\lambda = 94,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ -ге тең болды. Электродтар арасындағы қашықтық $l = 5 \text{ см}$, электрод бетінің ауданы $S = 2 \text{ см}^2$. Ерітіндінің электрөткізгіштігін ($1/R$, ом^{-1}) есептеңіз.

Шешуі. Ом заңына сәйкес (14.5 теңдеу) $R = \rho \cdot \frac{l}{S}$. Олай болса

$$L = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot l} = \frac{\kappa \cdot S}{l}.$$

Мұндағы $\kappa = \frac{1}{\rho}$ – меншікті электрөткізгіштік, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Эквиваленттік электрөткізгіштік пен меншікті электрөткізгіштік арасында тура байланыс бар (14.6 теңдеу):

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}.$$

Соңғы теңдеуден меншікті электрөткізгіштікті есептейік:

$$\kappa = \lambda \cdot c = 94,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{гЭКВ}^{-1} \cdot 1 \text{ гЭКВ} \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3} = \\ = 94,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Енді меншікті электрөткізгіштікті біле отырып (14.5) теңдеу арқылы ерітіндінің электрөткізгіштігін есептей аламыз:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{\kappa \cdot S}{l} = \frac{94,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 2 \text{ см}^2}{5 \text{ см}} = 0,0376 \text{ Ом}^{-1}.$$

14.2-есеп. 298 К температурада K_2SO_4 -ң 0,5 М ерітіндісінің мольдік электрөткізгіштігі $162,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Осы температурадағы ерітіндінің меншікті және эквиваленттік электрөткізгіштігін анықтаңыз.

Шешуі. Алдымен K_2SO_4 -ң эквиваленттік массасын есептейік:

$$\varepsilon(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{Z_{\text{K}^+} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{1 \cdot 2}.$$

Мұндағы $M(\text{K}_2\text{SO}_4)$ – тұздың мольдік массасы; Z – ионның валенттігі.

Демек, K_2SO_4 -ң эквиваленттік массасы оның мольдік массасынан екі есеге аз. Олай болса, K_2SO_4 ерітіндісінің нормальдық концентрациясы (c_n) оның мольдік концентрациясынан (c_m) екі есеге жоғары болады: $c_n = 2 c_m$.

Мольдік электрөткізгіштікті пайдаланып ерітіндінің меншікті электрөткізгіштігін есептей аламыз:

$$\kappa = \lambda_m \cdot c_m = 162,7 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} \cdot 0,5 \frac{\text{моль}}{1000 \text{ см}^3} = 81,35 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}.$$

Енді эквиваленттік электрөткізгіштікті есептейік:

$$\lambda_n = \frac{\kappa}{c_n} = \frac{\kappa}{2 \cdot c_m} = \frac{81,35 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}}{2 \cdot 0,5 \frac{\text{г} - \text{ЭКВ}}{1000 \text{ см}^3}} = 81,35 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{г} - \text{ЭКВ}}.$$

14.3-есеп. 291 К температурада сұйытылған ерітіндідегі Sr^{2+} және Cl^- иондарының абсолюттік қозғалыс жылдамдықтары, сәйкесінше, $5,2 \cdot 10^{-8}$ және $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$. SrCl_2 ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігін және иондардың тасымалдау сандарын анықтаңыз.

Шешуі. Кольрауш заңына (14.10 теңдеу) сәйкес

$$\lambda_\infty = F \cdot (\nu_\infty^+ + \nu_\infty^-) = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-.$$

Мұндағы ν_∞^+ мен ν_∞^- – сәйкесінше, катион мен анионның абсолюттік қозғалыс жылдамдықтары; F – Фарадей тұрақтысы; λ_∞^+ мен λ_∞^- – сәйкесінше,

катион мен анионның иондық электрөткізгіштіктері (қозғалғыштықтары). Иондардың электрөткізгіштіктерін есептейік:

$$\lambda_{\infty, Sr^{2+}} = F \cdot \nu_{\infty, Sr^{2+}} = 96485,3 \frac{\text{Кл}}{\text{г} - \text{экв}} \cdot 5,2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}} = 5,02 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{г} - \text{экв} \cdot \text{Ом}}.$$

$$\lambda_{\infty, Cl^{-}} = F \cdot \nu_{\infty, Cl^{-}} = 96485,3 \frac{\text{Кл}}{\text{г} - \text{экв}} \cdot 6,8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}} = 6,56 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{г} - \text{экв} \cdot \text{Ом}}.$$

Сонда электролиттің жалпы эквиваленттік электрөткізгіштігі мынаған тең:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty, Sr^{2+}} + 2 \cdot \lambda_{\infty, Cl^{-}} = 5,02 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 6,56 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 18,14 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{г} - \text{экв} \cdot \text{Ом}}.$$

Енді (14.11) теңдеуді пайдаланып иондардың тасымалдау сандарын есептейік:

$$t^{Sr^{2+}} = \frac{5,02 \cdot 10^{-3}}{5,02 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 6,56 \cdot 10^{-3}} = 0,2767 (27,67 \%);$$

$$t^{Cl^{-}} = \frac{2 \cdot 6,56 \cdot 10^{-3}}{5,02 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 6,56 \cdot 10^{-3}} = 0,7233 (72,33 \%)7.$$

14.4-есеп. 291 К температурада LiNO_3 , NaNO_3 және NaCl электролиттерінің 0,001 н ерітінділерінің эквиваленттік электрөткізгіштіктері, сәйкесінше, 92,9; 102,9 және 106,5 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. LiCl -ің 0,001 н ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігін есептеңіз және оны тәжірибелік мәнімен (96,6 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$) салыстырыңыз.

Шешуі. Кольрауш заңына (14.10 теңдеу) сәйкес, шексіз сұйытылған ерітінділерде:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}.$$

Мұндағы λ_{∞}^{+} мен λ_{∞}^{-} – сәйкесінше, катион мен анионның иондық электрөткізгіштіктері. Олай болса әрбір электролитке қатысты соңғы теңдеуді жазайық:

$$\lambda_{\infty, \text{LiNO}_3} = \lambda_{\infty, \text{Li}^{+}} + \lambda_{\infty, \text{NO}_3^{-}} = 92,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}; \quad (1)$$

$$\lambda_{\infty, \text{NaNO}_3} = \lambda_{\infty, \text{Na}^{+}} + \lambda_{\infty, \text{NO}_3^{-}} = 102,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}; \quad (2)$$

$$\lambda_{\infty, \text{NaCl}} = \lambda_{\infty, \text{Na}^{+}} + \lambda_{\infty, \text{Cl}^{-}} = 106,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}. \quad (3)$$

Жазылған теңдеулерден $\lambda_{\infty, \text{LiCl}}$ мәнін есептеуге болады, ол үшін (1) теңдеуді

(3) теңдеуге қосып, одан (2) теңдеуді алып тастайық:

$$\lambda_{\infty, Li^+} + \lambda_{\infty, NO_3^-} + \lambda_{\infty, Na^+} + \lambda_{\infty, Cl^-} - \lambda_{\infty, Na^+} - \lambda_{\infty, NO_3^-} =$$

$$= 92,9 + 106,5 - 102,9 = 96,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}.$$

Қысқартқаннан кейін келесі теңдеу пайда болады:

$$\lambda_{\infty, Li^+} + \lambda_{\infty, Cl^-} = \lambda_{\infty, LiCl} = 96,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}.$$

Есептелген мән тәжірибелік мәнге өте жуық.

14.5-есеп. 291 К температурада KCl ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігіне концентрацияның әсері зерттелген:

C, моль/л	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ , см ²	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8	98,3
$\frac{\lambda}{\text{г} \cdot \text{экв} \cdot \text{Ом}}$									

$\lambda = f(\sqrt{C})$ графигін тұрғызыңыз, одан KCl-ң шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электрөткізгіштігін (λ_{∞}) анықтаңыз. Алынған мәнді әдеби кітаптағы мәнімен салыстырыңыз.

Шешуі. $\sqrt{C}$ мәндерін есептеп, оларды кестеге енгізейік:

C, моль/л	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ , см ²	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8	98,3
$\frac{\lambda}{\text{г} \cdot \text{экв} \cdot \text{Ом}}$									
$\sqrt{C}$	0,01	0,014	0,032	0,045	0,1	0,14	0,32	0,45	1

Excel бағдарламасы көмегімен $\lambda = f(\sqrt{C})$ графигін тұрғызайық (14.3-сурет). Кольрауш теңдеуіне (14.7 теңдеуге) сәйкес, түзу сызықтың ордината өсімен қиылысқан нүктесі сан жағынан λ_{∞} шамасына тең, ал абсцисса өсімен жасайтын α бұрышының тангенсі А тұрақтысына тең болуы тиіс: $\text{tg} \alpha = A$.

Олай болса, графиктен $\lambda_{\infty} = 123,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$ және $\text{tg} \alpha = A = 27,734$.

Анықтама кітабындағы мәні: $\lambda_{\infty} = 129,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$.

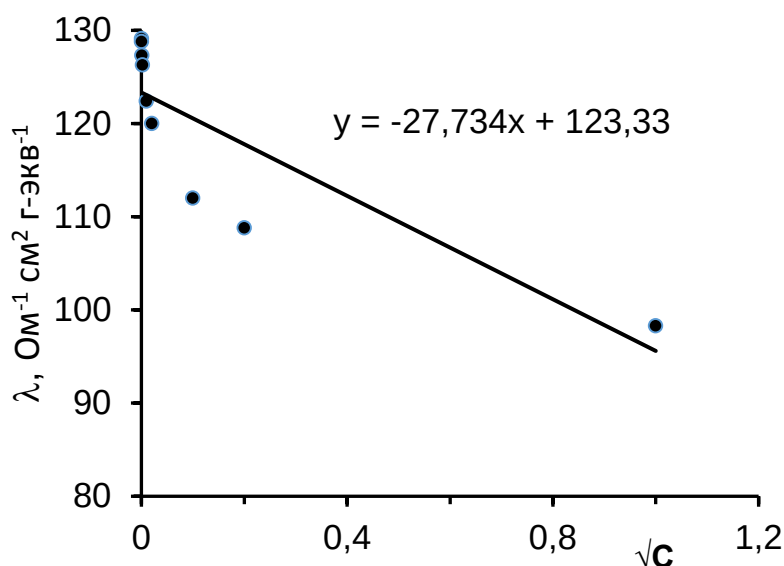
14.6-есеп. 298 К температурада монохлорсірке қышқылының диссоциациялану константасы $K_a = 1,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ал $V=32$ л/моль сұйылтуындағы эквиваленттік электрөткізгіштігі $77,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$. Осы температурада қышқыл ерітіндісін шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электрөткізгіштігін есептеңіз.

Шешуі. Монохлорсірке қышқылының диссоциациялану теңдеуін жазайық:



Демек, монохлорсірке қышқылы - әлсіз бинарлы электролит. Олай болса бұл ерітіндіге Оствальдтың сұйылту заңының теңдеуін (14.15 теңдеуді) қолдана аламыз:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1 - \alpha)}.$$



14.3-сурет. Эквиваленттік электрөткізгіштіктің $\sqrt{C}$ шамасына тәуелдігі

Концентрация сұйылтудың кері шамасына ($C = 1/V$) тең екендігін ескерсек, онда соңғы теңдеуден монохлорсірке қышқылының диссоциациялану дәрежесін анықтай аламыз:

$$1,55 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot 32}.$$

Бұдан квадрат теңдеу шығады: $\alpha^2 + 0,0496 \alpha - 0,0496 = 0$.

Шешімін тапсақ: $\alpha = 0,199$. Енді (14.17) теңдеуді қолдана отырып, электролит ерітіндісін шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электрөткізгіштігін есептей аламыз:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad \text{Бұдан} \quad \lambda_{\infty} = \frac{\lambda}{\alpha} = \frac{77,2}{0,199} = 387,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

14.7-есеп. 298 К температурада концентрациясы $1,59 \cdot 10^{-4}$ М сірке қышқылы ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі $109,78 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Қышқылдың диссоциациялану константасын және ерітіндінің рН көрсеткішін анықтаңыз. Иондардың қозғалғыштығы туралы мәліметті анықтама кітабынан алыңыз.

Шешуі. Анықтама кітабынан шексіз сұйытылған ерітінділердегі иондардың қозғалғыштығын табайық:

$$\begin{aligned}\lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COO}^-} &= 40,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \lambda_{\infty, \text{H}^+} &= 349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Кольрауш заңына сәйкес, сірке қышқылының шексіз сұйытылған ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі мынаған тең болады:

$$\lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\infty, \text{H}^+} = 40,9 + 349,8 = 390,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Олай болса, (14.17) теңдеуді қолдана отырып, қышқылдың берілген ерітіндідегі диссоциациялану дәрежесін есептей аламыз:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{109,78}{390,7} = 0,281.$$

Ары қарай Оствальдтың сұйылту заңының теңдеуін (14.16 теңдеуді) қолданып қышқылдың диссоциациялану константасын есептейік:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1 - \alpha)} = \frac{(0,281)^2 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4}}{(1 - 0,281)} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Енді сірке қышқылының диссоциациялану теңдеуін жазайық:



Демек, сірке қышқылы - әлсіз бинарлы электролит. Сонда диссоциация барысында түзілген сутек катиондарының концентрациясы мынаған тең болады:

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C = 0,281 \cdot 1,59 \cdot 10^{-4} = 4,47 \cdot 10^{-5}.$$

Сутек иондарының концентрациясын біле отырып, ерітіндінің рН көрсеткішін есептей аламыз:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 4,47 \cdot 10^{-5} = 4,35.$$

Демек, ерітінді - әлсіз қышқыл орта.

14.8-есеп. 0,1 н NH_4OH ерітіндісінің сутектік көрсеткіші $\text{pH} = 11,27$, ал дәл осы температурадағы судың иондық көбейткіші $K_w = 0,71 \cdot 10^{-14}$. Аммоний гидроксидінің диссоциациялану константасын есептеңіз.

Шешуі. Ерітіндідегі сутек катиондарның концентрациясын есептейік:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \text{ Бұдан } C_{\text{H}^+} = 10^{-11,27} = 5,37 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Судың иондық көбейткішінің формуласын жазайық:

$$K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 0,71 \cdot 10^{-14}.$$

Мұндағы C_{H^+} және C_{OH^-} - сәйкесінше, ерітіндідегі сутек катиондары мен гидроксид аниондарының концентрациялары.

Соңғы теңдеуге C_{H^+} мәнін апарып қояйық та, одан гидроксид иондарының концентрациясын табайық:

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} = \frac{0,71 \cdot 10^{-14}}{5,37 \cdot 10^{-12}} = 0,132 \cdot 10^{-2}.$$

Аммоний гидроксидінің диссоциациялану теңдеуін жазайық:



Демек, аммоний гидроксиді – әлсіз бинарлы электролит. Олай болса $C_{OH^-} = \alpha \cdot C$, мұндағы C ерітіндінің концентрациясы, аммоний гидроксидінің диссоциациялану дәрежесін есептей аламыз:

$$\alpha = \frac{C_{OH^-}}{C} = \frac{0,132 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 0,0132.$$

Енді диссоциациялану дәрежесін біле отырып, Оствальдтың сұйылту заңының теңдеуін (14.15 теңдеуді) қолдана отырып, аммоний гидроксидінің диссоциациялану константасын есептей аламыз:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1 - \alpha)} = \frac{0,0132^2 \cdot 0,1}{(1 - 0,0132)} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

14.9-есеп. 291 К температурада шексіз сұйытылған $KClO_4$ ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі $122,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. ClO_4^- ионының тасымалдау саны 0,481. K^+ және ClO_4^- иондарының қозғалғыштықтарын анықтаңыз.

Шешуі. Кольрауш заңына сәйкес, электролиттің шексіз сұйытылған ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі оның құрамына кіретін иондардың қозғалғыштықтарының қосындысына тең, яғни $KClO_4$ үшін:

$$\lambda_{\infty, KClO_4} = \lambda_{\infty, K^+} + \lambda_{\infty, ClO_4^-} = 122,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

Ал әрбір ионның жалпы эквиваленттік электрөткізгіштікке қосқан үлесі оның тасымалдау санын (t) электролиттің электрөткізгіштігіне көбейткенге тең:

$$\lambda_{\infty, ClO_4^-} = t_{ClO_4^-} \cdot \lambda_{\infty, KClO_4} = 0,481 \cdot 122,8 = 59,07 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$$

$$\lambda_{\infty, K^+} = (1 - t_{ClO_4^-}) \cdot \lambda_{\infty, KClO_4} = 0,519 \cdot 122,8 = 63,73 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

$$\text{Өйткені } t_{K^+} + t_{ClO_4^-} = 1.$$

14.10-есеп. Сірке қышқылының шексіз сұйытылған ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі аммоний гидроксидінің осындай электрөткізгіштігінен 1,5 есе үлкен. Ал 0,1 н CH_3COOH мен 0,05 н NH_4OH ерітінділерінің эквиваленттік электрөткізгіштіктері өзара тең. Электролиттердің диссоциациялану дәрежелері (α_1 мен α_2) өзара қандай қатынаста болады?

Шешуі. Электролиттердің диссоциациялану дәрежелерін (14.17 теңдеуге сәйкес) жазайық:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\lambda_{\infty, \text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1,5 \cdot \lambda_{\infty, \text{NH}_4\text{OH}}};$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_{\text{NH}_4\text{OH}}}{\lambda_{\infty, \text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\lambda_{\infty, \text{NH}_4\text{OH}}}.$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}/1,5 \cdot \lambda_{\infty, \text{NH}_4\text{OH}}}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\lambda_{\infty, \text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{1}{1,5}.$$

Демек, аммоний гидроксидінің эквиваленттік электрөткізгіштігі сірке қышқылыныкінен 1,5 есе артық.

14.11-есеп. Май қышқылының $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ диссоциациялану константасының температураға тәуелдігі төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\lg K = -\frac{1033,4}{T} - 0,013 \cdot T + 2,52.$$

298 К температурадағы қышқылдың диссоциациялану жылуын есептеңіз.

Шешуі. Реакцияның изобара теңдеуіне (10.21 теңдеуге) сәйкес, диссоциациялану константасына температураның әсері келесі теңдеу түрінде жазылады:

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot R \cdot T^2}.$$

Олай болса берілген қышқылдың $\frac{d \lg K}{dT}$ туындысын анықтайық:

$$\frac{d \lg K}{dT} = \left[-\frac{1033,4}{T} - 0,013 \cdot T + 2,52 \right]' = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot R \cdot T^2}.$$

Мұндағы ΔH – қышқылдың диссоциациялану жылуы.

$$\text{Бұдан} \quad \left(-\frac{1033,4}{T}\right)' - (0,013 \cdot T)' + (2,52)' = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot R \cdot T^2};$$

$$\frac{1033,4}{T^2} - 0,013 = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot R \cdot T^2}.$$

Соңғы теңдеуден 298 К температурадағы қышқылдың диссоциациялану жылуын есептей аламыз:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2,3 \cdot R \cdot (1033,4 - 0,013 \cdot T^2) = \\ &= 2,3 \cdot 8,314 \cdot (1033,4 - 0,013 \cdot 298^2) = -2314,8 \text{ Дж/моль} = \\ &= -2,31 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

14.12-есеп. 298 К температурада сұйытылуы 32 л/моль-ге тең НА әлсіз қышқылдың эквиваленттік электрөткізгіштігі $9,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Ал шексіз сұйытылған ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі $389 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Қышқылдың диссоциациялану константасын және ерітіндінің рН көрсеткішін есептеңіз.

Шешуі. Алдымен ерітіндінің концентрациясын есептейік:

$$C = \frac{1}{V} = \frac{1}{32} = 0,031 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Әлсіз қышқылдың электролиттік диссоциациялану дәрежесін (14.17 теңдеуге сәйкес) есептейік:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{НА}}}{\lambda_{\infty, \text{НА}}} = \frac{9,2}{389} = 0,0236.$$

Енді Оствальдтың сұйылту заңының теңдеуін (14.16 теңдеуді) қолданып қышқылдың диссоциациялану константасын есептей аламыз:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1 - \alpha)} = \frac{(0,0236)^2 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2}}{(1 - 0,0236)} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Енді әлсіз қышқылдың диссоциациялану теңдеуін жазайық:



Демек, қышқыл – әлсіз бинарлы электролит. Сонда диссоциация барысында түзілген сутек катиондарының концентрациясы мынаған тең болады:

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C = 0,0236 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2} = 7,32 \cdot 10^{-4}.$$

Сутек иондарының концентрациясын біле отырып, ерітіндінің рН көрсеткішін есептей аламыз:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 7,32 \cdot 10^{-4} = 3,13.$$

Демек, ерітіндінің қышқылдығы жоғарылау.

Электродтық процестер және электрқозғаушы күш

Металл пластинкасын суға немесе электролит ерітіндісіне батырғанда металл ериді, яғни металл катиондары сұйық фазаға (еріткішке) өтеді. Нәтижесінде пластинка беті теріс, ал ерітінді оң зарядталады. Металл катиондары ерітіндіге белгілі бір заңдылықпен таралады: пластинкаға жақын аймақта металл катиондарының концентрациясы жоғарырақ болады да, беттен алыстаған сайын катиондардың концентрациясы азая түседі. Металл пластинкасы (қатты дене) мен сұйық фаза арасында (фазааралық бөлу бетінде) қос электрлік қабат түзіледі, потенциалдар айырымы пайда болады. Қос электрлік қабаттың (ҚЭҚ) құрылысы туралы бірнеше теория бар. Алайда олардың арасында жиі қолданылатыны – *Штерн теориясы*. Бұл теорияға сәйкес ҚЭҚ *адсорбциялық және диффузиялық* қабаттардан тұрады (14.4-сурет).

Адсорбциялық қабатты *Гельмгольц қабаты* деп атайды, оның қалыңдығы (δ) гидратталған иондардың өлшеміне шамалас. Диффузиялық қабатты *Гуи-Чепмен қабаты* деп атайды. Оның потенциалы φ_δ , ал қалыңдығы λ -ға тең. *Диффузиялық қабаттың қалыңдығы деп диффузиялық потенциал е есеге кемітін қашықтықты (λ) айтады.*

Беттің потенциалы адсорбциялық қабатта түзу сызықтың бойымен, ал диффузиялық қабатта потенциал (потенциалдың аз шамасы аймағында) экспоненциалдық заңдылықпен азаяды:

$$\varphi_x = \varphi_\delta \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}. \quad (14.26)$$

Мұндағы φ_0 – қатты дене бетінің потенциалы; x – қатты дене бетінен қашықтық; λ – диффузиялық қабаттың қалыңдығына (λ) кері шама, $\lambda = 1/\kappa$.

Егерде қашықтықты диффузиялық қабаттан бастап өлшейтін болсақ, онда

$$\varphi_x = \varphi_\delta \cdot e^{-\kappa x}; \quad (14.27)$$

$$\kappa^2 = 1/\lambda^2 = 2 F^2 I / (\varepsilon \varepsilon_0 R T). \quad (14.28)$$

Мұндағы F – Фарадей тұрақтысы; R – универсал газ тұрақтысы; T – абсолюттік температура; I – ерітіндінің иондық күші; ε – ортаның (сұйық фазаның) салыстырмалы диэлектрлік тұрақтысы; ε_0 – диэлектрлік тұрақты шама, ол $8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м-ге тең.



14.4-сурет. Штерн теориясы бойынша ҚЭЖ-тың құрылысы

(14.28) теңдеуге сәйкес диффузиялық қабаттың қалыңдығы (λ) ерітіндінің иондық күші артқан сайын, яғни ортадағы электролиттің концентрациясы артқан сайын кемиді. Қатты дененің немесе сұйық фазаның қозғалуы барысында диффузиялық қабаттың екіге бөлінетін жерін *жылжу жазықтығы* немесе *жылжу шекарасы* деп атайды. Жылжу жазықтығына сәйкес келетін потенциалды *электрокинетикалық (дзета) потенциал* (ζ) деп атайды (14.4-сурет).

Дзета-потенциал ҚЭЖ-тың маңызды сипаттамасы болып саналады. Дисперстік фазаның қозғалу жылдамдығы, коллоидтық жүйелердегі электрокинетикалық құбылыстардың интенсивтігі, дисперстік жүйенің тұрақтылығы және т.б. қасиеттері ζ -потенциал шамасына тікелей байланысты.

Гальваникалық элементтер

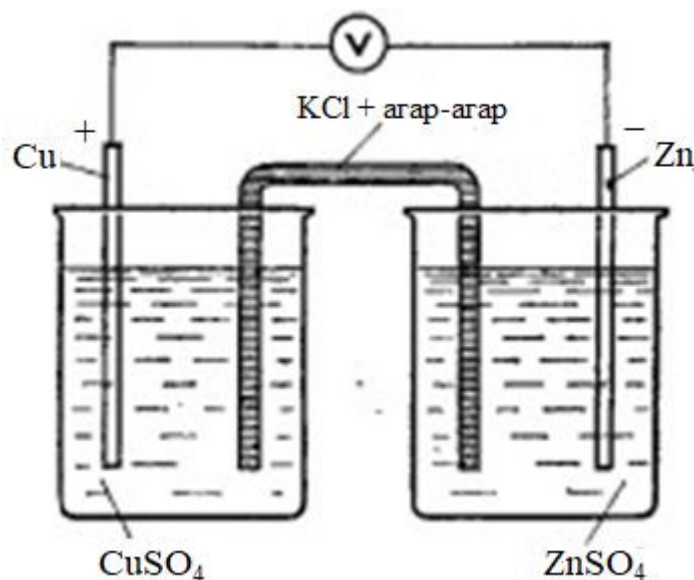
Гальваникалық элементтер (ГЭ) деп химиялық реакцияның энергиясын электр энергиясына айналдыратын қондырғыларды айтады. ГЭ – электр тогының химиялық көзі.

Гальваникалық элемент электролит ерітіндісіне батырылған екі электродтан тұрады. Электродтар өзара өткізгіш арқылы жалғанған, электролиттер ерітінділері *электролиттік (тұздық) көпірше* арқылы байланысқан.

ГЭ-ң қарапайым түрі ол Якоби-Даниэль элементі. Якоби-Даниэль элементі мыс және мырыш пластинкаларынан тұрады, олар сәйкесінше, мыс сульфаты және мырыш сульфаты ерітінділеріне батырылған (14.5-сурет).

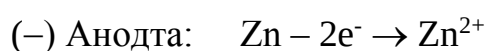
Тұздар ерітінділері өзара тұздық (электролиттік) кілт арқылы жалғанған. Электролиттік кілт міндетін KCl ерітіндісімен қаныққан агар-агармен толтырылған шыны түтікше атқарады. Металдар пластинкалары өзара металл

өткізгіш арқылы жалғанған. Пластинкаларды өзара металл өткізгішпен жалғағанда мырыш пластинкасында тотығу (мырыштың еру) процесі, ал мыс пластинкасында, керісінше, тотықсыздану (металл мыстың бөліну) процесі жүреді. Электрохимиялық реакцияның жүруі нәтижесінде электрондар мырыш пластинкасынан мыс пластинкасына қарай қозғалады, яғни тізбекте электр тогы пайда болады.



14.5-сурет. Якоби-Даниэль элементі

Тотығу процесі жүретін электродты (пластинканы) анод деп, ал тотықсыздану процесі жүретін электродты – катод деп атайды. Сонда ГЭ жүретін реакцияларды былай жазуға болады:



Берілген ГЭ сызба-нұсқа түрінде былай жазылады:



ГЭ-тің сызба-нұсқасын жазғанда анодты сол жаққа, ал катодты оң жаққа жазады. ГЭ-тің құрамына стандарттық сутектік электрод кіретін болса, онда оны әдетте сол жаққа жазады.

ГЭ-те пайда болатын электр тоғының аптқаратын жұмысының шамасы электродтар арасындағы потенциалдар айырымын ($\Delta\phi$) тізбек арқылы өткен электр мөлшеріне (q) көбейткенге тең:

$$\delta W = \Delta \varphi \cdot q. \quad (14.29)$$

ГЭ-тегі электродтарда жүретін процестер шексіз баяу жүргенде және тізбектегі тоқ күші шексіз аз болғанда электр тогының атқаратын қайтымды жұмысының шамасы (яғни электродтар арасындағы потенциалдар айырымы) максимал болады. ГЭ қайтымды жағдайда жұмыс атқарғанда ондағы электродтар потенциалдарының максимал айырымы осы элементтің *электрқозғаушы күшіне* (ЭҚК) тең болады. ЭҚК-ін E әрпімен белгілейді және ол әрқашанда оң шама.

Электродтық потенциал. Нернст теңдеуі

Металл электродтың потенциалы (φ) температураға және электрод батырылған электролит ерітіндісі (балқымасы) құрамындағы металл иондарының активтігіне (концентрациясына) тәуелді. Мұндай тәуелдік *Нернст теңдеуі* арқылы өрнектеледі:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}}. \quad (14.30)$$

Мұндағы F – Фарадей тұрақтысы; R – универсал газ тұрақтысы; T – абсолюттік температура; n – электрохимиялық процеске қатысатын электрондар саны; φ^0 – стандарттық электродтық потенциал, ол сан жағынан ерітіндідегі иондардың активтігі бірге тең болғандағы электродтың потенциалына тең.

Сонда Якоби-Даниэль элементіндегі электродтардың потенциалдары мынаған тең болады:

$$\begin{aligned} \varphi_{Zn/Zn^{2+}} &= \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{Zn^{2+}}; \\ \varphi_{Cu/Cu^{2+}} &= \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{Cu^{2+}}. \end{aligned}$$

Якоби-Даниэль элементінің ЭҚК төмендегі теңдеу арқылы анықталады:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{Cu^{2+}} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{Zn^{2+}} \\ &= \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \end{aligned} \quad (14.31)$$

Мұндағы $E^0 = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0$ – элементтің стандарттық ЭҚК. Сұйытылған ерітінділерде иондардың активтіктерін концентрациямен алмастыруға болады.

Соңғы теңдеуден Якоби-Даниэль элементінің ЭҚК температураға, металдар иондарының активтіктеріне байланысты екендігін және иондардың активтіктері

өзара тең болғанда ЭҚК стандарттық потенциалдардың айырымына тең болатындығын аңғаруға болады:

$$E = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0.$$

(14.31) теңдеуден гальваникалық элементтің қайтымсыз жағдайда атқаратын жұмысының шегін анықтауға болады. Өйткені, анодта әрқашанда тотығу процесі жүреді де, ерітіндіге мырыш катиондары өтеді. Нәтижесінде, уақыт өткен сайын ерітіндідегі мырыш катиондарының активтігі (концентрациясы) артады. Ал катодта керісінше, мыс иондары тотықсызданады, соның нәтижесінде ерітіндідегі мыс катиондарының активтігі (концентрациясы) уақыт өткен сайын азаяды. Белгілі бір уақыттан соң $a_{Cu^{2+}} < a_{Zn^{2+}}$ болғанда, тіпті иондар активтіктері қатынасының логарифмі теріс таңбаға ие болады. Демек, электрохимиялық процесс жүру барысында (14.31) теңдеудегі логарифм астындағы шама кемиді, элементтің ЭҚК үнемі азайып отырады. $E=0$, яғни $\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}$ болғанда ГЭ қайтымсыз жұмыс атқара алмайды. Сонымен бірге, анод (мырыш) толығымен еріп кеткен жағдайда да гальваникалық элементтің қайтымсыз жұмыс атқаруы тоқтайды.

Электродтардың түрлері

Электродта жүретін реакциялардың түріне қарай барлық электродтарды *бірінші текті* және *екінші текті* деп үлкен екі топқа бөледі. Бірінші текті электродтар металл пластинкасынан және сол металл тұзының ерітіндісінен тұрады. Элемент қайтымды жағдайда жұмыс атқарғанда мұндай электродтарда катиондар пластинка бетінен ерітіндіге немесе, керісінше, ерітіндіден металл бетіне өтеді. Демек, бірінші текті электродтардың потенциалы металл катиондарының активтігі арқылы анықталады. Мұндай электродтарға Якоби-Даниэль элементіндегі мырыш, мыс электродтарын және сутектік электродты жатқызуға болады.

Екінші текті электродтарға беті суда нашар еритін тұзымен қапталған және құрамында дәл сондай анион бар суда еритін тұзының ерітіндісіне батырылған электродтар жатады. Мұндай электродтардың потенциалы ерітіндідегі аниондар концентрациясы арқылы анықталады. Сонда Нернст теңдеуіне сәйкес екінші текті электродтың потенциалына температура мен анион активтігінің әсері төмендегі теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{A^{n-}}. \quad (14.32)$$

Салыстырмалы электродтар

Электродтық потенциалдың абсолюттік мәнін анықтау (өлшеу) мүмкін емес. Белгілі бір электродтың потенциалын екінші бір электродпен салыстыра

отырып қана анықтауға (өлшеуге) болады. Сондағы екінші электродты *салыстырмалы электрод* деп атайды. Демек, электродтың потенциалын анықтау үшін гальваникалық элемент құрастырады, оның құрамына зерттейтін және салыстырмалы электродтар кіреді. Салыстырмалы электродтарға *каломель, хлоркүміс және сутектік электродтар* жатады.

Каломель электроды активтігі (концентрациясы) белгілі KCl ерітіндісіне батырылған және каломельмен (Hg_2Cl_2) қаныққан сынап электродынан тұрады (14.6-сурет):



Электродта мынадай реакция жүреді: $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$.



14.6-сурет. Каломель электродының сызба-нұсқасы

Демек, каломель электроды екінші текті электрод болып саналады, сондықтан оның потенциалы ерітіндідегі хлорид аниондарының активтігіне тәуелді:

$$\varphi_{\text{КЛМ}} = \varphi_{\text{КЛМ}}^0 - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (14.33)$$

Мұндағы $\varphi_{\text{КЛМ}}^0$ – каломель электродының стандарттық электродтық потенциалы.

Хлоркүміс электроды активтігі (концентрациясы) белгілі KCl ерітіндісіне батырылған және күміс хлоридімен (AgCl) қаныққан күміс электродынан тұрады (14.7-сурет):

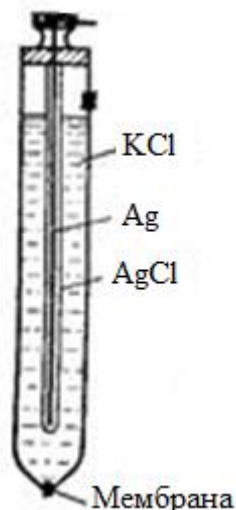


Электродта мынадай реакция жүреді: $\text{Ag} + \text{Cl}^- - e^- = \text{AgCl}$.

Демек, хлоркүміс электроды да екінші текті электрод болып саналады, сондықтан оның потенциалы ерітіндідегі хлорид аниондарының активтігіне байланысты:

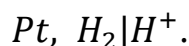
$$\varphi_{\text{хк}} = \varphi_{\text{хк}}^0 - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (14.34)$$

Мұндағы $\varphi_{\text{хк}}^0$ – хлоркүміс электродының стандарттық электродтық потенциалы.



14.7-сурет. Хлоркүміс электродының сызба-нұсқасы

Сутектік электрод бетіне платина түйіршіктері отырғызылған платина пластинкасынан тұрады. Платина пластинкасы құрамында сутек иондары бар ерітіндіге батырылған және электродтың бетіне сутек газы ($P = 1$ атм. жағдайында) беріліп тұрады (14.8-сурет):



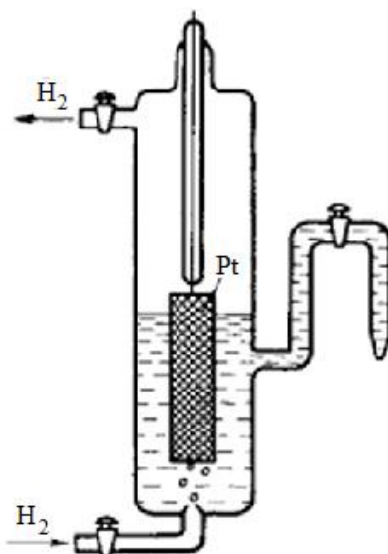
Сутектік электродта мынадай реакция жүреді: $H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$.

Демек, сутектік электрод бірінші текті электрод болып саналады, оның потенциалы ерітіндідегі сутек катиондарының активтігіне және сутек газының қысымына байланысты:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (14.35)$$

Мұндағы $\varphi_{H_2}^0$ – сутектік электродтың стандарттық электродтық потенциалы; p_{H_2} – сутек газының қысымы; a_{H^+} – ерітіндідегі сутек катиондарының активтігі.

298 К температурада құрамындағы сутек иондарының активтігі бірге, ал сутек газының қысымы 1 атм.-ға тең жағдайдағы *стандарттық сутектік электродтың* потенциалын шартты түрде нөлге тең деп қарастырады, яғни $\varphi_{H_2}^0 = 0$.



14.8-сурет. Сутектік электродтың сызба-нұсқасы

Стандарттық электродтық потенциалдар

Металдардың стандарттық электродтық потенциалдарын анықтау үшін гальваникалық элемент құрастырады. Гальваникалық элемент өзінің тұзының ерітіндісіне батырылған зерттелетін металл электродынан және стандарттық сутектік электродтан тұрады (14.9-сурет).

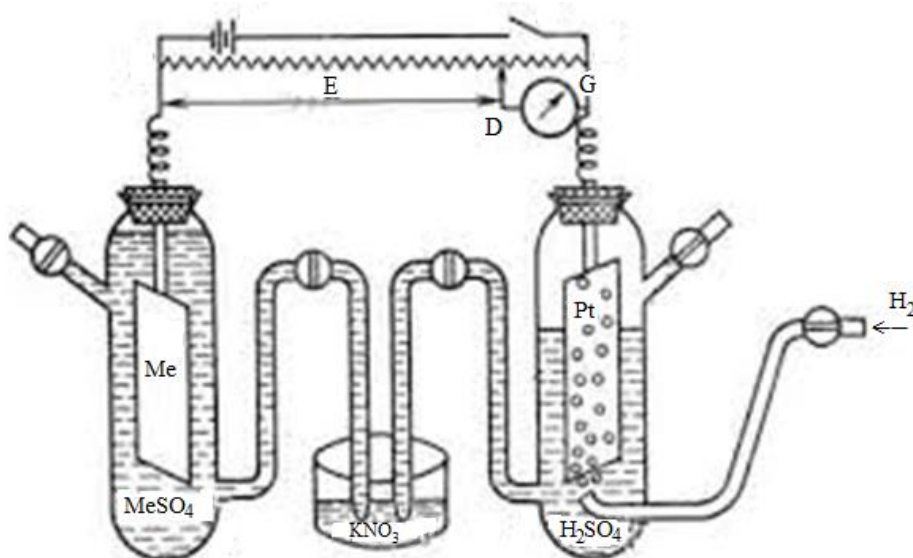
Нернст (14.30) теңдеуіне сәйкес, мұндай гальваникалық элементтің ЭҚК сутектік электродтың потенциалынан зерттелетін металл электродының потенциалын алып тастағанға тең:

$$E = \varphi_{\text{H}_2} - \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{2+}} = \varphi_{\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} - \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{2+}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{2+}}. \quad (14.36)$$

Стандарттық жағдайда, яғни $T = 298 \text{ K}$, $a_{\text{H}^+} = 1$, $a_{\text{Me}^{2+}} = 1$ және $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ болғанда, соңғы теңдеу қарапайым түрге айналады:

$$E^0 = \varphi_{\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{2+}}^0 = - \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{2+}}^0. \quad (14.37)$$

Демек, қарастырылып отырған гальваникалық элементтің стандарттық жағдайда анықталған ЭҚК сан жағынан зерттелетін металдың стандарттық электродтық потенциалының теріс таңбамен алынған мәніне тең болады. Олай болса, металдың стандарттық электродтық потенциалын анықтау үшін қарастырылып отырған гальваникалық элементтің электрқозғаушы күшін өлшеу жеткілікті.



14.9-сурет. Металдың стандарттық электродтық потенциалын анықтауға арналған гальваникалық элементтің сызба-нұсқасы

Осылайша көптеген металдардың стандарттық электродтық потенциалдары анықталған. Олардың мәндері Қосымшада келтірілген.

Егерде металдарды стандарттық электродтық потенциалдарының өсуі бойынша бір қатарға орналастыратын болсақ, онда біз металдардың кернеу қатарын аламыз:

Электрод	Li^+ / Li	Al^{3+} / Al	Zn^{2+} / Zn	H^+ / H_2	Cu^{2+} / Cu
φ^0, V	- 3,04	- 1,66	- 0,92	0	+ 0,337

Кернеу қатарында солдан оңға қарай, яғни *стандарттық электродтық потенциалы артқан сайын, металдың активтігі төмендейді*.

Отын элементтері

Отын элементтерінде электр тогы отынның (мысалы, сутектің) тотығуы нәтижесінде түзіледі. Тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш (отын) жүйеге сырттан беріледі. Отын элементтерінің арасында кең тараған түрі – ол *сутектік-оттектік отын элементтері* (СООЭ). Мұндай элементтерде екі никель электроды КОН ерітіндісіне батырылған және электродтарға сутек және оттек газдары беріледі.

СООЭ-ң сызба-нұсқасы былай жазылады:



(+) Катодта $H_2 - 2e^- = 2H^+$;

(-) Анодта $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$.

Реакцияның иондық теңдеуі: $2H_2 + O_2 + 2H_2O = 4H^+ + 4OH^-$.

Реакцияның молекулалық теңдеуі: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Демек, СООЭ-де сутектің оттегімен әрекеттесуі нәтижесінде су түзіледі.

Отын элементтерінің *кемшіліктері*: отынды тасымалдау мен сақтау қиын шаруа және элементтің ПӘК оншалықты жоғары емес.

Аккумуляторлар

Тұрақты ток көзін беретін гальваникалық элементтерге аккумуляторларды жатқызуға болады. *Аккумуляторлар* – бірнеше рет қайта пайдалануға болатын гальваникалық элементтер. Аккумуляторлардың түрлері көп. Алайда олардың арасында жиі қолданылатыны қорғасын аккумуляторлары.

Қорғасын аккумуляторы – күкірт қышқылы ерітіндісіне батырылған қорғасын электродынан және беті PbO_2 -нің жұқа қабатымен қапталған екінші қорғасын электродынан тұрады. Оның сызба-нұсқасы былай жазылады:



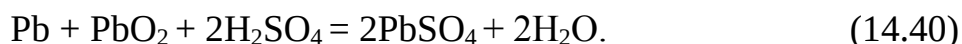
Қорғасын аккумуляторы жұмыс істегенде (электр тогын өндіргенде) төменде көрсетілген процестер жүреді.

Қорғасын аккумуляторының разрядталуы

(–) Катодта: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2e^- = \text{PbSO}_4$;

(+) Анодта: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Аккумулятордың разрядталуы барысында жүретін реакцияның толық молекулалық теңдеуі:



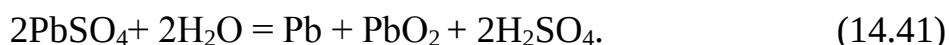
Қорғасын пластинкасы толық ерігенде аккумулятор істен шығады, электр тогын өндіруді тоқтатады. Бұл кезде аккумуляторды *қайта зарядттау* керек. Ол үшін аккумуляторға концентрлі күкірт қышқылы ерітіндісінің қажетті көлемін құяды да, сонан соң тұрақты ток көзіне жалғайды. Сонда катодтың ролін атқарған электродты тоқ көзінің теріс полюсіне, ал анодтың ролін атқарған электродты оң полюсіне жалғайды. Сонда электродтарда кері электрохимиялық процестер жүреді.

Қорғасын аккумуляторының қайта зарядталуы

(–) Катодта: $\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$;

(+) Анодта: $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e^- = \text{PbO}_2 + 4\text{H} + \text{SO}_4^{2-}$.

Аккумулятордың қайта зарядталуы барысында жүретін реакцияның толық молекулалық теңдеуі:



Қайтымды электрохимиялық жүйелердің термодинамикасы

Химиялық реакцияның изотерма теңдеуіне сәйкес:

$$-\Delta G^0 = W' = R \cdot T \cdot \ln K_a = n \cdot F \cdot E^0. \quad (14.42)$$

Мұндағы ΔG^0 – стандарттық жағдайдағы Гиббс энергиясының өзгерісі; W' – пайдалы жұмыс; K_a – активтік арқылы өрнектелген тепе-теңдік константасы; n – электрохимиялық процеске қатысқан электрондар саны; E^0 – стандарттық электр қозғаушы күш; R – универсал газ тұрақтысы; T – абсолюттік температура; F – Фарадей тұрақтысы.

Бұдан гальваникалық элементтің стандарттық ЭҚК табатын болсақ:

$$E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_a. \quad (14.43)$$

(7.2) теңдеуге сәйкес, тұрақты температурада

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H + T \cdot \frac{\partial \Delta G}{\partial T}. \quad (14.44)$$

Соңғы теңдеуге (14.42) теңдеуден Гиббс энергиясының мәнін қоятын болсақ:

$$n \cdot F \cdot E = -\Delta H + n \cdot F \cdot T \cdot \frac{\partial E}{\partial T}.$$

$$\text{Бұдан} \quad E = -\frac{\Delta H}{n \cdot F} + T \cdot \frac{\partial E}{\partial T}; \quad (14.45)$$

$$\Delta H = n \cdot F \cdot T \cdot \frac{\partial E}{\partial T} - n \cdot F \cdot E = n \cdot F \cdot (T \cdot \frac{\partial E}{\partial T} - E). \quad (14.46)$$

$$\Delta S = n \cdot F \cdot \frac{\partial E}{\partial T}. \quad (14.47)$$

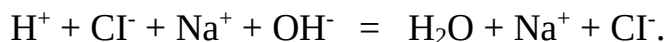
Демек, (14.42–14.47) теңдеулері көмегімен гальваникалық элементтерде жүретін химиялық реакциялардың термодинамикалық параметрлерін есептеуге болады.

Кондуктометрия

Электролиттердің электрөткізгіштігін өлшеуге негізделген әдіс (кондуктометрия) лабораториялық практикада кеңінен қолданылады. Кондуктометрия әдісі арқылы әлсіз электролиттердің диссоциациялану дәрежесі мен константасын, тұздардың гидролиздену константасын және суда нашар еритін қосылыстардың ерігіштігін анықтауға болады. Кондуктометрияны химиялық анализде кеңінен қолданады.

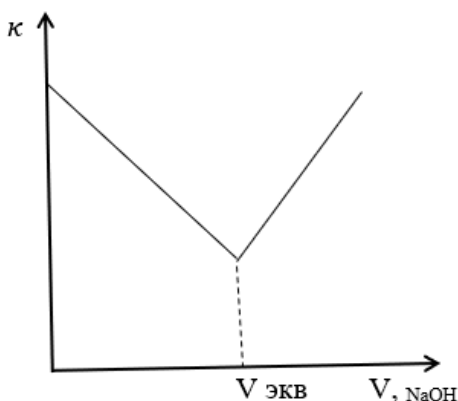
Кондуктометрлік титрлеу әдісі арқылы ерітіндінің эквиваленттік нүктесін (концентрациясын) анықтауға болады. Айталық, тұз қышқылы ерітіндісінің

концентрациясы белгісіз делік. Концентрациясын анықтау үшін ерітіндінің V_{HCl} көлемін алады да, оның меншікті электрөткізгіштігін өлшейді. Ары қарай ерітіндіге концентрациясы (C_{NaOH}) белгілі сілті (NaOH) ерітіндісін қосып титрлейді. Сонда нейтралдау реакциясы жүреді де, нәтижесінде әлсіз электролит – су түзіледі:



Қысқаша иондық теңдеуі: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Әлсіз электролит түзілуі себебінен титрлеу барысында қышқыл ерітіндісінің меншікті электрөткізгіштігі түзу сызықтың бойымен төмендеп отырады (14.10-сурет). Ерітіндідегі қышқылдың барлық мөлшері нейтралдау реакциясына қатысқаннан кейін, ары қарай сілті қосқанда электрөткізгіштік күрт жоғарылайды. Сонда титрлеу графигіндегі минимумға сәйкес келетін нүктені *эквиваленттік нүкте* деп атайды.



14.10-сурет. Кондуктометрлік титрлеу қисығы

Эквиваленттік нүктеде эквиваленттер заңының теңдеуі орындалады, яғни реакцияға түскен қышқылдың г-эквивалент мөлшері сілтінің г-эквивалент мөлшеріне тең болуы тиіс:

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}. \quad (14.48)$$

Олай болса, эквиваленттік нүктеге сәйкес келетін сілті ерітіндісінің көлемін, қышқыл ерітіндісінің бастапқы көлемін және сілтінің концентрациясын біле отырып, соңғы теңдеуден қышқыл ерітіндісінің концентрациясын есептей аламыз:

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}.$$

Кондуктометрлік титрлеу әдісінде нәтижесінде нашар еритін заттар (тұнба), комплекстік қосылыстар түзілетін реакцияларды қолдануға болады. Бұл әдісті өндірісте кеңінен қолданады. Ол арқылы күрделі тау жыныстары құрамындағы кейбір элементтердің массалық мөлшерін, өндірістік сулардың құрамындағы металл және басқа да иондарды анықтауға болады.

Есептер.

14.13-есеп. Төменде көрсетілген элементтерде жүретін реакциялардың теңдеулерін жазыңыз:

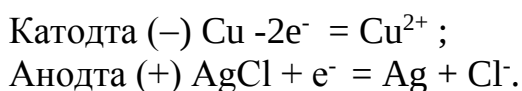
- 1) $\text{Cu} \mid \text{CuCl}_2 \parallel \text{AgCl} \mid \text{AgCl}_{(\kappa)} \mid \text{Ag, Cu};$
- 2) $\text{Pt} \mid \text{Cu} \mid \text{CdSO}_4 \parallel \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\kappa)} \mid \text{Hg} \mid \text{Pt};$
- 3) $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\kappa)} \mid \text{Hg} \mid \text{Pt};$
- 4) $\text{Cu, Cu(OH)}_2_{(\kappa)} \mid \text{NaOH(ер), H}_2\text{O} \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}.$

Шешуі. 1) Электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарын салыстырайық:

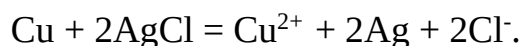
$$\varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag/Ag}^+}^0 = 0,799 \text{ В}.$$

Мыстың потенциалы күмістікінен төмен, олай болса мыс электроды катодтың, ал хлоркүміс электроды анодтың қызметін атқарады.

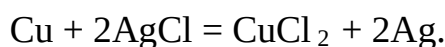
Гальваникалық элементте электродтарда жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану процестері:



Реакцияның иондық теңдеуі:



Реакцияның молекулалық теңдеуі:



2) Электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарын салыстырайық:

$$\varphi_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4}^0 = 0,615 \text{ В}.$$

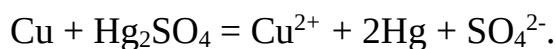
Мыстың потенциалы сынап сульфатынікінен төмен, олай болса мыс электроды катодтың, ал сынап электроды анодтың қызметін атқарады.

Гальваникалық элементте электродтарда жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану процестері:

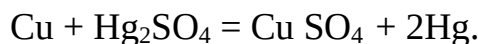


Анодта (+) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$.

Реакцияның иондық теңдеуі:



Реакцияның молекулалық теңдеуі:



3) Электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарын салыстырайық:

$$\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = 0 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4}^0 = 0,615 \text{ В}.$$

Сутектің потенциалы сынап сульфатынікінен төмен, олай болса сутектік электрод катодтың, ал сынап электроды анодтың қызметін атқарады.

Гальваникалық элементте электродтарда жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану процестері:

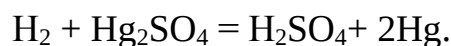
Катодта (–) $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$;

Анодта (+) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$.

Реакцияның иондық теңдеуі:



Реакцияның молекулалық теңдеуі:



4) Электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарын салыстырайық:

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = 0 \text{ В};$$

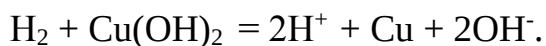
Сутектің потенциалы мыстыңкінен төмен, олай болса сутектік электрод катодтың, ал мыс электроды анодтың қызметін атқарады.

Гальваникалық элементте электродтарда жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану процестері:

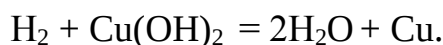
Катодта (–) $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$;

Анодта (+) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$.

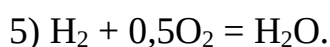
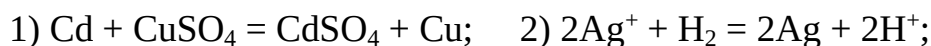
Реакцияның иондық теңдеуі:



Реакцияның молекулалық теңдеуі:



14.14-есеп. Төмендегі реакциялар жүруі үшін элементтер мен жартылай элементтерді қалай құрастыру керек?



Шешуі. 1) Бұл реакция гальваникалық элементте жүреді. Гальваникалық элемент өздерінің тұздарының ерітінділеріне батырылған кадмий және мыс электродтарынан тұрады. Кадмий катодтың, ал мыс анодтың қызметін атқарады. Гальваникалық элементтің сызба-нұсқасы төменде келтірілген:



2) Бұл реакция гальваникалық элементте жүреді. Гальваникалық элемент өзінің тұзының ерітіндісіне батырылған күміс электродынан және сутектік электродтан тұрады. Сутектік электрод катодтың, ал күміс электроды анодтың қызметін атқарады. Гальваникалық элементтің сызба-нұсқасы төменде келтірілген:



3) Бұл реакция жартылай элементте жүреді. Беті күміс йодидімен қапталған күміс электроды калий йодиді ерітіндісіне батырылған. Жартылай элементтің сызба-нұсқасы былай жазылады:



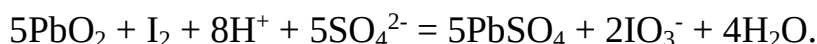
4) Бұл реакция гальваникалық элементте жүреді. Гальваникалық элемент екі инертті (платина) электродтан тұрады. Электродтың біреуіне сутек газы келіп тұрады, екіншісіне хлор газы беріліп тұрады. Екі электрод та тұз қышқылы ерітіндісіне батырылған. Сутектік электрод катодтың, ал екінші (хлор) электроды анодтың қызметін атқарады. Гальваникалық элементтің сызба-нұсқасы төмендегідей жазылады:



5) Бұл реакция гальваникалық элементте жүреді. Аталмыш гальваникалық элементті сутектік-оттектік отын элементі (СООЭ) деп атайды. Мұндай элементте екі никель электроды КОН ерітіндісіне батырылған және электродтарға сутек және оттегі газдары беріледі. СООЭ-ң сызба-нұсқасы былай жазылады:



14.15-есеп. Гальваникалық элементте төмендегі реакция жүреді:



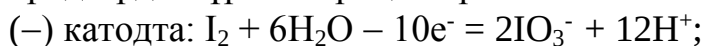
Гальваникалық элементтің сызба-нұсқасын жазыңыз.

Шешуі. Анықтама кітабынан электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарын тауып жазайық:

$$\varphi_{\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ / \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,449 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ / 0,5\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,195 \text{ В}.$$

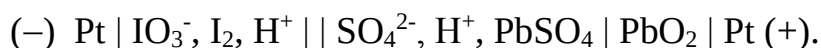
Демек, йодтың потенциалы қорғасын потенциалынан аздау. Олай болса йодтың тотығу реакциясы жүретін электрод катодтың (теріс зарядталған электродтың) қызметін, ал қорғасын диоксидінің тотықсыздануы жүретін электрод анодтың (оң зарядталған электродтың) қызметін атқарады. Электродтарда жүретін процестер:



Реакцияның молекулалық теңдеуі:



Олай болса, гальваникалық элемент екі инертті платина электродтарынан тұрады. Оның сызба-нұсқасы былай жазылады:



14.16-есеп. Төмендегі электродтың потенциалын есептеңіз:

$$\begin{array}{c} \text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ \\ \text{P}(\text{H}_2) = 1 \text{ атм. } a(\text{H}^+) = 0,1 \end{array}$$

Шешуі. Сутектік электродтың потенциалы төмендегі теңдеу (14.35 теңдеу) арқылы анықталады:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

Мұндағы $\varphi_{H_2}^0$ – сутектік электродтың стандарттық электродтық потенциалы; p_{H_2} – сутек газының қысымы; a_{H^+} – ерітіндідегі сутек катиондарының активтігі.

Сутектік электродтың стандарттық потенциалы шартты түрде нөлге тең деп қарастырылады: $\varphi_{H_2}^0 = 0$. Олай болса 298 К температурада:

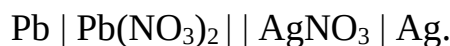
$$\varphi_{H_2} = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \ln \frac{0,1}{\sqrt{1}} = -0,059 \text{ В.}$$

14.17-есеп. Электрохимиялық процеске бір электрон қатысатын гальваникалық элементтің ЭҚК $E=1,1$ В, ал оның температуралық коэффициенті $(\partial E/\partial T)_p = 0$ В/К. Элементте жүретін реакцияның жылу эффектісін ΔH есептеңіз.

Шешуі. Элементте жүретін реакцияның энтальпия өзгерісін (жылу эффектісін) (14.46) теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \cdot F \cdot \left(T \cdot \frac{\partial E}{\partial T} - E \right) = n \cdot F \cdot (T \cdot 0 - E) = -n \cdot F \cdot E = -1 \cdot 96485 \cdot 1,1 = \\ &= -106133,5 \text{ Дж} = -106,1 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

14.18-есеп. Төменде келтірілген гальваникалық элементтің ЭҚК-ін есептеңіз:

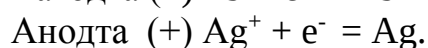


Шешуі. Электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарын салыстырайық:

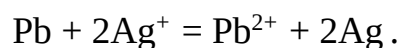
$$\varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,126 \text{ В; } \quad \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = +0,799 \text{ В.}$$

Қорғасынның потенциалы күмістікінен төмен, олай болса қорғасын электроды катодтың, ал күміс электроды анодтың қызметін атқарады.

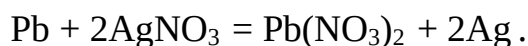
Гальваникалық элементте электродтарда жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану процестері:



Реакцияның иондық теңдеуі:



Реакцияның молекулалық теңдеуі:



Нернст теңдеуіне (14.25 теңдеуге) сәйкес электродтардың потенциалдары мынаған тең болады:

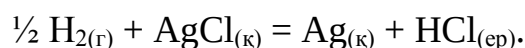
$$\varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = \varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}};$$

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Гальваникалық элементтің ЭҚК электродтардың потенциалдарының максимал айырымына тең. Олай болса берілген элемент үшін:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} = \\ &= \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 - \varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = 0,799 + 0,123 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{1}{1} = 0,922 \text{ В}. \end{aligned}$$

14.19-есеп. Гальваникалық элементте төмендегі реакция жүреді:



Осы элементтің ЭҚК-ң температураға байланысты өзгерісі төменде келтірілген:

T, K	273	283	293	298	303	313	323	333
E, В	0,236	0,231	0,225	0,222	0,219	0,212	0,204	0,196

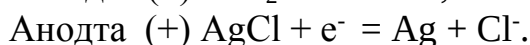
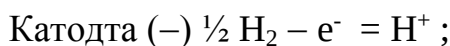
Элементтің сызба-нұсқасын жазыңыз; графикалық дифференциалдау арқылы 298 К температурадағы қайтымды реакцияның $(\partial E / \partial T)_p$; ΔG^0 ; ΔH^0 ; ΔS^0 ; ΔF^0 ; ΔU^0 ; W және Q мәндерін есептеңіз. Алынған мәліметтерді төмендегі теңдеу арқылы тексеріңіз:

$$E = 0,2224 - 645 \cdot 10^{-6} \cdot (T-298) - 3,284 \cdot 10^{-6} \cdot (T-298)^2.$$

Шешуі. Гальваникалық элементтің сызба-нұсқасы былай жазылады:



Электродтарда жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану процестері:



Электрoхимиялық процеске қатысатын электрон саны $n=1$.

Excel бағдарламасы көмегімен $E = f(T)$ графигі қисығын тұрғызайық (14.11-сурет). Демек, E мен температура арасында түзу сызықты кері байланыс бар. Графиктен $(\partial E/\partial T)_p = -0,0007 = -7 \cdot 10^{-4} \text{ В/Т}$.

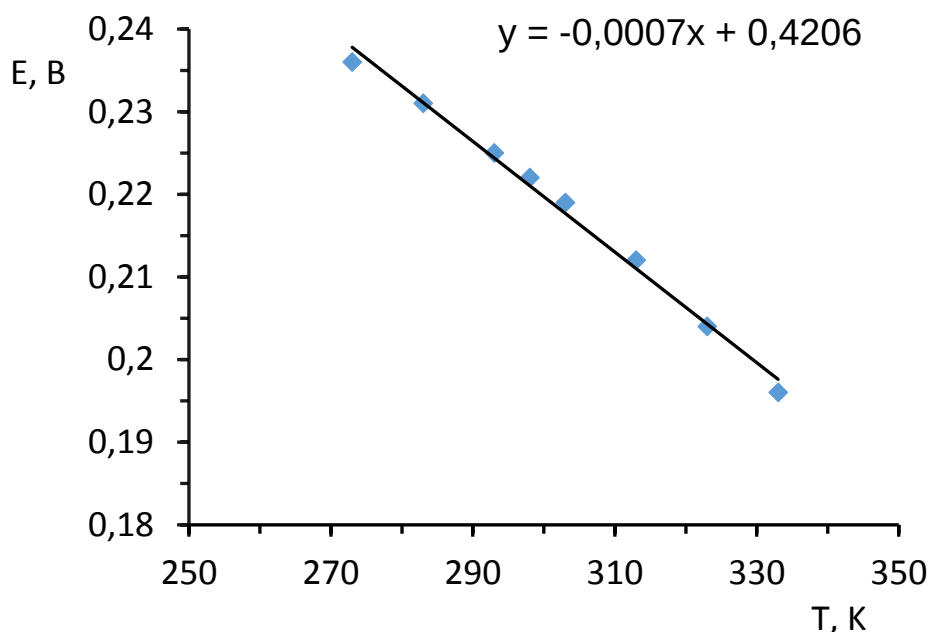
Элементтің ЭҚК-не температураның әсерін сипаттайтын теңдеуден $(\partial E/\partial T)_p$ туындысын табайық:

$$\begin{aligned} (\partial E/\partial T)_p &= [0,2224 - 645 \cdot 10^{-6} \cdot (T-298) - 3,284 \cdot 10^{-6} \cdot (T-298)^2]' = \\ &= [0,2224 - 645 \cdot 10^{-6} \cdot (T-298) - 3,284 \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - 2 \cdot T \cdot 298 + 298^2)]' = \\ &= -645 \cdot 10^{-6} - 3,284 \cdot 10^{-6} \cdot (2 \cdot T - 2 \cdot 298) = -645 \cdot 10^{-6} - 3,284 \cdot 10^{-6} \cdot (2 \cdot 298 - 2 \cdot 298) = \\ &= -645 \cdot 10^{-6} = -6,45 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}. \end{aligned}$$

Бұл шама тәжірибелік мәннен $(-7 \cdot 10^{-4})$ аздап жоғары.

Енді (14.42) теңдеу арқылы 298 К температурадағы Гиббс энергиясының өзгерісін есептейік:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -1 \cdot 96485 \cdot 0,222 = -21419,7 \text{ Дж}.$$



14.11-сурет. Элементтің ЭҚК-ң температураға байланысты өзгерісі

(14.47) теңдеу арқылы элементте жүретін реакция барысында жүйенің энтропиясының өзгерісін есептеуге болады:

$$\Delta S = n \cdot F \cdot \frac{\partial E}{\partial T} = 1 \cdot 96485 \cdot (-0,0007) = -67,54 \text{ Дж/К}.$$

Енді (14.46) теңдеу арқылы элементте жүретін реакцияның энтальпия өзгерісін (жылу эффектісін) есептейік:

$$\begin{aligned}\Delta H &= n \cdot F \cdot \left(T \cdot \frac{\partial E}{\partial T} - E \right) = 1 \cdot 96485 \cdot [298 \cdot (-0,0007) - 0,222] \\ &= -41546,4 \text{ Дж} = -41,55 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Энтальпия мен ішкі энергияның (ΔU) өзгерістері арасындағы байланыс (3.12) теңдеу арқылы өрнектеледі:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T.$$

Мұндағы Δn — реакция барысында газды заттардың моль сандарының өзгерісі. Қарастырылып отырған элементте $\Delta n = -0,5$ моль. Олай болса,

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = -41546,4 - (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= -40307,61 \text{ Дж} = -40,31 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Гельмгольц энергиясының өзгерісін келесі теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta G - \Delta n \cdot R \cdot T = -21419,7 - (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= -20180,91 \text{ Дж} = -20,18 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

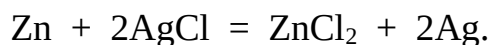
Реакция барысында тұрақты қысым мен температура жағдайында атқарылатын ұлғаю жұмысының шамасын (2.13) теңдеу арқылы есептеуге болады:

$$W = p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T = (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 298 = -1238,79 \text{ Дж} = -1,24 \text{ кДж}.$$

Енді жылу шамасын есептейік:

$$W = -\Delta H = 41546,4 \text{ Дж} = 41,55 \text{ кДж}.$$

14.20-есеп. 273 К температурада гальваникалық элементте төмендегі реакция жүреді:



Бұл элементтің ЭҚК $E = 1,015 \text{ В}$, ал ЭҚК-ң температуралық коэффициенті $(\partial E / \partial T) = -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. Реакцияның жылу эффектісін есептеңіз.

Шешуі. Реакцияның энтальпия өзгерісін (жылу эффектісін) төмендегі теңдеу арқылы есептей аламыз:

$$\Delta H = n \cdot F \cdot \left(T \cdot \frac{\partial E}{\partial T} - E \right) = 2 \cdot 96485 \cdot [273 \cdot (-0,000402) - 1,015]$$

$$= -217042,2 \text{ Дж} = -217,04 \text{ кДж.}$$

Электролиз

Электролиз деп гальваникалық элементтегі электролит ерітіндісі арқылы электр тоғын өткізгенде байқалатын электрохимиялық процестерді айтады. Бұл кезде электродтарда тотығу-тотықсыздану реакциялары жүреді. Электролиз Фарадей заңдарына бағынады.

Фарадей заңдары

1-заңы. Электр тоғының әсерінен өзгеріске ұшырайтын зат массасы (m) электр тоғының мөлшеріне (q) тура пропорционал:

$$m = k_z q. \quad (14.49)$$

Мұндағы k_z – тұрақты шама, электрохимиялық эквивалент – электр тоғының бірлік мөлшері өткендегі заттың әрекеттескен массасы, г/Кл; г/А·сағат.

2-заңы. Әртүрлі электролит ерітінділері арқылы электр тоғының бірдей мөлшерін өткізгенде электродтық үдеріске қатысқан заттар массаларының өзара қатынасы олардың эквиваленттік массаларының ($\mathcal{E}$) қатынасына тең болады:

$$m_1 : m_2 : m_3 = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \mathcal{E}_3. \quad (14.50)$$

Яғни кез-келген заттың 1 г-эквивалент мөлшері электрохимиялық өзгеріске ұшырауы үшін электр тоғының бірдей мөлшері (F) қажет. Бұл санды *Фарадей саны* деп атайды: $F = 96485 \text{ Кл/г-экв.}$

Сонда Фарадей заңдарының біріктірілген теңдеуі былай жазылады:

$$m = \mathcal{E} \cdot q / F = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / F. \quad (14.51)$$

Мұндағы I – ток күші, А; t – уақыт, с.

Әдетте электролиз барысында көбінесе бұл заңнан ауытқу байқалады. Электролиз барысында заттың шын мәнінде түзілген массасы ($m_{\text{пр}}$) теориялық массадан ($m_{\text{теор}}$) аз болып келеді. Оның себебі – қосымша процестердің (электр энергиясының жылуға айналуы, электролизге басқа заттардың қатысуы, материалдың кедергісі және т.б.) жүруі нәтижесінде ток мөлшерінің ысырап болуында. Сондықтан электролиздің тиімділігін анықтау маңызды. Электрохимиялық процестің тиімділігі оның *электр тогы бойынша шығымы* (Z) арқылы анықталады:

$$Z = m_{\text{пр}} \cdot 100\% / m_{\text{теор}}. \quad (14.52)$$

Электролизді арнайы ыдыста (электролизерде) жүргізеді. Электролизерді инертті материалдан жасайды. Электролизерге электролит ерітіндісін немесе балқымасын құяды да, оған екі электрод орналастырады. Сонан соң электродтың біреуін ток көзінің оң полюсіне, екіншісін теріс полюсіне жалғап, жүйе арқылы электр тогын өткізеді. Сонда электродтарда тотығу-тотықсыздану процестері, катодта (теріс зарядталған электродта) тотықсыздану, ал анодта (оң зарядталған электродта) тотығу процестері жүреді.

Электролиз барысында *катодта стандарттық электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді, ал анодта, керісінше, стандарттық электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді.*

Электролиттің катод маңайындағы (Δc_k) және анод маңайындағы (Δc_a) концентрациясының өзгерісін біле отырып ионның тасымалдау санын есептеуге болады:

$$t_+ = \frac{\Delta c_k}{\Delta c}; \quad t_- = \frac{\Delta c_a}{\Delta c}. \quad (14.53)$$

Мұндағы Δc – электролит концентрациясының жалпы азаюы; t_+ пен t_- – сәйкесінше, катион мен анионның тасымалдау саны.

Электролиттер ерітінділері мен балқымаларының электролизі

Инертті анодты пайдаланып электролиттер балқымаларын электролиздеу.

1. KCl балқымасын электролиздеу

KCl – күшті электролит, балқымасында толығымен иондарға диссоциацияланады: $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$. Олай болса, калий катиондары теріс зарядталған электродқа (катодқа) тартылып, соның маңайына шоғырланады, ал хлорид аниондары, керісінше, оң зарядталған электродқа (анодқа) тартылып, соның маңайына шоғырланады.

Электролиз нәтижесінде катодта калий катиондары тотықсызданып, металл калий, ал анодта хлорид аниондары тотығып хлор газы түзіледі:

(–) Катодта: $K^+ + e^- = K$

(+) Анодта: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$.

Электролиз барысында катодта қосып алған электрондар саны анодта берген электрондар санына тең болуы тиіс!

Процестің иондық теңдеуі: $2K^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 2K + Cl_2$.

молекулылық теңдеуі: $2KCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2K + Cl_2$.

Демек, KCl балқымасын электролиздегенде металл калий және хлор газы түзіледі.

2. Na_2SO_4 балқымасын электролиздеу

Na_2SO_4 - күшті электролит, балқымасында толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Олай болса, натрий катиондары катодқа тартылып, соның маңайына шоғырланады, ал сульфат аниондары, керісінше, анодқа тартылып, соның маңайына шоғырланады.

Электролиз нәтижесінде катодта натрий катиондары тотықсызданып, металл натрий, ал анодта сульфат аниондары тотығып оттек газы және күкірттің үш оксиді түзіледі:

(-) Катодта: $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$

(+) Анодта: $2\text{SO}_4^{2-} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{SO}_3$.

Процестің иондық теңдеуі: $4\text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{SO}_3$.

молекулалық теңдеуі: $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{SO}_3$.

Демек, Na_2SO_4 балқымасын электролиздегенде металл натрий, оттегі және күкірттің үш оксиді түзіледі.

3. KOH балқымасын электролиздеу

KOH – күшті электролит, балқымасында толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$. Олай болса, калий катиондары катодқа тартылып, соның маңайына шоғырланады, ал гидроксид аниондары, керісінше, анодқа тартылып, соның маңайына шоғырланады.

Электролиз нәтижесінде катодта калий катиондары тотықсызданып, металл калий, ал анодта гидроксид аниондары тотығып оттек газы және су түзіледі:

(-) Катодта: $\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$

(+) Анодта: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Процестің иондық теңдеуі: $4\text{K}^+ + 4\text{OH}^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{K} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

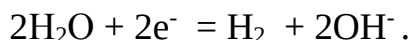
молекулылық теңдеуі: $4\text{KOH} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{K} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Демек, KOH балқымасын электролиздегенде металл калий, оттегі және су түзіледі.

Инертті анодты пайдаланып электролиттердің судағы ерітінділерін электролиздеу

Электролиттердің судағы ерітінділерін электролиздегенде катодта металдар катиондары және су молекуласы тотықсыздануы мүмкін. Бұл кезде электродтық потенциалдарының мәніне қарай үш жағдай орын алуы мүмкін:

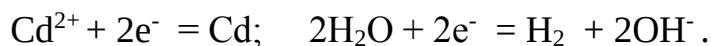
1) Егерде потенциаланықтағыш-ионның $\varphi^0 < -1,18$ В болса, (мысалы, K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) ол кезде катодта су тотықсызданады:



2) Егерде потенциаланықтағыш-ионның $\varphi^0 > 0$ В болса, (мысалы, Cu^{2+} , Ag^+), ол кезде катодта металл катионы тотықсызданады. Мысалы,

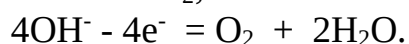


3) Егерде потенциал-анықтағыш ионның потенциалы $-1,18 В < \varphi^0 < 0$ болса, ол кезде катодта екі процесс – металл ионының және судың тотықсыздануы – параллель жүруі мүмкін. Мысалы,

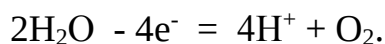


Анодта оттегісіз қышқылдардың аниондары (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) және OH^- иондары тотығуы мүмкін.

Мысалы: $2I^- - 2e^- = I_2$;



Егерде ерітіндіде F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} аниондары және басқа да иондар болса, ол кезде анодта су тотығады:



Мысалдар.

1) *$CuCl_2$ -ң судағы ерітіндісінің электролизі.*

Мыс хлориді - күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$.

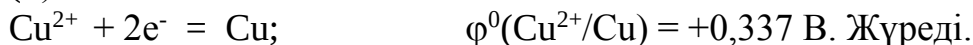
Су - әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



Демек, электролиз барысында Cu^{2+} және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал Cl^- және OH^- аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін:

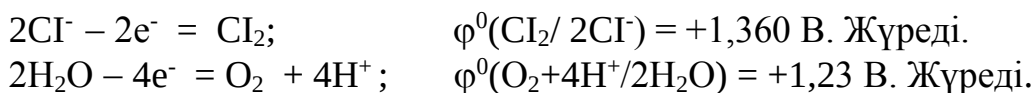
(-) Катодта:



Бұдан бұрын айтылғандай, катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, мыстың потенциалы судікіне қарағанда жоғары болғандықтан, катодта мыс катиондары тотықсызданып металл мыс түзіледі.

Анодта мынадай тотығу процестері жүруі мүмкін:

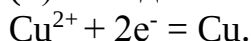
(+) Анодта (инертті):



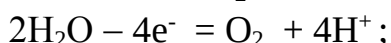
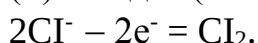
Бұдан бұрын айтылғандай, анодта электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Қарастырып отырған жағдайда, хлор мен судың потенциалдары бір-біріне өте жуық, сондықтан катодта бірізгілікте оттегі және хлор газдары түзіледі.

Демек, электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (инертті):



Демек, CuCl_2 -н судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта металл мыс, ал анодта хлор және оттегі газдары түзіледі. Сондықтан бұл жағдайда электролиздің молекулалық теңдеуін жазу қиын.

Қазақстан Республикасында «Қазақмыс» корпорациясы мыс тұзының судағы ерітіндісін электролиздеу арқылы тазалығы 99,95 % мыс (катодтық мыс) өндіреді!

2) NiSO_4 -н судағы ерітіндісінің электролизі.

Никель сульфаты – күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

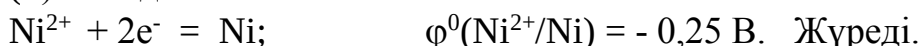
Су - әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



Демек, электролиз барысында Ni^{2+} және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал SO_4^{2-} және OH^- аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін:

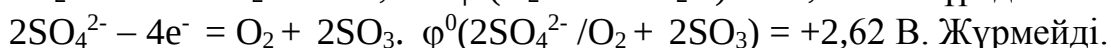
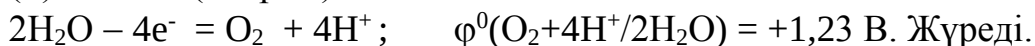
(–) Катодта:



Бұдан бұрын айтылғандай, катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Қарастырып отырған жағдайда, никель мен судың потенциалдары бір-біне өте жуық. Сондықтан катодта никель катиондары да және су да бірізгілікте тотықсызданады деп айтуға болады.

Анодта мынадай тотығу процестері жүруі мүмкін:

(+) Анодта (инертті):



Бұдан бұрын айтылғандай, анодта электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, судың

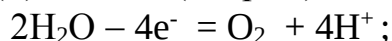
потенциалы сульфат-ионының потенциалына қарағанда төмен болғандықтан, катодта су тотығып, нәтижесінде оттегі газы түзіледі.

Демек, электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық және молекулалық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (инертті):



Реакцияның жалпы теңдеуін жазу мүмкін емес, өйткені катодта қанша никель және сутек газы түзілетіндігін дәл айту қиын!

3) KNO_3 -ң судағы ерітіндісінің электролизі.

Калий нитраты – күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{KNO}_3 = \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$.

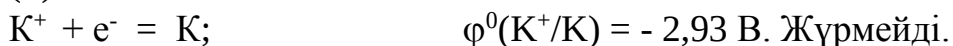
Су - әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



Демек, электролиз барысында K^+ және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал NO_3^- және OH^- аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін:

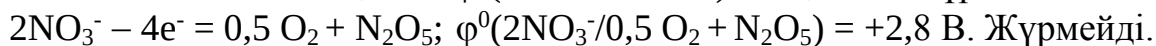
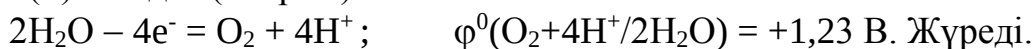
(–) Катодта:



Катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, судың потенциалы калийдікіне қарағанда жоғары болғандықтан, катодта су тотықсызданып сутек газы және гидроксид аниондары түзіледі.

Анодта мынадай тотығу процестері жүруі мүмкін:

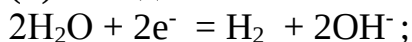
(+) Анодта (инертті):



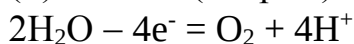
Анодта электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Қарастырып отырған жағдайда, судың потенциалы нитрат-ионыкіне қарағанда төмен болғандықтан, катодта су тотығып, нәтижесінде оттек газы және сутек катиондары түзіледі.

Демек, электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық және молекулалық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (инертті):



Иондық теңдеуі: $6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Молекулалық теңдеуі: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Демек, KNO_3 -ң судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта су тотықсызданып сутек газы түзіледі, ал анодта су тотығып, нәтижесінде оттек газы түзіледі. KNO_3 электролиз процесіне қатыспайды!

4) NaOH -ң судағы ерітіндісінің электролизі.

Натрий гидроксиді – күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

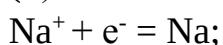
Су - әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



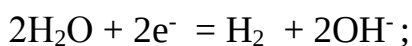
Демек, электролиз барысында Na^+ және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал OH^- аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін.

(–) Катодта:



$\varphi^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ В. Жүрмейді.}$

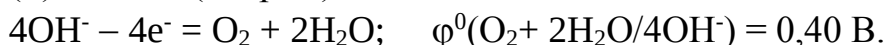


$\varphi^0(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2+2\text{OH}^-) = -0,83 \text{ В. Жүреді.}$

Катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, судың потенциалы натрийдікіне қарағанда жоғары болғандықтан, катодта су тотықсызданып сутек газы және гидроксид аниондары түзіледі.

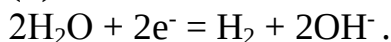
Анодта мынадай тотығу процесі жүреді.

(+) Анодта (инертті):

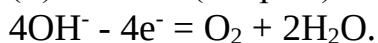


Енді электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық және молекулалық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (инертті):



Иондық теңдеуі: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Молекулалық теңдеуі: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2.$

Демек, NaOH -ң судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта су тотықсызданып сутек газы түзіледі, ал анодта су тотығып, нәтижесінде оттек газы түзіледі. NaOH электролиз процесіне қатыспайды!

Еритін анодпен электролит ерітіндісін электролиздеу

Кадмий электродын анод ретінде пайдаланып CdSO₄ ерітіндісін электролиздеу.

Кадмий сульфаты – күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{CdSO}_4 = \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

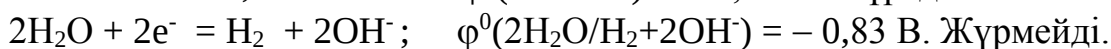
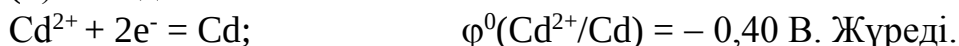
Су - әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



Демек, электролиз барысында Cd^{2+} және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал OH^- және SO_4^{2-} аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін.

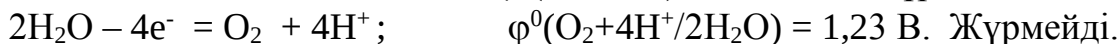
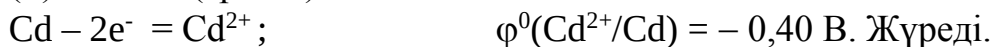
(–) Катодта:



Катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, кадмийдің потенциалы судікіне қарағанда үлкен болғандықтан, катодта кадмий катиондары тотықсызданып металл кадмий түзіледі.

Анодта мынадай тотығу процестері жүруі мүмкін.

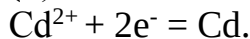
(+) Анодта (еритін):



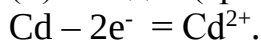
Анодта электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Қарастырып отырған жағдайда, кадмийдің потенциалы судікіне қарағанда төмен болғандықтан, катодта металл (кадмий электроды) тотығып, нәтижесінде кадмий катиондары ерітіндіге өтеді.

Енді электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық және молекулалық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (еритін):



Демек, CdSO_4 -н судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта кадмий катиондары тотықсызданып металл кадмий түзіледі, ал анодта металл кадмий (кадмий электроды) еріп, ерітіндіге кадмий катиондары өтеді. Су электролиз процесіне қатыспайды!

Өндірісте тазалығы төмен металды анод ретінде қолданып, оны электролиз әдісімен ерітіп, сонан соң катодта сол металдың тазалығы анағұрлым жоғары үлгісін синтездеу әдісін жиі қолданады.

Электролиздің өндірісте қолданылуы

Электролиз әдісін өндірісте мынадай мақсатқа қолданады:

1) H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , $HClO_4$, $KMnO_4$ және басқаларын өндіру үшін қолданады.

2) Таза металл өндіру үшін қолданады. Мысалы, таза Cu өндіру үшін техникалық (тазалығы төмен) мыстан анод жасайды да, оны $CuSO_4$ ерітіндісімен толтырылған электролизерға батырады. Катод ретінде таза мыс қолданады. Сонда катодта таза мыс түзіледі, ал анодта техникалық мыс ериді. Бұл әдісті *электрорафинирлеу арқылы тазалау* деп атайды. Ерітіндіде электрорафинирлеу арқылы Ni , Co және Cd , ал балқыманы электрорафинирлеу арқылы Al мен Mg үлгілерін тазалайды.

3) Электролиз көмегімен қатты дене бетіне қорғағыш немесе әшекейлік металдық қабат (хром, никель, цинк, кадмий, мыс және т.б.) отырғызу үшін қолданады. Электролизді қолданудың бұл саласын *гальваностегия* деп атайды.

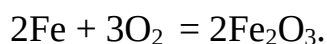
Металдар коррозиясы

Коррозия деп қоршаған ортамен әрекеттесуінің нәтижесінде металдардың бұзылуын (мүжілуін) айтады. Коррозияның түрлері: *жалпы (біріңғай)* және *жергілікті (локальдық)*.

Процестің жүру механизміне байланысты – *химиялық* және *электрохимиялық коррозия* деп бөлінеді.

Химиялық коррозия кезінде металл қоршаған ортадағы тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш компоненттермен тікелей әрекеттеседі. Тотықтырғыштарға мынадай заттар жатады: O_2 , H_2O буы, CO_2 , SO_2 , т.б.

Мысалы, темірдің оттег газымен әрекеттесуі:



Электрохимиялық коррозия металл электролиттер ерітінділерімен (*теңіз суы, дымқыл топырақ, атмосферадан су буы конденсациялануынан пайда болатын су*) жанасқанда жүреді. Электрохимиялық коррозия кезінде металда бірізгілікте *тотығу* және *тотықсыздану* процестері жүреді.

Металл ериді: $Me - ze^- = Me^{z+}$.

Ортаның компоненті (тотықтырғыш, Ox) тотықсызданады:

$Ox + ze^- = Red$.

Мысалдар.

Қышқыл ортада: $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$.

Нейтрал ортада: $2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$;

$2Cu + O_2 + 2H_2O = 2Cu(OH)_2$.

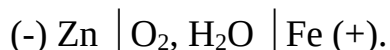
Металдарды коррозиядан қорғау

Металдарды және металдан жасалған қондырғылар мен бұйымдарды коррозиядан қорғаудың бірнеше әдістері белгілі. Соларды қарастырайық.

1) *Металдар беттерін басқа металдар қабаттарымен қаптау.*

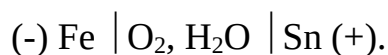
Бұл кезде металдар беттерін (айталық, темір бетін) *цинк, никель, хром, қорғасын, қалайы, мыс, кадмий және т.б.* металдар қабаттарымен қаптайды. Мұндай қорғау *электрохимиялық* немесе *механикалық* қорғау болуы мүмкін.

Темір бетін мырышпен (Zn) қаптағанда *электрохимиялық қорғау* да қамтамасыз етіледі, өйткені жүйеде гальваникалық элемент түзіледі:



Мырыш темірге қарағанда активті, сондықтан ол катодтың (теріс зарядталған электродтың), ал темір – анодтың ролін атқарады. Мырыш ериді. Темір электродында тотықсыздану процесі жүреді, темір өзгеріске ұшырамайды (бүлінбейді).

Ал темір бетін қалайымен (Sn) қаптағанда тек *механикалық қорғау* қамтамасыз етіледі. Бұл кезде гальваникалық элемент түзілетін болса, онда темір катодтың ролін атқарады да, өзгеріске ұшырайды:

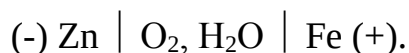


Өйткені темірдің активтігі қалайынікіне қарағанда жоғары. Сондықтан механикалық коррозиядан қорғайтын қалайы қабаты бүлінбеуі (мүжілмеу) керек. Бүлінген (тесілген) жағдайда гальваникалық элемент түзіліп, темірден жасалған бұйымның бүлінуі (коррозиялану) жеделдеуі мүмкін.

2) *Металл бетін металл емес зат қабатымен қаптау.* Қорғағыш қабат ретінде бояулар, полимерлер, лактар пайдаланылады. Бұлар тек *механикалық қорғағыштар*. Мұндай қорғағыш қабаттар металдың қоршаған ортамен (оттегімен, сумен) әрекеттесуін болдырмайды.

3) *Металдарды легирлеу.* Металдардың қасиеттерін жақсарту үшін олардың құрамына басқа заттар (*легирлеуші қоспалар*) қосады. Мысалы, *болаттың* коррозияға төзімділігін құрамына *хром, никель, молибден* қосу арқылы арттыруға болады. Ал *мыстың* төзімділігін арттыру үшін оған *бериллий, алюминий* қосады. *Алюминийдің* төзімдігін жақсарту үшін оның құрамына *молибден, хром* немесе *никель* қосады.

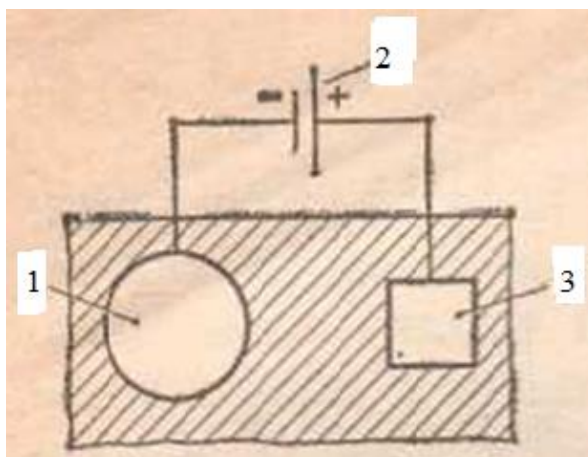
4) *Электрохимиялық қорғау әдістері.* Металл конструкцияларын теңіз және жерасты суларынан болатын коррозиядан қорғау үшін оларға *протекторлар* – активті металл жалғайды (*протекторлық қорғау*). Сонда гальваникалық элемент түзіледі. Мысалы, темір конструкциясына мырыш жалғағанда қорғағыш гальваникалық элемент түзіледі:



Мырыш темірге қарағанда активті, сондықтан ол катодтың (теріс зарядталған электродтың), ал темір – анодтың рөлін атқарады. Мырыш ериді. Темір электродында тотықсыздану процесі жүреді, темір өзгеріске ұшырамайды (бүлінбейді).

Электрохимиялық қорғау әдістеріне, сонымен бірге, *катодтық қорғау* әдісін де жатқызуға болады. *Катодтық қорғау* кезінде қорғалатын металл қондырғыны тұрақты ток көзінің *теріс полюсіне*, ал қосымша металды *оң полюсіне* жалғайды. Екі металл да бір қоршаған ортада (*теңіз суы, ылғал топырақ*) болады (14.12-сурет). Сонда қорғалатын металдық бұйымда тотықсыздану, ал қосымша металда тотығу процестері жүреді. Қорғалатын металдық бұйым өзгеріске ұшырамайды (бүлінбейді).

5) *Химиялық қорғау әдістері*. Коррозиялық агрессивті ортаға немесе металға оның коррозиялануын тежейтін заттар (*ингибиторлар*) қосады. Ингибиторлар тотығу-тотықсыздану реакциясының жылдамдығын төмендетеді. Кейбір ингибиторлар ортадан *оттегінің бөлініп шығуын* қамтамасыз етеді. Ингибиторлар *органикалық және бейорганикалық заттар, әртүрлі заттардан тұратын қоспалар* болуы мүмкін.



14.12-сурет. Металдық бұйымды катодтық қорғаудың сызба-нұсқасы:

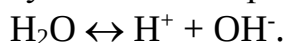
1 – қорғалатын металдық бұйым; 2 – ток көзі; 3 – қосымша металл

Есептер.

14.21-есеп. CuSO_4 -н судағы ерітіндісін электролиздегенде катод пен инертті анодта жүретін электрохимиялық процестердің электрондық, иондық және молекулалық теңдеулерін жазып, электродтарда қандай заттар бөлінетінін анықтаңыз. Ерітінді арқылы 20 мин бойы 2 А ток өткізгенде катодта қанша (г) зат бөлінеді?

Шешуі. Мыс сульфаты – күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

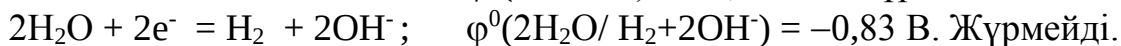
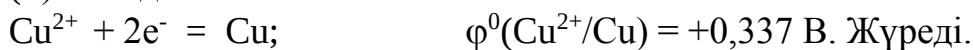
Cu - әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



Демек, электролиз барысында Cu^{2+} және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал SO_4^{2-} және OH^- аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін:

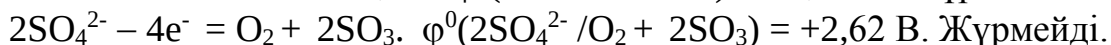
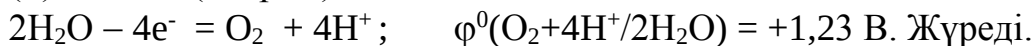
(–) Катодта:



Катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, мыстың потенциалы судікіне қарағанда жоғары болғандықтан, катодта мыс катиондары тотықсызданып металл мыс түзіледі.

Анодта мынадай тотығу процестері жүруі мүмкін:

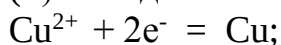
(+) Анодта (инертті):



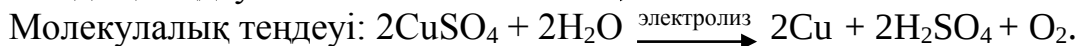
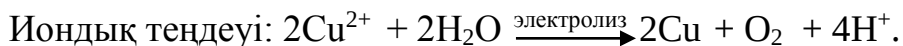
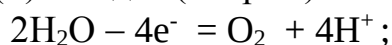
Анодта электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, судың потенциалы сульфат-ионының потенциалына қарағанда төмен болғандықтан, катодта су тотығып, нәтижесінде оттегі газы бөлінеді.

Демек, электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық және молекулалық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (инертті):



Демек, CuSO_4 -н судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта металл мыс, ал анодта оттегі газы және күкірт қышқылы түзіледі.

Фарадей заңына (14.51 теңдеуге) сәйкес, электролиз барысында түзілген заттың массасы ерітінді арқылы өткізілген тоқ мөлшеріне тура пропорционал:

$$m = \mathcal{E} \cdot q / F = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / F.$$

Мұндағы I – тоқ күші, А; t – уақыт, с; $\mathcal{E}$ – электрохимиялық өзгеріске ұшыраған заттың эквиваленттік массасы, г/экв; F – Фарадей тұрақтысы, 96485 Кл/г-экв.

Мыстың эквиваленттік массасын есептейік:

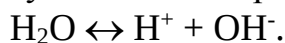
$$\mathcal{E}_{\text{Cu}} = A_{\text{Cu}} / 2 = 63,5 / 2 = 31,75 \text{ г/ экв.}$$

$$\text{Олай болса, } m_{\text{Cu}} = 31,75 \cdot 2 \cdot 20 \cdot 60 / 96485 = 0,789 \text{ г.}$$

14.22-есеп. AgNO_3 -тің судағы ерітіндісін күміс электродтарымен электролиздегенде анод кеңістігіндегі тұз массасының артуы 0,0625 г-ға тең болды. Катод кеңістігінде тұздың массасы қанша граммға азайды?

Шешуі. Күміс нитраты – күшті электролит, судағы ерітіндісінде толығымен иондарға диссоциацияланады: $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$.

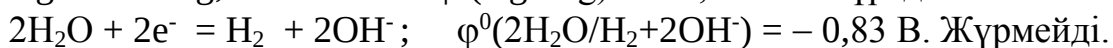
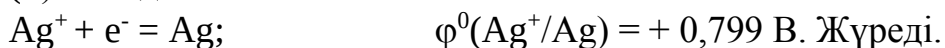
Cu – әлсіз электролит, иондарға жартылай диссоциацияланады:



Демек, электролиз барысында Ag^+ және H^+ катиондары катодтың маңайына шоғырланады, ал OH^- және NO_3^- аниондары анодтың маңайына шоғырланады.

Катодта мынадай тотықсыздану процестері жүруі мүмкін.

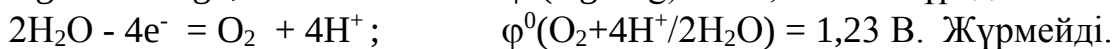
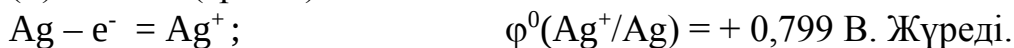
(–) Катодта:



Катодта электродтық потенциалы неғұрлым жоғары (оң) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Олай болса, күмістің потенциалы судікіне қарағанда үлкен болғандықтан, катодта күміс катиондары тотықсызданып металл күміс түзіледі.

Анодта мынадай тотығу процестері жүруі мүмкін.

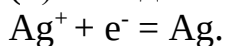
(+) Анодта (еритін):



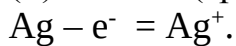
Анодта электродтық потенциалы неғұрлым төмен (теріс) процесс бірінші кезекте (басым) жүреді. Қарастырып отырған жағдайда, күмістің потенциалы судікіне қарағанда аз болғандықтан, катодта металл (күміс электроды) тотығып, нәтижесінде күміс катиондары ерітіндіге өтеді.

Енді электролиз барысында электродтарда жүретін процестерді жазып, реакцияның иондық және молекулалық теңдеулерін өрнектейік:

(–) Катодта:



(+) Анодта (еритін):



Процестің иондық теңдеуі: $\text{Ag}^+ + \text{Ag} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Ag} + \text{Ag}^+.$

Демек, AgNO_3 -ң судағы ерітіндісін электролиздегенде катодта күміс катиондары тотықсызданып металл күміс түзіледі, ал анодта металл күміс (күміс электроды) еріп, ерітіндіге күміс катиондары өтеді. Нәтижесінде, катодтың маңайында тұздың концентрациясы азаяды, ал анодтың маңайында, керісінше, тұздың концентрациясы көбейеді. Cu электролиз процесіне қатыспайды!

Күмістің эквиваленттік массасын есептейік:

$$\mathcal{E}_{\text{Ag}} = A_{\text{Ag}} / 1 = 107,9 / 1 = 107,9 \text{ г/ экв.}$$

Күміс нитратының эквиваленттік массасы:

$$\mathcal{E}_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} / 1 \cdot 1 = 169,9 / 1 = 169,9 \text{ г/ экв.}$$

Анод кеңістігіндегі AgNO_3 массасының өсуін біле отырып, анодтың еруі нәтижесінде түзілген Ag^+ массасын есептей аламыз:

$$\begin{array}{lcl} 169,9 \text{ г } \text{AgNO}_3 & \text{-----} & 107,9 \text{ г } \text{Ag}^+ \\ 0,0625 \text{ г } \text{AgNO}_3 & \text{-----} & x \text{ г } \text{Ag}^+. \end{array} \quad x = \Delta c_a = 0,0397 \text{ г } \text{Ag}^+.$$

Олай болса, (14.53) теңдеуді қолдана отырып анионның тасымалдау санын есептеуге болады:

$$t_- = \frac{\Delta c_a}{\Delta c} = \frac{0,0397}{0,0625} = 0,635. \quad \text{Онда } t_+ = 1 - t_- = 1 - 0,635 = 0,365.$$

Катионның тасымалдау санын біле отырып (14.53) теңдеу арқылы катод маңайындағы тұздың массасының азаюын (Δc_k) есептей аламыз:

$$\Delta c_k = t_+ \cdot \Delta c = 0,365 \cdot 0,0625 = 0,0228 \text{ г.}$$

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

1. *Эткинс П., Дж. де Паула.* Физикалық химия. 1-бөлім. Тепе-теңдік термодинамика: Оқулық. (Ағылшын тілінен қазақ тіліне аударғандар: *Г. Х. Шәбікова, А. С. Түсіпбекова.* – Алматы, 2012. – 593 б.
2. *Оспанов Х. Қ., Қамысбаев Д. Х., Абланова Е. Х., Шәбікова Г. Х.* Физикалық химия. Оқулық. – Алматы, 2014. – 544 б.
3. *Қамысбаев Д.Х.* Физикалық химияның негізгі ұғымдары. Оқу құралы. – Алматы, 2015.
4. *Хұсайын С. Х.* Физикалық химия. Оқулық. – Алматы: ҚазҰТУ, 2014. – 402 б.
5. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. Учебник для вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. 6-е изд. – М: Высш. школа, 2006. – 527 с. – ISBN 5-06-003627-8.
6. *Кудряшов И.В., Каретников Г.С.* Сборник примеров и задач по физической химии [Электронный ресурс]: учеб. пособие /И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. - 6-е изд. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.: ил. – ISBN 5-06-000660-3.
7. *Горшков В. И., Кузнецов И. А.* Основы физической химии. Учебник для вузов / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2014. – 407 с. – ISBN 978-5-9963-0546-9.
8. *Акулова Ю. П., Изотова С. Г., Проскурина О. В., Черепкова И. А.* Физическая химия. Теория и задачи. 3-изд., стер. Изд. "Лань", 2021. – 228 с. – ISBN 978-5-8114-6952-9.
9. *Бажин Н.М., Пармон И.Н.* Начала физической химии. Учебное пособие. Москва: ИНФРА-М, 2015. – 332 с.
10. *Кудряшова Н. С., Бондарева Л. Г.* Физическая химия: Учебник для бакалавров. – М.: Юрайт, 2012. – 340 с. – ISBN 978-5-9916-1293-7.
11. Основы физической химии. Теория и задачи. Учебное пособие для вузов / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с. – ISBN 5-472-00834-4.
12. *Ignacio Tinoco, Jr., Kenneth Sauer, James C. Wang, Joseph D. Puglisi.* Physical Chemistry. Principles and Applications in Biological Sciences. Fourth Edition. Person Prentice Hall. 2002 by Prentice-Hall, Inc. 740 p.
13. *Atkins Peter.* Physical chemistry /Atkins Peter, Paula Julio. - 8th ed. – N.Y.: W. H. Freeman and Company, 2006. – 1053 p. – ISBN 0-7167-8759-8.
14. *Бокиштейн Б. С.* Краткий курс физической химии: Учеб. пособие для вузов / Б. С. Бокиштейн, М. И. Менделев. – 2-е изд., испр. – М.: ЧеРо: МИСИС, 2002. - 232 с. – ISBN 5-88711-059-7.
15. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. Учебное пособие для ВУЗОВ. Под ред. С. Ф. Белевского. – М.: Высш. школа, 1979. – 119 с.
16. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. 10-е изд., испр. и доп. СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с. – ISBN 5-81940-071-2.

Қосымша

1-кесте

Кейбір заттардың термодинамикалық параметрлері

Жылусыйымдылықтың [Дж/(моль·К)] температураға байланысты өзгеріс теңдеуі: бейорганикалық заттар үшін $C_p^0 = a + b \cdot T + c' / T$;
 органикалық заттар үшін $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$.

Зат	$\Delta H_{\text{түз, 298}}^0$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{\text{түз, 298}}^0$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_{p, 298}^0$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_p^0 = f(T)$ теңдеуінің коэффициенттері			
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
Бейорганикалық заттар								
Ag	0	0	42,7	25,5	23,97	5,28	- 0,25	—
AgCl	-127	-109,7	96,1	50,8	62,3	4,18	-1,30	—
Al	0	0	28,3	24,4	20,7	12,38	-	—
Al ₂ O ₃	-1669,8	-2213,2	0,99	79,0	92,4	37,5	-21,86	—
Al ₂ (SO ₄) ₃	-3435,0	-3728,7	239,3	259,4	366,6	61,9	-113,4	—
Au	0	0	47,4	25,2	23,7	5,2	—	—
C(алмаз)	1,896	2,866	2,439	6,07	9,1	13,2	-6,19	—
C(графит)	0	0	5,694	8,7	17,2	4,3	-8,79	—
CO (г)	-110,5	-137,3	197,9	29,1	27,6	5,0	-	—
CO ₂ (г)	-393,5	-394,4	213,7	37,1	44,1	9,0	-8,54	—
CaCO ₃	-1206,9	-1128,8	92,8	81,8	104,5	21,9	-25,9	—
CaO	-635,6	-604,2	39,8	48,5	48,8	4,5	-6,5	—
CuO	-155,2	-127,2	43,5	44,4	36,8	20,1	—	—
Cu ₂ O	-166,7	146,4	100,8	69,8	62,3	23,8	—	—
CuSO ₄	-769,9	-662,0	113,4	103,3	107,5	18,0	-19,0	—
Fe	0	0	27,2	25,2	17,3	26,7	-	—
Fe ₂ O ₃	-822,1	-741,0	90,0	104,6	98,7	72,1	-12,89	—
Fe ₃ O ₄	-1117,1	-1014,2	146,4	143,4	167,0	78,9	-41,88	—
H ₂ (г)	0	0	130,6	28,8	29,1	-0,84	—	—
HNO ₃ (с)	-173,2	-79,9	155,6	109,9	105,7	—	—	—
HNO ₃ (г)	-133,8	-73,6	266,2	58,5	58,6	—	—	—
H ₂ O (г)	-241,81	-228,61	188,7	33,6	30,1	11,3	0,33	—
H ₂ O (с)	-285,83	-237,23	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	—
H ₂ O ₂ (с)	-187,6	-118,1	102,3	82,3	53,60	117,2	-	—
H ₂ O ₂ (г)	-135,88	-105,74	234,41	42,39	52,30	11,88	-11,88	—
H ₂ S (г)	-20,60	-33,50	205,70	33,44	29,37	15,40	-	—
H ₂ SO ₄ (г)	-813,99	-690,14	156,9	138,91	156,90	28,30	-23,46	—
KMnO ₄	-828,89	729,14	171,54	117,57	117,57	—	—	—
MnO ₂	-521,9	-466,1	53,2	54,01	69,5	10,2	-16,20	—
NH ₃ (г)	-46,2	-16,6	192,5	35,7	25,8	25,5	-1,67	—
NO (г)	89,9	90,4	210,2	29,9	25,6	3,8	-0,59	—

NO ₂ (г)	33,9	51,8	240,5	37,9	42,9	8,5	-6,73	–
N ₂ O ₄ (г)	9,7	98,3	304,3	79,0	83,9	39,7	14,90	–
O ₂ (г)	0	0	205,0	29,4	31,5	3,3	-3,77	–
O ₃ (г)	142,3	163,4	237,6	38,1	47,02	8,04	-9,04	–
Pb	0	0	64,9	26,8	23,9	8,71	–	–
PbO	-217,9	-188,5	69,4	48,8	44,4	16,7	–	–
PbS	-94,3	-92,7	91,2	49,5	44,5	16,8	–	–
PbSO ₄	-918,4	-811,2	146,4	104,2	45,9	129,7	17,57	–
SO ₂ (г)	-296,9	-300,4	248,5	39,8	47,7	7,2	-8,54	–
SO ₃ (г)	-395,85	-371,17	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	–
Sn (ақ)	0	0	51,5	26,4	21,1	20,1	–	–
Sn (сұр)	2,5	4,6	44,8	25,7	–	–	–	–
Органикалық заттар								
CH ₄ (г)	-74,8	-50,8	186,27	35,71	14,32	74,66	–	-17,43
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,21	200,82	43,93	20,44	66,65	–	-26,48
C ₂ H ₄ (г)	52,30	68,14	219,45	43,56	11,32	122,0	–	-37,90
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	-32,93	229,49	52,64	5,75	175,1	–	-57,85
C ₃ H ₆ (г)	20,41	62,70	266,94	63,89	12,44	188,4	–	-47,60
C ₃ H ₈ (г)	-103,85	-23,53	269,91	73,51	1,72	270,8	–	-94,48
C ₄ H ₁₀ (г)	-126,15	-17,19	310,12	97,45	18,23	303,6	–	-92,65
C ₅ H ₁₂ (с)	-173,33	-9,66	262,85	172,90	172,9	–	–	-
C ₅ H ₁₂ (г)	-146,44	-8,44	348,95	120,21	6,90	425,9	–	-154,4
C ₆ H ₆ (с)	49,03	124,38	173,26	135,14	59,50	255,0	–	-
C ₆ H ₁₄ (с)	-198,82	-4,41	296,02	194,93	194,93	–	–	-
C ₆ H ₁₄ (г)	-167,19	-0,32	388,40	143,09	8,66	505,9	–	-184,4
CH ₃ OH (с)	-238,57	-166,27	126,78	81,60	81,60	–	–	-
CH ₃ COOH (с)	-484,09	-389,36	159,83	123,43	123,43	–	–	-
CH ₃ COOH (г)	-434,84	-376,68	282,50	66,50	14,82	196,7	–	-77,70
C ₂ H ₅ OH (с)	-276,98	-174,15	160,67	111,96	111,96	–	–	-
C ₂ H ₅ OH (г)	-234,80	-167,96	281,38	65,75	10,99	204,7	–	-74,20
C ₃ H ₆ O (с), ацетон	-248,11	-155,42	200,41	125,00	125,00	–	–	-
C ₃ H ₆ O (г), ацетон	-217,57	-153,05	294,93	74,90	22,47	201,8	–	-63,50
C ₄ H ₁₀ (с), диэтил эфирі	-279,49	-123,05	253,13	173,30	173,30	–	–	–
C ₄ H ₁₀ (г), диэтил эфирі	-252,21	-122,39	342,67	112,51	21,09	341,7	–	-117,9
C ₆ H ₆ O (кр), фенол	-164,85	-50,21	144,01	134,70	134,70	–	–	–

C ₇ H ₆ O ₂ (кр), бензой қышқылы	-385,14	-245,57	167,57	145,18	145,18	—	—	—
CH ₃ Br (г)	-37,66	-28,18	245,81	42,43	18,53	89,40	—	-27,28
CH ₃ Cl (г)	-86,31	-62,90	234,47	40,75	15,57	92,74	—	-28,31
CH ₃ I (с)	-13,76	15,10	162,76	127,2	127,2	-	—	-
CH ₃ F (г)	-246,90	-223,04	222,80	37,48	11,87	94,58	—	-29,30
C ₂ H ₅ Cl (г)	-111,72	-60,04	275,85	62,72	11,63	193,0	—	-72,92
C ₆ H ₅ Cl (с)	10,79	89,17	209,20	145,60	145,60	—	—	-
C ₆ H ₅ Cl(г)	51,84	99,15	313,46	98,03	-3,09	388,9	—	-166,3
C ₆ H ₇ N(с), анилин	31,09	149,08	191,29	190,79	190,79	—	—	-
C ₆ H ₇ N(г), анилин	86,86	166,67	31,9,20	108,40	-6,00	439,4	—	-185,3
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр), сахароза	-2222,12	-1544,70	360,24	425,00	425,00	—	—	—

2-кесте

Еріткіштердің эбулиоскопиялық (Е) және криоскопиялық (К) тұрақтылары

Еріткіш	Е	К
Анилин	3,22	5,87
Ацетон	1,50	2,40
Бензол	2,56	5,10
Диэтил эфирі	2,02	1,79
Камфора	6,09	40,00
Су	0,52	1,86
Төртхлорлы көміртек	5,30	2,98
Хлороформ	4,90	3,90
Этанол	1,16	1,99

3-кесте

Әлсіз электролиттердің диссоциациялану константалары

Әлсіз электролит	К _{дис.}	Әлсіз электролит	К _{дис.}
H ₃ BO ₃	(K ₁) 5,83·10 ⁻¹⁰	CH ₂ =CH-COOH	5,56·10 ⁻⁵
	(K ₂) 1,8·10 ⁻¹³	CH ₃ COOH	1,75·10 ⁻⁵
	(K ₃) 1,6·10 ⁻¹⁴	Cl-CH ₂ -COOH	1,36·10 ⁻³
H ₂ CO ₃	(K ₁) 4,45·10 ⁻⁷	CH ₃ NH ₂	4,24·10 ⁻⁴
	(K ₂) 4,69·10 ⁻¹¹	C ₂ H ₅ NH ₂	3,18·10 ⁻⁴

H ₃ PO ₄	(K ₁) 7,11·10 ⁻³	C ₃ H ₇ NH ₂	5,62·10 ⁻⁴
	(K ₂) 6,34·10 ⁻⁸	C ₆ H ₅ OH	1,01·10 ⁻¹⁰
	(K ₃) 1,26·10 ⁻¹²	C ₆ H ₅ -COOH	6,3·10 ⁻⁵
H ₂ S	(K ₁) 1,1·10 ⁻⁷	HO-C ₂ H ₄ -NH ₂	3,0·10 ⁻⁵
	(K ₂) 3,63·10 ⁻¹²	NH ₄ OH	1,77·10 ⁻⁵
HNO ₂	4,0·10 ⁻⁴	HF	6,6·10 ⁻⁴
HCN	7,9·10 ⁻¹⁰	HCNS	1,0·10 ⁻⁴
AgOH	1,1·10 ⁻⁴	HCOOH	1,8·10 ⁻⁴
Pb(OH) ₂	(K ₁) 9,6·10 ⁻⁴	Zn(OH) ₂	(K ₁) 4,4·10 ⁻⁵
	(K ₂) 3,0·10 ⁻⁸		(K ₂) 1,5·10 ⁻⁹
Co(OH) ₂	(K ₂) 4,0·10 ⁻⁵	Fe(OH) ₂	(K ₂) 1,3·10 ⁻⁴

4-кесте

298 К температурадағы судағы ерітінділердегі стандарттық электродтық потенциалдар

Электрод	Электродтық реакция	φ ⁰ , В	Электрод	Электродтық реакция	φ ⁰ , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,04	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,24
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e = Rb	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,92	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,90	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,036
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,87	H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e = 0,5 H ₂	0,000
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,71	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,38	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,52
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,66	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg	+0,798
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,18	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,76	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,74	Br ⁻ /Br ₂ , Pt	Br ₂ + 2e = 2Br ⁻	+1,066
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,44	Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻	+1,359
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,40	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,50
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,27	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1,69

МАЗМҰНЫ

Алғы сөз	3
Кіріспе	4
1. Газдар	5
Идеал газдар.....	5
Реал газдар.....	6
Фугитивтік.....	11
Есептер.....	11
2. Химиялық термодинамика	20
Химиялық термодинамика және оның негізгі түсініктері.....	20
Термодинамикалық жүйелер және олардың түрлері.....	20
Жұмыс	22
Жылу.....	22
Ішкі энергия.....	22
Энтальпия.....	23
Термодинамиканың нөлінші заңы	23
Термодинамиканың бірінші заңы.....	24
Есептер.....	26
3. Гесс заңы. Химиялық реакциялардың жылу эффектілерін есептеу....	32
Жылусыйымдылық.....	32
Гесс заңы.....	33
Есептер.....	35
4. Реакцияның жылу эффектісіне температураның әсері (Кирхгоф заңы).....	38
Есептер.....	40
5. Термодинамиканың екінші заңы.....	44
Термодинамиканың екінші заңының алғышарттары	44
Термодинамиканың екінші заңы	44
Химиялық реакциялар барысында жүйенің энтропиясының өзгерісі ...	46
Есептер.....	47
Карно циклі.....	52
Есептер.....	55
6. Термодинамиканың үшінші заңы.....	58
Есептер.....	59
7. Изоляцияланбаған жүйелердегі процестер.....	65
Процестердің өздігінен жүруінің және тепе-теңдік күйдің шарттары.....	66
Сипаттамалық функциялар және максимал жұмыс.....	67
Сипаттамалық функциялардың температураға тәуелдігі.....	69
8. Ерітінділер. Ерітінділердің коллигативтік қасиеттері.....	71
Ерітінді үстіндегі қаныққан бу қысымы	72
Ерітінділердің қайнау температурасының артуы және қату температурасының төмендеуі.....	73

Осмос құбылысы және осмос қысымы.....	76
Активтік.....	77
Есептер.....	78
9. Біркомпонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік	89
Гиббстің фазалар ережесі.....	89
Біркомпонентті жүйелердегі фазалық өзгерістердің (түрленулердің) жылу эффектілері.....	91
Есептер.....	94
10. Химиялық тепе-теңдік.....	107
Тепе-теңдік константасы	108
Химиялық реакцияның изотерма теңдеулері.....	111
Химиялық реакциялардың изобара және изохора теңдеулері.....	113
Есептер.....	115
11. Екікомпонентті жүйелердегі қатты дене – сұйық тепе-теңдігі.....	131
Қатты ерітінділер.....	131
Сұйық және қатты күйінде өзара шексіз еритін екі компонентті жүйелер.....	132
Сұйық күйінде өзара шексіз еритін, ал қатты күйінде ерімейтін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы.....	135
Тұрақты химиялық қосылыс түзетін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы.....	138
Тұрақсыз химиялық қосылыс түзетін екікомпонентті жүйелердің балқу диаграммасы	139
Қатты күйінде өзара шекті еритін екікомпонентті жүйелердің диаграммалары.....	142
Өзара шекті еритін екі сұйықтың күй диаграммалары.....	148
Есептер.....	151
12. Үшкомпонентті жүйелер.....	164
Үшкомпонентті жүйелердің үшбұрыштық құрам диаграммасы	164
Үшкомпонентті жүйелердегі кристалдар – сұйық тепе-теңдігі	166
Өзара мүлдем араласпайтын сұйықтар қоспалары.....	172
Экстракция.....	174
Есептер.....	175
13. Химиялық кинетика және катализ	180
Химиялық реакциялардың жіктелуі (классификациясы).....	183
Әрекеттесуші массалар заңы (Гульдберг-Вааге заңы).....	185
Есептер	196
Күрделі реакциялардың кинетикасы.....	201
Есептер	210
Реакцияның жылдамдық константасына температураның әсері.....	215
Есептер	217
Реакцияның ретін анықтау әдістері	225
Есептер	228
Катализ	232

14. Электрохимия. Электродтық процестер	238
Электролиттер ерітінділерінің электр өткізгіштігі	239
Есептер	246
Электродтық процестер және электрқозғаушы күш	255
Есептер	267
Электролиз	275
Металдар коррозиясы	283
Есептер	285
Библиографиялық тізім	289
Қосымша	290
Мазмұны	294

Оқулық басылым

Қалдыбек Жамшайұлы Әбдиев

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Бакалавриатқа арналған оқулық

БДБ бастығы

Л. Т. Қасжанова

Редакторы

Т. С. Жақсыбаева

Компьютерлік беттеу

Л. П. Умирбекова

Басуға қол қойылды 24.01.2022 ж.

Таралымы 300 дана. Пішімі 60x84x 1/16.

№ 1 баспаханалық қағаз.

Е.-б.т. 18,6. Ш.б.т. 17,3. Тапсырыс №1051.

Бағасы келісімді.

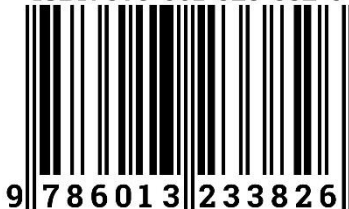
Қ. И. Сәтбаев атындағы

Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті басылымы

Т. Кенеев атындағы «Polytech» баспа орталығы

Алматы қ., Сәтбаев көшесі, 22

ISBN 978-601-323-382-6



9 786013 233826