

Ә. Қ. ҚОҚАНБАЕВ

**ФИЗИКАЛЫҚ  
және  
КОЛЛОИДТЫҚ  
ХИМИЯ**

**Оқулық**

*Қазақстан Республикасының Білім және ғылым  
министрлігі оқулық ретінде бекіткен*

УДК  
ББК 24.6  
Қ 61

*Баспаға әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті  
химия факультетінің Ғылыми кеңесі ұсынған  
(хаттама №6 17 мамыр 2011 ж.)*

***Пікір жазғандар:***

**М. Қ. Құрманәлиев** - АТУ-дың жеңіл өнеркәсіп және дизайн факультетінің деканы химия ғылымдарының докторы, профессор;

**Д. Х. Қамысбаев** - әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың «Аналитикалық химия және сирек элементтер химиясы» кафедрасының меңгерушісі химия ғылымдарының докторы, профессор;

**Ж. Ә. Әбілов** - әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың «Органикалық химия және табиғи қосылыстар химиясы» кафедрасының меңгерушісі химия ғылымдарының докторы, профессор;

**Қоқанбаев Ә.Қ.**

Қ 61 **Физикалық және коллоидтық химия:** оқулық. Алматы: ЖШС РПБК «Дәуір», 2011 ж.— ...б.

**ISBN**

Оқулық екі бөлімнен – физикалық химия және коллоидтық химия - тұрады. Бірінші бөлімде заттардың агрегаттық күйлері, химиялық термодинамика, химиялық және фазалық тепе-теңдіктер; ерітінділер мен электролиттердің қасиеттері; сулы ерітінділердегі иондық тепе-теңдіктер; электродтық процестер; химиялық кинетика мен катализ сияқты физикалық химияның негізгі тараулары қарастырылған.

Екінші бөлімде коллоидтық жүйелердің алыну және тазарту әдістері, коллоидтық жүйелердің жалпы қасиеттері, беттік құбылыстар және адсорбция; коллоидтық жүйелердің тұрақтылығы мен коагуляциясы, макро- және микрогетерогендік жүйелер және лиофильдік коллоидтық жүйелер туралы жазылған.

Әр тараудың соңында өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер және зерделеуді бітіргенде студенттің білуге тиісті тақырыптар көрсетілген, ал оқулықтың соңында аталмыш пән бойынша глоссарий берілген.

Оқулық мемлекеттік университеттердің «Химия» мен «Химиялық технологиядан» басқа мамандықтарының студенттері мен оқытушыларына арналған.

Қ  $\frac{4310020000 - 01}{460(05) - 10}$  357 – 01

**ББК 24.6**

ISBN 9

© Ә. Қ. Қоқанбаев, 2011

© ҚР Жоғары оқу орындарының  
қауымдастығы, 2011

**Қоқанбаев Әзімбек**

**Физикалық және коллоидтық химия**

*Оқулық*

Шығарушы редакторы:

Көркемдеуші редакторы: Ұрмашев Нұрдаулет

Компьютерде беттеген: Мөлдір Керімқұлова

Басуға \*\*.\*\*.\*\*\*\* ж. қол қойылды. Формат 60х90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Қағазы офсеттік. Қаріп түрі \*\*\*\*.  
Көлемі \*\*\*\*. Таралымы \*\*\*\*\*. Тарсырыс \*\*\*\*\*.

Бұл еңбегімді Қазақ Мемлекеттік университетінің химия факультетінде алғаш рет (1958 ж.) қазақ бөлімін ашуға ат салысқан, оның студенттеріне қазақ тілінде дәріс беріп, оларға арнап оқулықтар, оқу құралдары мен сөздіктер жазған ұстаздарым:

Бірімжанов Батырбек Ахметұлы,  
Молдағалиев Хайрулла Досжанұлы,  
Омаров Сәтбек Тоғанбекұлының  
рухтарына бағыштаймын.

*Автор*

### **Алғы сөз**

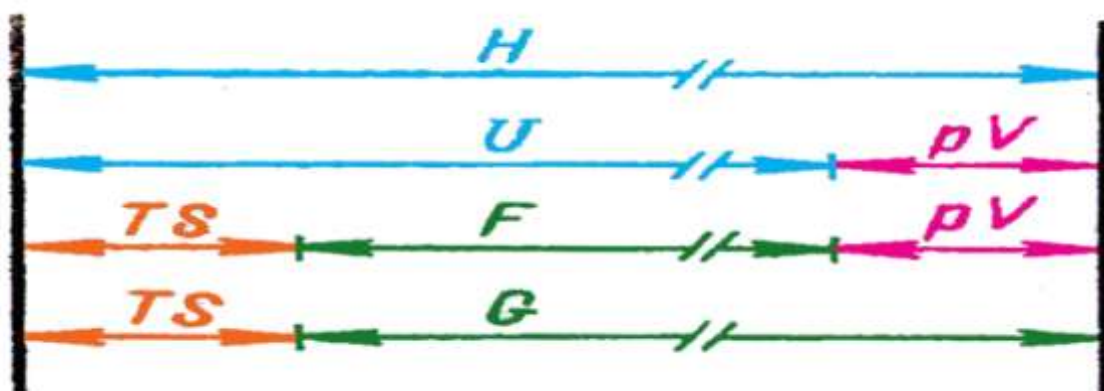
1996 жылы «Білім» баспасынан Қазақстан Республикасы Білім Министірлігі жоғары оқу орындарының студенттеріне арналған оқу құралы ретінде бекіткен «Физикалық химияның қысқаша курсы» атты оқу құралын шығарған едік. Бүгінде ол библиографиялық тапшылыққа айналды. Оның үстіне еліміздің көпшілік ЖОО-да физикалық және коллоидтық химия бір пән ретінде оқытылады. Осыларды ескеріп, бұрынғы оқу құралын толықтырып, оған коллоидтық химияның қарастыратын материалдарды қосып, осы оқу құралын ЖОО-ның «050710- Материалтану және жаңа материалдардың технологиясы» мамандығының студенттеріне арнап, олардың оқу жоспарына сәйкес етіп жазып отырмыз. Оқулықты жазу кезінде дәріс беру кезінде қарастырылған орыс тіліндегі оқулықтар мен оқу құралдары пайдаланылды (әдебиеттерді қараңыз). Оқулықтың шығуына бұрын өзіміз шығарған «Коллоидтық химия терминдерінің орысша-қазақша, қазақша-орысша сөздіктері», «Коллоидтық химия терминдері мен сөз тіркестерінің түсініктеме сөздігі», «Коллоидтық жүйелердің жалпы қасиеттері», «Сорбциялық құбылыстар», «Коллоидтық жүйелердің тұрақтылығы және құрылым түзуі», «Коллоидтық беттік-активтік заттар» сияқты сөздіктер мен оқу құралдарымыздың да үлкен көмегі тиді.

Бұл оқулық ұлттық университеттің физика факультетінің «050710- Материалтану және жаңа материалдардың технологиясы» мамандығының студенттеріне арналғанына карамастан, оны педогогикалық, медициналық, технологиялық, ауыл-шарушылық ЖОО-ның студенттері де пайдалана алу мақсатын көздеп жаздық. Оқулық туралы ой-пікірлеріңіз бен ұсыныстарыңызды автор ризашылығымен қабылдап, оларды алдағы уақытта осы пән бойынша келешекте шығаратын шығарылымдарда ескеретін болады. Ұсыныстарыңызды автордың атына мына мекен-жайға жіберулеріңізге болады: Алматы қаласы әл-Фараби даңғылы, 71 үй, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия факультетінің деканаты.

*автор: Ә. Қоқанбаев – әл-Фараби атындағы  
ҚазҰУ профессоры*

# БІРІНШІ БӨЛІМ

## ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ



## БІРІНШІ ТАРАУҒА КІРІСПЕ

*Физикалық химия* - химия мен физиканың арасындағы аралық ғылым. Ол химиялық реакциялардың, олармен қоса жүретін физикалық құбылыстардың заңдылықтарын зерттейді. Соңғы кездерде физикалық химия, биохимия, биофизика, геохимия, геофизика т.б. сияқты аралық ғылымдар тез дамып, көптеген қызықты ғылыми және іс-тәжірибелік мәліметтер жинақталуда.

Физикалық химия заттың құрылысын, химиялық процестердің жүйедегі тепе-теңдік жағдайы мен олардың бір күйден екінші күйге ауысу мүмкіндігін, химиялық реакция жылдамдығының уақытқа байланысты өзгеруін, электрлік және химиялық энергиялардың өзара ауысу заңдылықтары сияқты мәселелерді қарастырады.

Физикалық химия тұжырымдаған заңдылықтар мен оның әдістері ғылымның барлық салаларында дерлік қолданылады. Ол физикалық химияның жалпы ғылымдық мәнін көрсетеді.

Физикалық химия заттардың құрамы мен қасиеттерінің арасындағы байланыстарды зерттей отырып, әр түрлі физикалық-химиялық талдау әдістерін жасады. Олар болса әдеттегі химиялық талдауды жылдан жылға ығыстыруда.

Физикалық химияда теориялық та, тәжірибелік те әдістер қолданылады. Тәжірибе мәліметтерін талдауда және химиялық реакциялар мәліметтерін жинақтап қорытуда теориялық физиканың үш түрлі: термодинамикалық, статистикалық және кванттық-механикалық тәсілдері қолданылады.

Термодинамикалық тәсіл әр түрлі энергияның өзара байланысы мен түрленулерін тұжырымдайтын термодинамикалық заңдарға негізделген. Бұл тәсіл заттардың түрленуі кезіндегі энергияларды есептеуде, химиялық тепе-теңдікті есептеуде қолданылады.

Статистикалық тәсіл заттардың макроскопиялық қасиеттерін молекулалардың микроскопиялық қасиеттерімен байланыстыратын заттардың молекулалық табиғаты туралы ілімге негізделген. Бұл мақсатпен көбінде ықтималдылық теориясы қолданылады.

Кванттық-механикалық тәсіл энергияның ауысуы тек белгілі бір мөлшерде (квант күйінде) болады деген тұжырымға негізделеді. Бұл тәсіл жылусыйымдылықты зерттеуде, атом құрылысының сандық теориясын жасауда, спектр туралы ілімде, фотоэлектрлік құбылыстарды түсіндіруде және т. б. өте тиімді.

Қазіргі кезде физикалық химияның заңдылықтары мен әдістері қолданылмайтын ғылым мен тәжірибе алмасудың бірде-бір саласы жоқ десе де болады.

Енді кітаптың бірінші бөлімінің мазмұнына қысқаша тоқталайық. Ол физикалық химияның дамуына қысқаша шолудан және 8 тараудан тұрады.

*Бірінші тарауда* – заттардың агрегаттық күйлері (газ, сұйық, қатты денелер), олардың қасиеттері мен жалпы сипаттамалары жазылған.

*Екінші тарау* – химиялық термодинамика деп аталады. Онда энергия түрленуі туралы, химиялық процестердің жылу эффектісі жөнінде жазылған. Мұнда көптеген оқулықтардағы сияқты тек термодинамиканың бірінші, екінші заңдары ғана емес, оған қоса термодинамиканың нөлінші, үшінші заңдары да көрсетілген.

*Үшінші тарау* – химиялық және фазалық тепе-теңдіктер. Мұнда термодинамиканың, көмегімен химиялық және фазалық тепе-теңдіктер түсіндіріліп, химиялық тепе-теңдіктің заңдылығы, әр түрлі факторлардың тепе-теңдікке тигізер әсерлері жазылған, Гиббс жасаған фазалар ережесі мен термиялық талдау көрсетілген.

*Төртінші тарауда* – ерітінділерге жалпы сипаттама беріліп, сұйылтылған ерітінділердің қасиеттерін көрсететін заңдылықтар, газдың, қатты дененің, сұйықтықтың сұйықтықта еру жағдайы, ерітінділердің, коллигативтік қасиеттері жазылған.

*Бесінші тарауда* («Ионика») электролит ерітінділерінің ерекшеліктері мен электролиттік диссоциация теориясы, әлсіз және күшті электролиттер қасиеттері мен электрөткізгіштіктері, *алтыншы тарауда* – сулы ерітіндінің иондық тепе-теңдіктері, сутектік және буферлік қоспалар қарастырылған.

*Жетінші тарау* – («Электродика») электрод пен ерітінді жанасу бетіндегі электрохимиялық реакциялардың механизмі мен кинетикасын және электр қозғаушы күштің пайда болуы мен оны анықтау тәсілдерін, электродтардың түрлерін қарастырады.

*Сегізінші тарау* – «Химиялық кинетика және катализ» деп аталады. Онда химиялық реакциялардың жылдамдықтарының әр түрлі факторларға тәуелділігі түсіндірілген. Реакция түрлері мен олардың молекулалығы және реттілігі, оларды анықтау жолдары, катализдің түрлері, оның ішінде ферменттілік катализ де осы тарауда қарастырылды.

Оқулықтағы он бес тараудың әрқайсысының соңында қайталауға және студенттің өзін-өзі бақылауына арналған сұрақтар, ал кейбір тарауларында сұрақтарға қоса есептер мен жаттығулар да берілген.

Әр тарауда зерделеуді бітіргенде студенттердің білуге тиісті тақырыптары көрсетілген.

Оқулықтың соңында физикалық және коллоидтық пәні бойынша негізгі терминдер мен сөз тіркестерінен тұратын глоссарий де берілген.

Кітаптағы сурет пен кестелердің реттік нөмірі екі цифрмен берілген, алғашқысы – тараудың, ал екіншісі сол тараудың ішіндегі сурет пен кестенің реттік нөмірін көрсетеді. Түсінікке оңай болу үшін формулалар тек бір цифрмен ғана нөмірленді.

## ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ ДАМУЫНА ҚЫСҚАША ШОЛУ

Физикалық химия ғылыми пән ретінде алғаш рет XVIII ғасырдың орта шенінде пайда болды. Оның негізін орыстың атақты ғалымы М. В. Ломоносов (1711 -1765) қалады. Ол физикалық химияның бағдарламасын жасап, одан студенттерге аптасына 4 сағаттан дәріс берді (1751 ж.) және әр түрлі тәжірибелер көрсетті. Оның “Нақтылы физикалық химияға кіріспе” деген еңбегінде физикалық химияға мынадай анықтама берілген еді: “*Физикалық химия-физиканың тұжырымдары мен тәжірибелерінің негізінде аралас денелерде химиялық түрлену кезінде болатын нәрселерді түсіндіретін ғылым*”.

М.В. Ломоносовтан кейін 1860 ж. орыстың атақты ғалымдарының бірі Н.Н. Бекетов (1825-1911) Харьков университетінде “Физикалық және химиялық құбылыстардың өзара қарым-қатынастары” курсы оқып, оны 1865 жылы “Физикалық химия” деп атады.

Н.Н. Бекетов алғаш рет металдардың тотықсыздандырғыштық қасиеттерін тексеріп, алюминий мен магнийдің тотықсыздандырғыш қасиеттерінің жоғары екенін көрсетті. Ол металдардың химиялық активтілік қатарын анықтап, оны “ығыстыру қатары” деп атады.

Кейінірек Ресейдің басқа да университеттерінде физикалық

химия оқытыла бастады: Казанда Ф. М. Флавицкий (1874 ж.),

Юрьевте (қазіргі Тарту қаласы) В. Оствальд (1880 ж.), Мәскеуде

Н. А. Каблуков (1886 ж.) осы пәннен дәріс берді. Ресейде

физикалық химиядан алғашқы оқулықты 1876 ж. Н. Н. Любавин

(1845-1918) жазды, оған физикалық, химиядан сол кезде

жинақталған материалдар енді. Кейінірек (1904-1914) ол

толықтырылып, “Техникалық химия” деген атпен 6 томдық еңбек

болып басылып шықты.

1887 ж. тұңғыш рет Лейпциг университетінің физикалық химия кафедрасы ашылып, физикалық химиядан ғылыми журнал шыға бастады. Оларды ұйымдастырған В. Оствальд болатын. Осы уақыттан бастан физикалық химия дербес ғылым және оқу пәні ретінде қалыптасты.

Физикалық химияның әр түрлі тараулары дамып, көптеген мағлұматтар жинақталды. Мысалы, газдардың адсорбциясы (1774 ж. Швецияда К. Шееле, 1774 ж. Францияда Ф. Фонтан), ертінділердің адсорбциясы (1785 ж. Ресейде Т. Е. Ловиц), катализ туралы түсініктердің қалыптасуы және каталитикалық реакциялардың ашылуы (XIX ғасырдың басында Англияда Г. Дэви және Л. Тенар, Швецияда И. Берцелиус), гальваникалық элементтің ашылуы, электролиздің ашылуы (XVIII ғасырдың аяғы XIX ғасырдың басы Италияда Л. Гальвани, А. Вольта, Ресейде В. В. Гротгус, Англияда Г. Дэви, М. Фарадей), химиялық реакциялардың жылуларын зерттеу (1779-1784 ж. Францияда А. Лавуазье, П. Лаплас, 1836-1840 ж. Ресейде Г. Гесс), термодинамиканың бірінші, екінші заңдарының ашылуы (XIX ғасырдың орта шенінде Германияда Р. Майер, Г. Гельмгольц, Р. Клаузиус, Францияда С. Карно, Англияда Дж. Джоуль, В. Томсон), химиялық тепе-теңдіктердің термодинамикасы (Норвегияда К. Гульберг пен П. Вааге, АҚШ-та Гиббс) т.б. зерттелді.

Міне осылай XIX ғасырдың аяғына таман физикалық химияның негізгі үш бөлімі: химиялық термодинамика, химиялық кинетика және электрхимия қалыптасты.

Бүкіл химияның, оның ішінде физикалық химияның дамуында 1869 ж. Д. И. Менделеевтің периодтық заңды ашуы ерекше маңызға ие болды. Ол ертінділердің “Сольваттық теориясын” жасап, сұйықтықтың қайнау кезіндегі дағдарыс температурасын (1867) анықтады.

А.М. Бутлеров жасаған химиялық құрылыс теориясы да химиялық байланыстар мен заттардың химиялық құрылысын түсіндіруде үлкен әсерін тигізді.

Ресейде Д. В. Коновалов (1856-1929 ж.) “Ертінділер буының серпімділігі туралы” деген диссертациясында (1884 ж.) жасалған тұжырымдар қазіргі кезде “Коновалов заңдары” деген атпен белгілі.

Ертінділерді зерттеуде И.А.Каблуков (1857 - 1942 ж.) пен В.Ф. Алексеевтің (1852 - 1918 ж.) еңбектерінің маңызы зор.

В.Ф. Лугинин (1834 - 1911) Мәскеудегі университетте термохимиялық лабораторияның негізін салса, Н.А. Шилов (1872 - 1930) тізбекті реакциялардың кинетикасын зерттеді, ал Л.В.Писаржевский (1874 - 1934) тотығу-тотықсыздану реакцияларының алғашқы қалаушылардың бірі болды.

XIX ғасырдың аяғы мен XX ғасырдың басындағы жалпы жаратылыстануда, оның ішінде физикадағы табыстар физикалық химияның дамуына үлкен әсерін тигізді.

Химиялық реакцияларды жүйелі түрде зерттеудің арқасында Я.Вант - Гофф кинетикалық заңдылықтардың математикалық өрнегін жасады.

Н.А. Меншуткин химиялық реакциялардың кинетикасын зерттей отырып, еріткіш табиғатының маңызын көрсетті. С.Аррениус химиялық реакция жылдамдығының температураға байланыстылығын анықтап берді.

Сол кездерде сұйық ерітінділердің сандық теориясы жасала бастады. 1887ж. С. Аррениус электролиттердің ерітіндісін зерттей отырып, “Электролиттік диссоциация теориясын” жасады, ал П.Дебай мен Э.Гюккельдің еңбектерінде одан әрі дамытылып, күшті электролит ерітінділерінің теориясы жасалды.

XIX ғасырда физикалық химия өте жылдам дамыды, яғни атомның құрылысын ашу, кванттық теория, электроника мен электрондық есептеу машиналарын пайдалану, жаңа тәсілдер ашу және бұрынғы белгілі тәжірибелік тәсілдерді (рентгендік талдау, спектралдық, масс - спектрометрия, электронография, магниттік және т. б.) жетілдіру себеп болды. Бұл жаңалықтар нәтижесінде химиялық реакциялардың кинетикасы одан әрі дамып, физикалық химияның жаңа салалары (заттың құрылыс туралы ілімі, фотохимия, радиациялық химия және т.б.) пайда бола бастады. XX ғасырдың орта шенінде қайтымсыз процестердің термодинамикасы күшті дамыды.

Физикалық химияның дамуына үлкен үлес қосқан атақты орыс ғалымдары В.А. Кистяковский, Н.А. Изгарышев, А.Н. Фрумкин, Н.Н. Семенов, П.А. Ребиндер және т.б. еңбектерін атап айтқан жөн.

Физикалық химияның Қазақстанда дамуына Қазақ мемлекеттік университетінің, Қазақстан Республикасының Ұлттық Ғылым академиясының (ҚР ҰҒА) ашылуы зор әсер етті.

Қазақ мемлекеттік университетіндегі химия факультетінде және ҚР ҰҒА химия, катализ және электрохимия, металлургия

және кен байыту институттарында көптеген ғалымдар физикалық химия саласында үлкен табыстарға жетті.

Академик М.И. Усанович ерітінділердің сандық теориясын қорыта келе анамольды электр өткізгіштік кездейсоқ құбылыс емес, заңдылық екенін анықтады. Оствальдтың сұйылту заңын кез келген ерітінділерге қолдану қате екенін дәлелдеді. Қышқылдар мен негіздердің жалпы теориясын ұсынып, химиялық реакция құрамы жағынан тепе-теңдік концентрациясына тәуелді болған жағдайда ғана идеал ерітінділер заңына бағынатынын анықтады.

Академик Д.В. Сокольский катализаторлар активтігін, энергия мөлшерін, реагент молекулаларының катализатор бетінде байланысу сипатын, электрхимиялық потенциалды өлшеу арқылы катализатор бетіндегі барлық өзгерістерді анықтау әдістерін тапты, гидрогендеу катализаторының тиімділігін арттыру теориясын ұсынды.

Академик З.М. Молдахметов – конденсацияланған жүйелердің физика-химиялық қасиеттерін тербелмелі спектроскопия, ядромагниттік резонанс, молекулалық люминесценция әдістерімен зерттеп, түрлі сыртқы әсерлерге байланысты молекулалардың ішкі магниттік әрекеттесуінің өзгерістерін түсіндірді.

Академик М.Т. Козловский металдардың сынап фазасында өзара әрекеттесуін электрхимиялық әдістермен зерттеу теориясын негіздеді, жаңа ғылыми бағыт – амальгамалар химиясының практикалық және теориялық негізін ұсынды.

Академик Е.А. Букетов халькогендер мен халькогенидтердің термодинамикасын және кинетикасын зерттеу арқылы олардың химиялық және технологиялық мәнін түсіндірді.

ҚР ҰҒА мүше-корреспонденті Б.А. Бірімжанов Қазақстан жеріндегі сулардың тұз құрамын зерттеп, табиғи суларда тұздар түзілуінің физика-химиялық негіздерін ашты.

ҚР ҰҒА мүше-корреспонденті Е.А. Мамбетказиев электродтық процестердің кинетикасына орта әсерінің заңдылықтарын ашты.

Профессор Х.Қ. Оспанов жаңа термодинамикалық функцияны енгізудің арқасында (орталық атомдық Гиббс энергиясы) алғашқы гетерогенді процестерде (қатты заттар мен ерітінділердің арасында) термодинамика мен кинетика заңдарының арасындағы байланысты тәжірибе арқылы дәлелдеді.

1992 ж. «Жану процестерінің химиялық негіздерін іргелі зерттеу» атты ғылыми жұмыстарының циклі үшін Қазақстан Республикасының Ғылым және техника саласы бойынша Мемлекеттік сыйлықтың иегерлері болған, профессорлар Г.И. Ксандопуло, Б.Я. Колесников, З.А. Мансуров, А.Ә. Сағындықовтар кәдімгі жалындарда төменгі температуралық жалын алдындағы аймақтар болатынын анықтады.

Олардың жасаған теориялық түсініктері жану процесін пайдаланатын көмірсутектік шикізаттардың пиролизін иницирлеу, жалындарда мақсатты өнімдерді синтездеу, газ және конденсирленген жүйелердегі жануды тежеу, іштен жанатын двигательдердің жұмысын оңайландыру, жер қойнауқабатындағы жануды реттеу сияқты бірқатар жаңа технологияларды ұсынуға мүмкіндік берді.

Профессор Д.Қ. Қамысбаев комплекстүзілу процесінің термодинамикасын жүйелі зерттеудің нәтижесінде ауыспалы металдардың комплекстерінің термодинамикалық сипаттамаларын анықтап, оларды талдау арқылы бірқатар термодинамикалық шамаларды (реакция энтропиясының стандарттық өзгеруі  $\Delta rS_T^0$  тепе-теңдік константалары) есептеу әдістемелерінің дұрыс емес екенін көрсетіп, оларды дұрыс есептеу әдістемесін берді.

Профессор А.С. Масалимов материя құрылысын зерттеу арқылы кванттық теорияны одан әрі дамытты.

## I-тарау ЗАТТАРДЫҢ АГРЕГАТТЫҚ КҮЙЛЕРІ

### 1 Заттардың агрегаттық күйлерінің сипаттамасы

Заттар сыртқы ортаға байланысты (температура және қысым) төрт түрлі: газ, сұйық, қатты және плазма агрегаттық күйде бола алады.

Физикалық және коллоидтық химия плазмалық күйді қарастырмайды, өйткені плазмалық күйде зат молекулалары температурасы 5000 °C жоғары зарядталған иондар және электрондар түзіп, диссоциацияланады. Бұл күйдегі заттардың электрөткізгіштігі және соған байланысты басқа да қасиеттері өзгеше болады.

Заттың бір агрегаттық күйден екінші күйге ауысуы *агрегаттық түрлену* деп аталады. Көптеген заттар белгілі бір температура мен қысымда бірден үш күйде бола алады. Мысалы суды алып қарасақ, ол бу, сұйық және мұз күйінде болады. 1.1-суретте су күйінің диаграммасы көрсетілген. Диаграммадағы қисықтардан екі агрегаттық аймақтың шекарасын көреміз. ОА қисығы – мұз бетіндегі қаныққан будың өзгеруін, ОВ қисығы сұйық су бетіндегі қаныққан будың өзгеруін, ал ОС қисығы қысымға байланысты мұздың балқу (еру) температурасының өзгеруін көрсетеді. Диаграммадағы О нүктесі *үштік нүкте* деп аталады. Осы нүктеге сәйкес келетін жүйеде белгілі температура

мен қысымда бір уақытта әрі бу, әрі сұйық су, әрі мұз күйде болады.



1.1-сурет. Су күйінің диаграммасы

Кейбір заттар тек бір, екі ғана күйге ұшырайды. Мысалы, нафталин, йод, күшәндер қатты күйден бірден буға айналады. Мәселен, кальций карбонаты сұйық күйінде де, газ күйінде де алынбайды. Өйткені ол қыздырғанда кальций оксиді мен көміртек (IV) оксидіне ыдырайды. Крахмал, белокты

да газ күйінде алуға болмайды.

Заттардың осы үш күйі – олардың айырмашылығы, молекулаларының өзара арақашықтығы мен әрекеттесу дәрежесіне байланысты болады. Газ күйіндегі заттардың атомдары мен молекулалары бір-бірінен өте алшақта болатындықтан, олардың молекулааралық күштері өте әлсіз. Газ күйіндегі заттар кез келген көлемде бола алады. Сондықтан, оларды жоғары қысыммен қыса отырып, сұйық немесе қатты күйге айналдыруға болады. Кейбір заттардың газ күйінде жеке молекула емес, екі, үш бөлшектен тұратын жиынтық түрінде де болуы мүмкін.

Сұйық күйіндегі заттар молекулаларының әрекеттесу күші (газдарға қарағанда) көбірек болады. Сондықтан, сұйықтық молекулалары бір-бірінен тәуелсіз қозғалу қабілетін жоғалтып, бірінен-бірі өте қашықтықта болмайды. Сұйық күйіндегі дене көлемі аз, тек өзінің пішінін ғана өзгертетін болады. Сұйықтықтардың осындай қасиеті техникада көтергіш, тежегіш қондырғыларда т.б. мақсаттар үшін жиі қолданылады.

Қатты денелерде атомдар, молекулалар немесе иондар арасы өте жақын және олардың тебілу күштері тартылу күштерімен шамалас болады. Осы атомдар (молекулалар мен иондар) белгілі бір тәртіппен араласып кристалдық тор түзеді.

Заттардың бір агрегаттық күйден екінші бір агрегаттық күйге ауысуы жүйе энергиясының өзгеруімен жүреді. Мысалы, балқу, булану кездерінде жылу сіңіріліп, ал конденсациялану және кристалдану кездерінде жылу бөлініп шығатын болады. Қатты және сұйық жүйелерді заттардың *конденсацияланған күйлері* дейді. Зат

қатты күйден сұйық күйге ауысқанда, сұйық күйден газ күйіне ауысуына қарағанда, энергия аз жұмсалады. Ендеше балқу жылуы оның булану жылуынан әрқашанда аз болады.

## 2 ГАЗДАР

### 2.1 Газдардың заңдары

Газдар молекулаларының аралықтары тым алшақ орналасады да, тығыздығы мен тұтқырлығы және молекулааралық күштері өте аз болады. Егер газ өте сиретілсе, оның молекулааралық күші газ молекулаларының алатын көлемі сол газдың алып тұрған келемінің үлесіне де жетпейді. Газдың осылай шексіз сиретілген күйін *идеал жағдай* деп атайды. Идеал газ да газдардың заңдарына бағынады. Ол заңдарды тәжірибе нәтижесінде Бойль-Мариотт, Гей-Люссак-Шарль және Авогадро тұжырымдап берді. Енді осы заңдарды қарастырайық. Бойль-Мариотт заңы бойынша тұрақты температурада берілген газ мөлшерінің көлемі оның қысымына кері пропорционал болады. Егер берілген газдың  $P_1$  және  $P_2$  қысымындағы көлемдерін  $V_1$  және  $V_2$  деп белгілесек, онда:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = K \quad (1)$$

мұндағы  $K$ -тұрақты шама.

Берілген газ мөлшерінің көлемі мен қысымының көбейтіндісі берілген температурада тұрақты шама екені теңдеуден (1) айқын байқалады. Көлемнің қысымға байланысты тәуелділігін 1.2-суреттен көре аламыз. Бұл қисықтар *идеал газдың изотермалары* деп аталады.

Гей-Люссак пен Шарльдің заңы (1802 ж.) тұрақты қысымдағы идеал газдың көлемі мен температурасы арасындағы байланысты көрсетеді. Егер газды тұрақты қысымда қыздырса, онда температура бір градусқа артқан сайын газдың көлемі ( $V_t$ ) бастапқы  $0^\circ\text{C}$  температурасындағы көлемінен ( $V_0$ )  $1 / 273,16$ -ға) ( $\approx 1/273$ -ке) көбейеді:

$$V_t = V_0 + V_0 \cdot t/273$$

немесе

$$V_t = V_0 (1 + t/273) = V_0 T/273 \quad (2)$$

Мұндағы Т-Кельвин бойынша температура ( $T = 273,16 + t^\circ$ ), ал  $t^\circ$ -Цельсий бойынша температура. Берілген газ мөлшері үшін  $V_0 / 273$  тұрақты шама, сол себепті теңдеуді (2) былайша жазуға болады

$$V_t = KT \quad (2a)$$

немесе

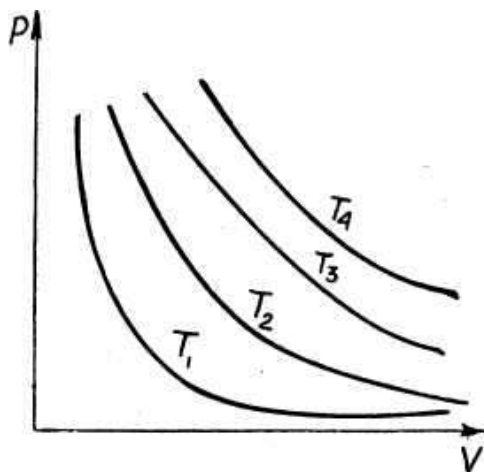
$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \quad (2ә)$$

Бұдан газ көлемінің абсолюттік температураға тура пропорционал болатынын көреміз.

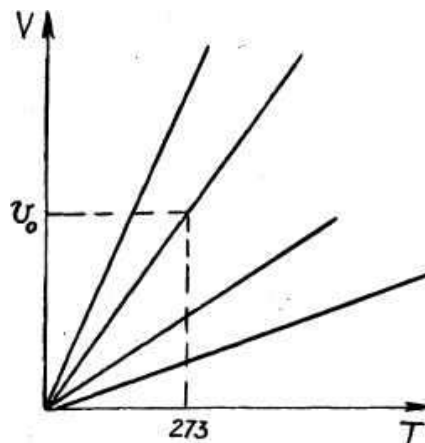
Тұрақты көлемде газдың қысымы температура бір градусқа көбейгенде  $1/273$ -ке артатындықтан, мынадай теңдеу жазуға болады:

$$P = P_0(1 + t / 273) = P_0 T / 273 \quad (3)$$

Сонымен Гей-Люссак және Шарль заңын былай тұжырымдай аламыз: тұрақты қысымда температураны  $1^\circ$ -қа өзгертсе, берілген мөлшердегі газдың  $0^\circ \text{C}$  температурасындағы көлемі  $1/273$ -ке өзгереді немесе тұрақты көлемде температураны  $1^\circ$ -қа өзгертсе, берілген мөлшердегі газдың  $0^\circ \text{C}$  температурасындағы қысымы  $1/273$ -ке өзгереді.



1.2-сурет. Идеал газдың изотермалары



1.3-сурет. Идеал газдың изобаралары

Газ көлемі тұрақты болса, қысым да, көлем де абсолюттік температураға тура пропорционал болады:

$$P = KT \quad (3a)$$

$$P_1 / T = P_2 / T_2 = K \quad (3a)$$

Тендеуді (2) 1.3-суреттегідей түзулер арқылы көрсететін болсақ, бұл қисықтардың әрқайсысы тұрақты қысымға сәйкес келеді. Бұл қисықтар *идеал газдың изобаралары* деп аталады. Газдардың үшінші заңын Авогадро ашқандықтан (1811 ж.) *Авогадро заңы* деп аталады. Оны былай тұжырымдауға болады: *бірдей қысым мен бірдей температурадағы әр түрлі газдардың бірдей көлемдерінің молекулалар саны да бірдей болады.* 1 моль газдың көлемі 0°C температура және 760 мм сынап бағанасындағы қысымда -  $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ ,  $V_0=22,415$  л, ал газ құрамындағы молекулалардың саны *Авогадро тұрақтысы* деп аталады. Авогадро заңы химияны дамытуда үлкен рөл атқарды. Сондай-ақ XVIII ғасырдың ортасында М. В. Ломоносов тұжырымдаған атом-молекулалық ілімді мойындау және атом мен молекуланың массаларының шамаларын есептеуде де Авогадро санының маңызы зор.

## 2.2 Идеал газдар, олардың физикалық күйінің тендеуі

Газдарға арналған идеал жағдай жоғарыда (2.1) баяндалды. Идеал жағдайдағы газдарды *идеал газдар* деп атайды. Газдардың физикалық күйі үш шамамен: температура (Т), қысым (Р) және көлеммен (V) сипатталады, ал олардың арасындағы байланысты сол жоғарыда айтылған газдардың үш заңын біріктіріп табуға болады. 0°C температурадағы және  $P_0$  қысымдағы берілген газ көлемін  $V_0$  деп белгілейік. Егер температура Т болса, онда газдың көлемі -  $V_t$  ал қысымы  $P_t$ -ға дейін өзгереді. Газды бір күйден екінші күйге екі түрлі жолмен ауыстыруға болады. Ең алдымен температурасын тұрақты етіп ( $T_0$ ), қысымды  $P_0$ -дан  $P_t$ -ға дейін өзгертсек, газдың көлемі  $V_0$  -ден  $V_1$  -ге дейін өзгереді. Бойль-Мариотт заңы бойынша:  $P_0 V_0 = P_1 V_1$ .

Егер температураны  $T_0$ -ден Т-ға дейін өзгертіп, қысым тұрақты және  $P_1$  болса, газдың көлемі  $V_0$ -ден  $V_1$ -ге дейін өзгереді.

Гей-Люссак заңы бойынша:  $V_0 / T_0 = V_1 / T_1$ . Осы теңдіктің оң жағы мен сол жағын  $P_1$ -ге көбейтсек:

$$P_0 V_0 / T_0 = P_1 V_1 / T_1; P_1 V_1 = P_0 V_0$$

екенін ескерсек, онда:

$$P_0 V_0 / T_0 = P_1 V_1 / T_1.$$

Бұдан газдың кез келген күйі былай өрнектеледі:

$$P V/T=r, P V =r \cdot T \quad (4)$$

Мұндағы  $r$  – газдың табиғаты мен мөлшеріне тәуелді тұрақты шама. Бұл теңдеуді (4) Б. Э. Клайперон 1834 ж. қорытып шығарды. Кейінірек Д. И. Менделеев Клайперон теңдеуіндегі  $r$ -ді 1 моль газға сәйкес тұрақтысымен ауыстырды:  $r = n R$  мұндағы  $n$  - газ мольдерінің саны. Сонда:

$$P V = n R T \quad (5)$$

Бұл теңдеуді (5) *идеал газ күйінің теңдеуі* немесе *Клайперон-Менделеев* теңдеуі деп аталады. Теңдеудегі (5)  $R$ -газдың табиғаты мен мөлшеріне байланыссыз тұрақты шама. Ол газдың *универсал тұрақтысы* деп аталады.  $R$ -дің сандық мәні қысым мен көлемнің өлшем бірліктеріне байланысты болады. Егер қысым атмосферамен, ал көлем литрмен өлшенсе, онда:

$$R=pV/T=1 \cdot 22,414/273,16 \approx 0,082 \text{ л. атм/град} \cdot \text{моль}$$

Егер қысым дин/см, ал көлем см<sup>3</sup> болса, онда.

$R=PV/T=76 \cdot 13,6 \cdot 0,81 \cdot 22,414/273,16=8,313 \cdot 10^7$  эрг/град·моль; 1 калорияның  $4,18 \cdot 10^7$  эрг екенін ескерсек:

$R = 8,313 \cdot 10^7 / 4,18 \cdot 10^7 = 1,987$  (немесе  $\approx 2$ ) кал (град·моль)  $PV/T$  өрнегі жұмыстың өлшемімен өлшенеді.

Олай болса,  $R$  деп отырғанымыз тұрақты қысымда температураны бір градусқа арттырғандағы 1 моль идеал газдың ұлғаю жұмысы болып табылады, ол өлшемдердің халықаралық жүйесінде (СИ) джоуль бойынша өрнектеледі:

$$R=8,313 \cdot 10^3 \text{ Дж / (град- кмоль)}$$

Менделеев-Клайперон теңдеуі газдарға байланысты әр түрлі есептеулерде (мысалы, газдың массасы немесе газдың көлемін қалыпты жағдайға келтіру) қолданылады.

Газдың массасын табу үшін теңдеудегі (5)  $n$  мынадай етіп жазылады:

$$n = m/M$$

мұнда  $m$  - газдың мөлшері,  $M$ -газдың бір молының массасы.

Сонда  $PV = mRT/M$ , бұдан:

$$M = mRT/PV \quad (6)$$

Теңдеу (6) бойынша берілген газдың массасын есептеп табуға болады. Алайда массасын анықтайтын зат газ күйіне ауысқанда диссоциацияланбауын (ыдырамауын) ескеру керек. Мысалы, фосфор (V) хлоридін қыздырғанда, ол фосфор (III) хлориді мен хлорға ыдырайды.

Сондықтан формула (6) бойынша фосфор (V) хлоридінің массасы анықталмайды.

Ал газдардың көлемін қалыпты жағдайға келтіруде мынадай формулалар пайдаланылады:

$$\begin{aligned} P_0 V_0 / 273 &= P_1 V_1 / T_1 \\ \text{Бұдан} \quad V_0 &= P_1 V_1 \cdot 273 / T_1 P_0 \end{aligned} \quad (7)$$

Идеал газ күйінің теңдеуін тек жеке газ емес, газдардың қоспасына да қолдануға болады. Әрине ондағы газдар өзара әрекеттеспеуі керек.

Дальтонның заңы (1807) бойынша газдар қоспасының жалпы қысымы олардың әрқайсысының үлестік қысымдарының қосындысына тең:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i \quad (8)$$

Мұндағы  $P$ -газ қоспасының жалпы қысымы, ал  $P_1; P_2; P_3; \dots P_i$  – қоспадағы құрамдас бөліктердің үлестік қысымдары. Егер газ қоспасы әр түрлі құрамдас бөліктердің  $n_1, n_2, n_3, \dots n_i$  молінен тұратын болса, онда молдердің жалпы саны ( $n$ ) мынаған тең:  $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$ . Газ қоспасының жалпы көлемі  $V$ , ал температурасы  $T$  болса, ол қоспадағы құрамдас бөліктердің үлестік қысымдарын былай жазуға болады:

$$P_1 = n_1 RT / V; P_2 = n_2 RT / V; \dots P_i = n_i RT / V \quad (8^a)$$

(8<sup>a</sup>) өрнектерді (8) теңдеуге қойсақ:

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) \cdot RT / V = n \cdot RT / V \quad (8^b)$$

(8<sup>a</sup>) өрнектерінің бірін (8<sup>b</sup>) теңдеуіне бөліп, газ қоспасының жалпы қысымы мен оның бір құрамдас бөлігінің ( $i$ ) үлестік қысымдарының арасындағы қатынасты білуге болады:

$$P_i = n_i / n \cdot P \quad \text{немесе} \quad P_i = N_i / P, \quad (9)$$

Мұндағы  $N_i$  газ қоспасындағы берілген  $i$  құрамдас бөліктің мольдік үлесі.

### 2.3 Газдардың кинетикалық теориясы

Газ заңдарының негізі болған молекулалық-кинетикалық теория (ілім) XVIII ғасырдың ортасында тұжырымдалды. Оның негізгі қағидалары мыналар:

1. Кез келген газ бірдей шар тәрізді серпімді молекулалардан тұрады. Ол молекулалардың шамасы молекулааралық

қашықтықтан өте аз болғандықтан, оларды материалдық нүкте ретінде қарастыруға болады.

2. Молекулалар үздіксіз ретсіз қозғалыста болады. Бір молекула әр түрлі уақытта әр түрлі жылдамдық көрсетіп, оның жылжу бағыты да өзгеріп отырады.

3. Молекулалардың бір-біріне деген әсері өте әлсіз, оны ескермесе де болады, олар өзара қақтығысқанда ғана бір-біріне әсер етеді:

4. Қақтығысқан молекулалардың жалпы энергиясы өзгермейді, өйткені ол серпімді шарлардың соқтығысу заңына бағынады.

Газдардың кинетикалық ілімінің негізгі теңдеуі газдар молекулаларының қозғалысын зерттеудің нәтижесінде қорытылды:

$$PV = 1/3 \cdot N_A \cdot m \bar{u}^2 \quad (10)$$

Теңдеудегі (10) шамалар бізге бұрыннан белгілі. Ал  $\bar{u}$  - молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығы. Ол әрбір молекулалар жылдамдықтарының квадраттарының орташа мәнінің түбіріне тең:

$$\bar{u} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2 / N}$$

Теңдеуден (10) идеал газ заңдарын қорытуға болады және бұл теңдеуден әр түрлі салдар шығады. Теңдеудегі (10)  $PV$  өрнегін оған тең  $RT$ -ге ауыстырып және  $m \bar{u}^2 / 2$  өрнегін оң жаққа шығарып жазсақ:

$$RT = 2 / 3 N_0 \cdot m \bar{u}^2 / 2 \quad (12)$$

болады.

Теңдеудегі (12)  $m \bar{u}^2 / 2$  өрнегін  $\bar{\varepsilon}$  деп белгілейік, ол-молекулалардың ілгерілемелі қозғалысының орташа квадраттық энергиясы. Олай болса, теңдеуді (12) былай жазуға болады:

$$\bar{\varepsilon} = 3/2 \cdot R \cdot T / N_A = 3/2 \cdot RT \quad (13)$$

Мұндағы  $K = R / N_0$ , ол *Больцман тұрақтысы* деп аталады. Больцман тұрақтысының сандық мәні мынаған тең:

$K = R / N_0 = 8,314 / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,38 \cdot 10^{-23}$  (джоуль/град) Теңдеу (13) газ молекулалары кинетикалық энергиясының абсолюттік энергияға тура пропорционал екенін көрсетеді. Олай болса, бірдей температурадағы газдардың орташа кинетикалық энергиясы бірдей болады.

Молекулалық-кинетикалық ілім бойынша абсолюттік нөл температурасы ( $T_0$ ) дегеніміз молекулалардың орташа кинетикалық энергиясының нөлге тең болатын температурасы болып шығады.

Егер газдың мөлшері 1 моль болса, онда оның кинетикалық энергиясы  $\bar{\varepsilon} \cdot N_A$  болады. Оны  $E$  деп белгілесек  $\bar{\varepsilon} \cdot N_A = E$

$$E = \frac{3}{2} \cdot RT \quad (14)$$

Молекулалардың қозғалу жылдамдықтары олардың массаларына, температураға байланысты.

Егер екі түрлі газдың бірдей температура және қысымдағы бірдей көлемін алып қарастырсақ, онда:

$$\frac{1}{2} N \cdot m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{2} 3N \cdot m_2 \bar{u}_2^2 \quad \text{немесе} \quad m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2 \quad (15)$$

$$\text{теңдеуден (15)} \quad \bar{u}_1^2 = m_2 / m_1 \cdot \bar{u}_2^2 \quad \text{немесе} \quad \bar{u}_1 / \bar{u}_2 = \sqrt{m_2 / m_1} \quad (16)$$

Сонымен екі түрлі газдың қозғалу жылдамдықтарының қатынасы олардың массалар қатынастарының түбіріне кері пропорционал болады.

Тұрақты қысымда екі түрлі температура ( $T_1$  және  $T_2$ ) үшін теңдеуді (10) былай жазуға болады:

$$T_1 \text{ үшін: } \frac{1}{2} \cdot N \cdot m \cdot \bar{u}_1^2 = RT_1 \quad (17)$$

$$T_2 \text{ үшін: } \frac{1}{2} \cdot N \cdot m \cdot \bar{u}_2^2 = RT_2 \quad (18)$$

теңдеуді (17) теңдеуге (18) бөліп жазсақ:

$$\bar{u}_1^2 / \bar{u}_2^2 = T_1 / T_2 \quad \text{немесе} \quad \bar{u}_1 / \bar{u}_2 = \sqrt{T_1 / T_2} \quad (19)$$

Теңдеуден (19) газдардың қозғалуының орташа жылдамдықтары абсолюттік температураның түбіріне тура пропорционал екенін көруге болады.

Теңдеуді (10) пайдаланып әр түрлі температурадағы газ молекулаларының орташа жылдамдығын есептеп, газдың молекулалық массасын табуға болады:

$$RT = \frac{1}{2} 3m \bar{u}^2 \quad \text{немесе} \quad \bar{u} = \sqrt{3RT / M} \quad (20)$$

0°C температурасында молекулалардың орташа квадраттық жылдамдығы сутек үшін 1840, азот үшін 493, ал оттегі үшін 461 м/сек болады. Бұдан газ молекулалары жылдамдықтарының үлкен шама екенін көреміз. Алайда газдардағы диффузияны зерттеу газдардың таралу жылдамдықтарының аз екенін көрсетті. Оның себебі газ молекулалары бір бағытта емес, бейберекет қозғалатын

болғандықтан олар өзара соқтығысып, өздерінің бастапқы жағдайынан онша қашықтамайды.

Молекулалар бейберекет қозғалатындықтан, ондағы жеке молекуланың жылдамдығы мен энергиясын табу мүмкін емес. Сондықтан молекулалардың *орташа жылдамдығы, орташа энергиясы* деген ұғымдар пайдаланылады. Соның нәтижесінде ықтималдылық теорияны қолданып, молекулалардың жылдамдығы мен энергиясы бойынша таралу заңдылықтарын қарастыруға мүмкіндік туады. Газдардың жылдамдықтары бойынша таралу заңын Д.К. Максвелл 1860 жылы ашқан болатын.

Мына кестедеде оттектің молекулаларының қозғалу жылдамдықтары бойынша таралуы көрсетілген.

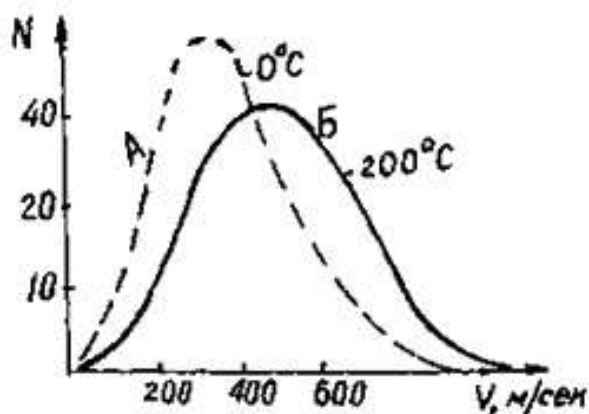
**1.1-кесте      0°C      температурасында      оттектің молекулаларының жылдамдықтары бойынша таралуы**

| жылдамдық шектері, м/с | берілген жылдамдықтары бар молекулалар үлесі, % | жылдамдық шектері, м/с | берілген жылдамдықтары бар молекулалар үлесі, % |
|------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| 100-ден кем            | 1,4                                             | 400 -ден 500-ге        | 20,3                                            |
| 100-200                | 8,1                                             | 500-600                | 15,1                                            |
| 200-300                | 16,7                                            | 600-700                | 9,2                                             |
| 300-400                | 21,5                                            | 700-800                | 7,7                                             |

Кесте мәліметтері бойынша барлық молекулалардың жартысына жуығы белгілі бір орташа жылдамдық (300 – 500 м/сек) көрсетеді екен.

Молекулалардың жылдамдық бойынша таралуы 1.4-суретте график түрінде көрсетілген. Ордината өсінде молекулалар саны (пайыздық түрде), ал абсцисса өсінде сол молекулалардың жылдамдықтары м/сек бойынша салынған.

Графиктен кез келген температурада молекулалардың белгілі бір бөлігінің ғана басқа молекулаларға қарағанда жоғарырақ белгілі бір жылдамдығы және кинетикалық энергиясы болатынын көреміз.



**1.4-сурет. Молекулалардың жылдамдықтары бойынша таралуы**

Графиктегі максимумге сәйкес келетін жылдамдық ықтималдылығы көп жылдамдық деп аталады. Берілген жағдайда ондай жылдамдықты молекулалардың көп бөлігінен көре аламыз. Оттек үшін ондай жылдамдық 0°C температура-сында 376 м/секқа тең. Температура артқан сайын максимум жылдамдықтың жоғары жағына (оңға қарай)

ығысады және молекулалардың жылдамдық бойынша таралуы тек температураға байланысты екен. Сонымен Максвелл жасаған молекулалардың жылдамдық бойынша таралу заңын былайша тұжырымдауға болады: *барлық молекулалар бірдей жылдамдықпен қозғалмайды, температура артқан сайын ықтималдылығы көп жылдамдық өседі.*

Физикалық химияда Л. Больцман көрсеткен молекулалардың энергия бойынша таралу заңының да маңызы өте зор. Ол заң берілген молекулалар саны және олардың энергиясының арасындағы байланысты көрсетеді. Бұл заң бойынша *тепе-теңдік жүйедегі энергиясы E және одан көп молекулалардың үлесі Больцман факторына тең:*

$$N_e/N = e^{-\varepsilon/Km} \text{ немесе } M_e = M \cdot e^{-\varepsilon/Km} \quad (21)$$

Мұндағы  $N_e$  - энергиясы E және одан да көп молекулалардың саны, N – молекулалардың жалпы саны, K-Больцман тұрақтысы.

Теңдеудің (21) алымын да, бөлімін де Авогадро санына көбейткенде:

$$M_e = M \cdot e^{-\varepsilon/RT} \quad (22)$$

Мұндағы  $E = NA \cdot \varepsilon$  – бір моль газдың кинетикалық энергиясы. R – ол газдың универсал тұрақтысы.

Реакция кезінде химиялық әрекеттесу кез келген соқтығысқан молекулалар емес, энергиясы E-ге тең және одан да көп болатын молекулалар соқтығысқанда ғана жүреді. Ондай молекулаларды

*активті (белсенді) молекулалар, ал теңдеудегі (22) Е-ні химиялық реакцияның активтену энергиясы деп атайды.*

## 2.4 Реал газдар

Әр түрлі газдарды тәжірибе арқылы зерттеулерден алынған мәліметтер идеал газдардың заңдарынан ауытқитынын көрсетті. Мысалы кез келген газ үшін Бойль-Мариотт заңы бойынша көлем мен қысымның көбейтіндісі берілген температурада тұрақты болуы керек. ( $PV = K$ ). Алайда азот үшін  $P = 1$  атм болғанда,  $PV = 100$  болса,  $P = 430, 86$  атм болғанда,  $P = 125,96$  болады екен, яғни көлем мен қысымның көбейтіндісі тұрақты емес екен. Реал газдардың (ауаның) Бойль-Мариотт заңынан ауытқуын Ломоносов та көрсеткен болатын. Тәжірибе жүзінде бұл мәселені Д. М. Менделеев пен А. В. Реньо да қарастырды.

Жоғарыда айтылған ауытқулар неғұрлым температура төмен болған жағдайларда, ал қысым артқан сайын ол соғұрлым күштірек болады. Реал газдардың идеал газдар заңынан ауытқулары екі түрлі себептермен болады: олар - реал газдарда молекулалардың арасында тартылу және тебілу күштері және реал газдар молекулаларының меншікті көлемі болатындықтан.

Молекулалардың өзара тартылуының нәтижесінде олардың арақашықтықтары азайып, газдың көлемі кемиді. Сол Ван-дер-Ваальс күшінің әсерінен болатын қысым *ішкі қысым* деп аталады. Ол тығыздықтың квадратына тура пропорционал болады, яғни:  $P = ad^2$ , мұндағы  $a$  – берілген газ үшін тұрақты шама. Газдың тығыздығы оның меншікті көлеміне кері пропорционал:  $d = 1/v$ ; ендеше  $P = a/v^2$ . Мұндағы  $v$  – газдың меншікті көлемі. Сонымен, біз газдың реал күйінің теңдеуін былай жаза аламыз:

$$(P + a/v^2)(V - b) = nRT \quad (23)$$

Бұл теңдеуді (23) *Ван-дер-Ваальс теңдеуі* деп атайды, мұндағы  $b$ - молекуланың көлеміне байланысты тұрақты шама, ол молекуланың меншікті көлемінен шамамен алғанда төрт есе аз, оны *қысылмайтын көлем* деп атайды.

Төмендегі кестеде кейбір газдар үшін  $a$  мен  $b$  -ның мәндері берілген:

**1.2-кесте. Кейбір газдар үшін  $a$  және  $b$  коэффициенттерінің мәндері**

|     |                          |                      |     |                          |                      |
|-----|--------------------------|----------------------|-----|--------------------------|----------------------|
| ГАЗ | $a$ м <sup>3</sup> /моль | м <sup>3</sup> /моль | ГАЗ | $a$ м <sup>3</sup> /моль | м <sup>3</sup> /моль |
|-----|--------------------------|----------------------|-----|--------------------------|----------------------|

|                |                   |                      |                  |                   |                        |
|----------------|-------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------------------|
| He             | $25,5 \cdot 10^8$ | $23,9 \cdot 10^{-6}$ | O <sub>2</sub>   | $1390 \cdot 10^8$ | $31,9 \cdot 10^{-6}$   |
| H <sub>2</sub> | $248 \cdot 10^8$  | $26,7 \cdot 10^{-6}$ | CO <sub>2</sub>  | $3660 \cdot 10^8$ | $42,8 \cdot 10^{-6}$   |
| N <sub>2</sub> | $1368 \cdot 10^8$ | $38,6 \cdot 10^{-6}$ | Cl <sub>2</sub>  | $6585 \cdot 10^8$ | $56,210 \cdot 10^{-6}$ |
| CO             | $1480 \cdot 10^8$ | $39,6 \cdot 10^{-6}$ | H <sub>2</sub> O | $5521 \cdot 10^8$ | $30,410 \cdot 10^{-6}$ |

Бұл кестеден  $a$  мен  $b$ -ның мәндері әр түрлі газдар үшін олардың полярлығы мен массаларына байланысты көбірек өзгередіні байқалады.

Газдардың тығыздығы азайған сайын реал газ күйінің теңдеуі идеал газ күйінің теңдеуіне жуықтай түседі.

Егер қысымды жоғарылатып, температураны төмендетсе, газдар сұйық күйге көшеді. 1823 жылы М. Фарадей хлор, аммиак сияқты газдарды қысу және салқындату арқылы сұйықтыққа айналдырды. Алайда ол кейбір газдарды, атап айтқанда, сутек, оттегі, көміртек (II) оксиді азот сияқты газдарды сұйылта алмады. Сондықтан ондай газдар (сұйықтыққа айналдырылмайтын болғандықтан), *“тұрақты” газдар* деп аталды. 1860 жылы Д. И. Менделеев, кейінірек 1869 жылы Т. Эндрьюс кез келген газдың шектік температурасы болатынын, одан кейін қандай бір үлкен қысым болса да оның сұйылмайтынын айтты. Ол температураны Д. И. Менделеев абсолюттік қайнау температурасы десе, Т. Эндрьюс кризистік (дағдарыстық) температура деп атады. Дағдарыстық температурадағы газдың сұйылтатын қысым *дағдарыстық қысым*, ал оған сәйкес көлем *дағдарыстық көлем* деп аталады.

Дағдарыстық температура, дағдарыстық қысым және оларға сәйкес дағдарыстық көлем жағдайларындағы *газды-газдың дағдарыстық жағдайы* деп атайды.

Кейбір газдардың дағдарыстық константалары 1.3-кестеде көрсетілген:

### 1.3-кесте

| Зат              | температура | қысым, н/м <sup>3</sup> | Көлем, л |
|------------------|-------------|-------------------------|----------|
| H <sub>2</sub>   | -239,9      | $12,97 \cdot 10^5$      | 0,064    |
| N <sub>2</sub>   | -127        | $33,93 \cdot 10^5$      | 0,090    |
| O <sub>2</sub>   | -118,8      | $50,35 \cdot 10^5$      | 0,078    |
| CO <sub>2</sub>  | -31,3       | $73,85 \cdot 10^5$      | 0,094    |
| H <sub>2</sub> O | -374,2      | $0,056 \cdot 10^5$      | 0,056    |
| He               | -267,9      | $2,7 \cdot 10^5$        | 0,057    |

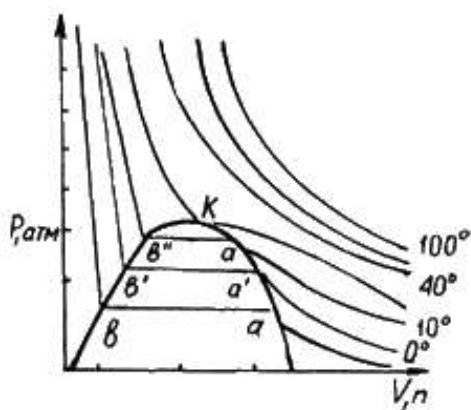
1.5-суретте тұрақты температурадағы реал газдың көлемі мен қысымының өзара қисық реал байланысы көрсетілген. Бұл

байланысты көрсететін қисықтар реал газ күйінің изотермалары деп аталады.

0°C температурасы сәйкес келетін изотерма газды қысқан сайын өз көлемін азаятынын көрсетеді. Көлем мен қысымның мәндері  $a$ -ға жеткенде көлемді әрі азайту  $b$  нүктесіне дейін газдың қысымын өзгертпейді. Әрі қарай көлемнің аздап өзгеруінің өзі-ақ қысымды күрт арттырып жібереді. Басқа изотермада да осындай заңдылықтар байқалады, тек температура артқан сайын қысымның горизонтальдік бөлігінің ұзындығы қысқара береді, яғни  $av \rightarrow a'v' \rightarrow a''v''$  деп, 31 °C температурасында тек бір нүкте ( $K$ ) болып, ал одан жоғары температураларда изотерманың горизонтальдік бөлігі болмайды. 1.5-суреттегі изотермалар  $C(IV)$  оксидінің қысылу кезіндегі тәжірибелік мәліметтер бойынша салынған.

Осы зерттеулер  $a$ ,  $a'$ ,  $a''$  нүктелеріне сәйкес келетін қысым мен көлемде газдың конденсациясының басталатынын көрсетті.

Конденсациялау процесі кезінде көлем азаяды, ал көлемнің нүктелеріне сәйкес келетін сұйықтық қаныққан сұйықтық деп аталады.



1.5-сурет. Реал газ теңдеуінің изотермасы

1.5-суреттегі  $K$  нүктесін дағдарыстық нүкте деп атайды. Осы нүктеге сәйкес келетін қысым мен көлемнің де дағдарыстық қысым ( $P_K$ ) және дағдарыстық көлем ( $V_K$ ) болатыны жоғарыда баяндалды. Газдардың ( $P_K$ ) және ( $V_K$ )-сын анықтаудың жанама жолдарының бірі Кальте мен Матиас ұсынған түзу сызықты диаметр ережесіне негізделген. Ол ереже бойынша

сұйықтық пен оның қаныққан буы бір-біріне байланысты болады:

$$\bar{d} = \frac{d_c + d_\delta}{2} = a - bt \quad (24)$$

Мұндағы  $\bar{d}$  — орташа тығыздық:  $d_c$  мен  $d_\delta$  сұйықтық пен оның қаныққан буының тығыздығы,  $a$  мен  $b$  -тұрақты шамалар.

Тәжірибе арқылы әр түрлі температурада  $d_c$  мен  $d_\delta$  мәндерін анықтап алып  $d$  мен  $T$  арасындағы тәуелділікті график түрінде салады. Температура артқан сайын сұйықтықтың тығыздығы кемиді де, оның буының тығыздығы артады, ал  $T_K$

температурасында олар өзара теңеседі. Сұйықтық пен будың орташа тығыздығын сипаттайтын барлық нүктелер  $T_K$  температурасына сәйкес келетін  $OT$  нүктесі арқылы өтетін түзудің (түзу сызықты диаметр) бойында жатады. Осы түзу сызықты диаметрдің ордината өсімен түзетін кесіндісі сандық тығыздыққа сәйкес келеді. Олай болса, дағдарыстық көлемді былайша табуға болады.  $v_K = M / d_K$ , Мұндағы  $M$ -газдың молекулалық массасы.

Дағдарыстық температураны білудің маңызы өте зор. Д. И. Менделеев кейбір газдардың сұйылмауының себебін оларды сұйылту кезіндегі тәжірибелерде газдардың абсолюттік қайнау температурасынан жоғары температурада жүргізілуінен деп түсіндірді. Егер тәжірибелер ол температурадан төменгі температураларда жүрсе, газдарды сұйылтуға болады деп көрсетті.

Шындығында кейінгі зерттеулер Менделеев пікірінің дұрыстығын дәлелдеді. Кейін оттегі, азот, сутек сияқты «тұрақты газдар» да сұйық күйінде алынды.

1895 жылы ауаны сұйылтатын алғашқы қондырғы іске қосылды. Соңғы кездерде сұйылтылған газдар өндірісте кең қолданыла бастады. Сұйық оттегі қопарғыш заттар алу үшін, авиация, металлургия т.б. өндірістерде, ал сұйық ауа лабораторияларда төменгі ( $-180^{\circ}\text{C}$ -қа дейінгі) температуралар алу үшін қолданылады. Хлор, аммиак сияқты газдарды сұйық күйінде болаттан жасалған баллондарда сақтап тасымалдайды.

### **3. Сұйықтықтар**

#### **3.1 Сұйық күйіндегі заттардың жалпы сипаттамасы**

Сұйықтықтардың кейбір қасиеттері газдардың, ал кейбір қасиеттері қатты денелердің қасиеттеріне ұқсас. Төменгі температураларда сұйықтық қасиеттері қатты дене қасиеттеріне жақындаса, жоғары температураларда (әсіресе, дағдарыстық температураларда) газдардың қасиеттеріне жуықтай түседі. Дағдарыстық температурада сұйықтықтың газға айналу процесі, сондай-ақ кері процесс те болады.

Көптеген уақыт бойы сұйықтықты бейберекет орналасып қозғалатын молекулалардан тұрады деп есептеген. Алайда кейінгі кездегі ізденістер олардың ішкі құрылымының газ емес, тіпті қатты дененің ішкі құрылымынан да күрделірек екенін көрсетті.

Газдарға қарағанда сұйықтықтардың тығыздығы көбірек және мольдік көлемдері азырақ болады. Мысалы, судың көлемін 1%-ға

азайту үшін оған 200 атм ( $203 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$ ) қысым жұмсау керек, ал газдың көлемін 1%-ға азайту үшін көрсетілген қысымнан 20000 есе аз қысым жеткілікті. Бұдан сұйықтықтың өте аз сығылатынын байқаймыз. Қысым артқан сайын сұйықтықтың сығылуы бұрынғыдан да қиындай түседі. Көптеген сұйықтықтардың мольдік көлемі аддитивтік шама, яғни топтасқан атомдық көлемдердің қосындысына тең. Мысалы, гексанның  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  мольдік көлемі көмірсутектің С алты атомдық және сутектің он төрт атомдық көлемдерінің қосындысына тең. Сұйықтықтардың мольдік рефракциясы да - аддитивтік шама:

$$R_d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2 \cdot d} M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} V_M \quad (25)$$

Мұндағы М-молекулалық масса; d-сұйықтықтың тығыздығы;  $V_M$  - мольдік көлем; n-сыну көрсеткіші; D индексі n-нің (натрийдің) D сызығына (сары сызық) сәйкес келетінін көрсетеді.

Сыну көрсеткіштерін тәжірибе нәтижесі бойынша есептеген мәліметтерден күрделі органикалық молекулалардың құрылымы туралы біраз мәселелер түсіндіріледі. Мысалы, сыну көрсеткішін өлшеу арқылы май, сыра, арақ-шараптардың сапасын білуге, қан, асқазан шырындарын талдауға болады.

Сұйықтықтардың сығылуының өте аз болуы олардың ішкі қысымдарының көп болуына байланысты. Сұйықтықтың ішкі қысымдарын өлшеуге болмайды, оларды сұйықтықтардың сығылу көрсеткіштерін біле отырып есептеуге болады. Кейбір сұйықтықтардың ішкі қысымдары мынадай:  $\text{H}_2\text{O} = 14600 \text{ атм}$  ( $15 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$ ), этил спирті - 3900 атм ( $3,95 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$ ), бензол - 380 атм ( $3,85 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ), эфир - 270 атм ( $2,75 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ ) және с.с.

Сұйықтықтардың ішкі құрылымы толық зерттелмегендіктен, сұйық зат күйінің жалпы теориясы осы уақытқа дейін жасалынған жоқ.

Сұйықтықтардың кейбір қасиеттерін алдын-ала білу немесе есептеу өте қиын. Ал газдар мен қатты денелер үшін ондай есептеуді жасауға болады. Сұйықтықтар үшін жалпы теория жасаудың қиындығын сұйықтық молекулаларының әрекеттесуінің күрделілігімен түсіндіруге болады.

Көптеген сұйықтықтардың молекулалары-полярлық молекулалар. Ондай сұйықтықтарда полярлы емес молекулаларда болатын молекула аралық әрекеттесуден басқа, молекулалар арасында дипольдік әрекеттесу де болады. Полярлық

молекулалардың өзара тартылуының нәтижесінде олар комплекс (кешен) түзеді. Ондай кешеннің тұрақтылығы температураға байланысты. Осындай кешендердің түзілуін *ассоциация (шоғырлану, бірігу)* деп атайды. Оларға су, спирттер, сұйық аммиак, ацетон, т.б. сұйықтықтар жатады. Сұйықтық ассоциациясының дәрежесі сұйықтықтың әрқайсысы әр түрлі шамада екенін білдіреді. Күшті ассоциацияланған сұйықтықтың қасиеттері ассоциацияланбаған сұйықтықтың қасиеттерінен өзгеше болады. Мысалы, ассоциацияланған сұйықтықтың сулану жылуы көп, ал ұшқыштығы аз болады.

Қатты денелердің көбінесе анизодиаметрлік қасиеттері болады, ал сұйықтық болса, олар аморфты және изотропты, яғни сұйықтықтың қасиеттері бағытқа тәуелді болмайды. Рентгендік талдау бойынша сұйықтық молекулаларының ультрамикроскоптық көлемде белгілі бір ретпен орналасатыны байқалған, ондай реттілік уақыт және кеңістік бойынша өзгеріп тұрады. Бұндай құбылыстар шынылар үшін жоғары температурада, ал су, бензол, сынап және т.б. сұйықтық үшін бөлмелік температурада байқалады.

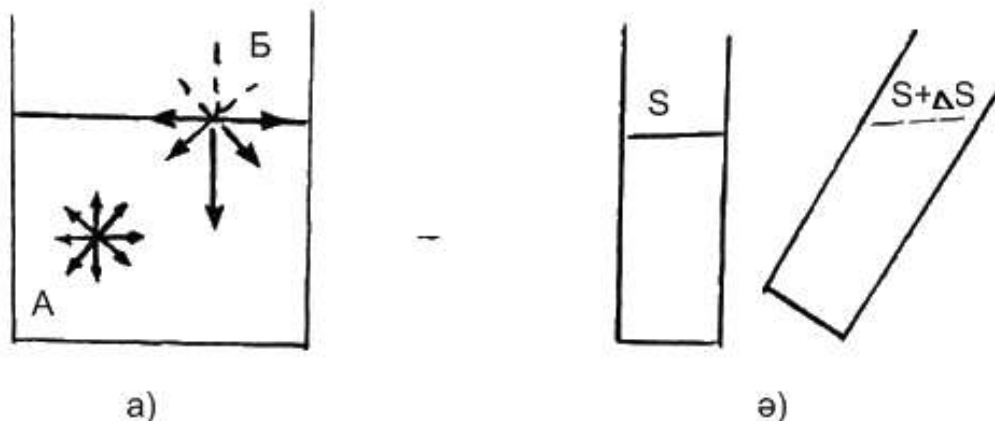
Сұйықтықтың газдан өзгешелігінің бірі – оның бөлу беті, беттік энергиясы болады.

Сұйықтықтың физикалық қасиеттерінің ішіндегі ең маңыздылары – беттік керілу (керіліс), тұтқырлық және олардың қаныққан буларының қысымы. Енді сұйықтықтың осы қасиеттеріне тоқталайық.

### 3.2 Беттік керілу

Кез келген сұйықтық ішіндегі және бетіндегі молекулалар әр түрлі жағдайда орналасады. Себебі сұйықтықтың көлеміндегі молекуланы басқа молекулалар қоршап тұрады (1.6<sup>а</sup> сурет), сондықтан жан-жағындағы тартылыс күштері бірдей болады (*A* жағдайы). Ал молекула бетке жақын немесе бетте орналасса, оның газ (ауа) молекулалары тартылыс күштерінен сұйықтық молекулаларының тартылыс күштерінің басым болуынан шешуші *P* күші бетке перпендикуляр болып, сұйықтық ішіне қарай (*Б*-жағдайы) бағытталады да, беттегі молекулаларды ішке тартуға тырысады. Осы күшті *ішкі күш*, немесе *ішкі қысым* деп атайды. Сұйықтық бетінің бірлік периметріне әсер ететін ішкі қысым *беттік керілу* деп аталады. Сұйықтықтың ішкі қысымы көп болса, оның беттік керілуі де көп болады. Беттік керілу сұйықтық

табиғатына байланысты. Беттік керілуді беттің  $1 \text{ см}^2$  жазықтықта жұмсалатын жұмыспен (энергиямен) сипаттауға болады (1.6-сурет). Ыдысты қисайтқанда механикалық жұмыстан басқа сұйықтықтың бетін көбейтуге де біраз энергия жұмсалады.



**1.6-сурет. Беттік керілуді күшпен (а) және энергиямен (ә) сипаттауға арналған сұлбалар**

Ол энергия сұйықтықтың беттік керілуін жеңуге кететін энергияға тең. Яғни беттік керілу  $1 \text{ см}^2$  бет алуға жұмсалған энергиямен есептеледі. Оның бірлік өлшемі эрг/ $\text{см}^2$ . Олай болса,  $1 \text{ дин/см} = 1 \text{ эрг/см}^2$  екенін көреміз, бұл екеуі де - беттік керілудің бірлік өлшемдері. Егер бірлік ӨЖ (СИ) жүйелері бойынша өлшенсе, онда беттік керілу өлшемдері н/м немесе дж/ $\text{м}^2$  болады. Әдетте беттік керілу  $\sigma$  әрпімен белгіленеді.

Беттік керілу сұйықтықтың табиғатына байланыстылығын мына кестеден көруге болады.

**1.4-кесте. Сұйықтықтардың беттік керілуі**

| Сұйықтық    | $t^\circ\text{C}$ | $\sigma$ дин/см | сұйықтық | $t^\circ\text{C}$ | $\sigma$ дин/см |
|-------------|-------------------|-----------------|----------|-------------------|-----------------|
| этил спирті | 0                 | 24,0            | аналин   | 20                | 42,9            |
| -“-         | 20                | 22,0            | глицерин | 20                | 63,0            |
| -“-         | 50                | 22,60           | су       | 20                | 72,5            |
| Бензол      | 20                | 20,7            | сынап    | 20                | 471,6           |

Кестеден этил спиртінің беттік керілуі температура артқан сайын кемитінін көреміз. Кез -келген сұйықтықтың беттік керілуі температураға байланысты сызықты түрде кемиді де, дағдарыстық нүктеде нөлге айналады. Таза сұйықтық үшін дағдарыстық нүкте-

сол сұйықтықтың қайнау температурасы, ал сұйықтықтар қоспасы үшін екі сұйықтықтың өзара еру температурасы болады.

Сұйықтықтың беттік керілуі, оның тығыздығы және сұйықтық буының тығыздығы арасындағы байланысын 1921 ж. А. И. Бачинский анықтады:

$$\sigma = (c d - \Delta)^2 \quad (26)$$

Мұндағы  $c$ -тұрақты шама, ол заттың табиғатына байланысты;  $d$  мен  $\Delta$  –сұйықтық пен сұйықтық буының тығыздықтары.

Теңдеуді (26)  $c$  бойынша түрлендіру арқылы төрт дәрежедегі түбір астынан шығарып, теңдіктің екі жағын да молекулалық массаға ( $M$ ) көбейтсек, онда:

$$P = M \cdot C^{1/4} = M \cdot \sigma^{1/4} / (d - \Delta) \quad (27)$$

Сегден ( $M \cdot -C^{1/4}$ ) өрнегін *парахор* деп атап,  $P$  әрпімен белгілейді. Сегден парахордың сұйықтық үшін аддитивтік шама екенін, яғни оның молекуладағы жеке атомдар мен байланыстардың парахорларының қосындысына тең болатынын көрсетті. Мысалы, бензолдың парахоры былайша есептеледі:

$PC_6H_6 = 6(C) + 6(H) + 3$  қос байланыс +1 (алты мүшелік сақина) = 207,1.

Ал формула (27) бойынша тәжірибелік мәліметтері негізінде тапқан бензол парахорының мәні 205,2-ге тең болады. Парахорды білу органикалық заттардың құрылымын анықтауға мүмкіндік береді. Қазіргі кезде көптеген заттардың парахорларының мәндері кестелер түрінде беріледі.

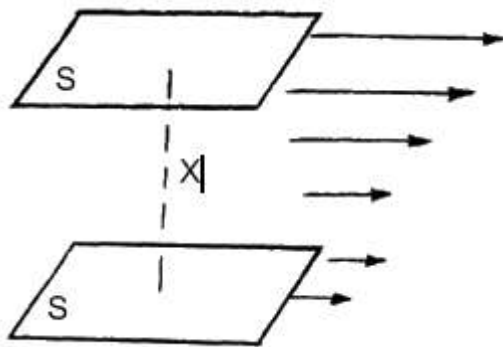
Дағдарыс нүктесінен қашығырақ температураларда сұйықтық буының тығыздығын ескермей-ақ теңдеуді (27) былай жазуға болады:

$$P = M / d \sigma^{1/4}$$

Мұндағы  $M/d = V$ ;  $V$ -сұйықтықтың мольдік көлемі, егер  $\sigma = 1$  болса, теңдеуден (28) сұйықтық парахоры оның мольдік көлеміне тең болатынын байқаймыз.

### 3.3 Сұйықтықтың тұтқырлығы

Сұйықтықтың бір-біріне параллель бағытта яғни ламинарлық қозғалыста болатынын қарастырайық (1.7-сурет).



1.7-сурет. Тұтқырлықты түсіндіретін сұлба

Осы сұйықтың беткі қабатын  $u$  жылдамдықпен жылжытатын болсақ, онда молекулалардың арасындағы әрекеттесулерге байланысты сұйықтың төменгі қабаттары қозғалады. Алайда қабат беттен қашықтаған сайын олардың жылжу жылдамдықтары да кемуі береді. Егер жоғарғы қабат өзімен бірге төменгі қабатты жылжытуға

тырысса, төменгі қабат керісінше жоғарғы қабаттың жылжуын тоқтатуға тырысады. Сөйтіп сұйықтың жылжуының кедергісі пайда болады, ол *ішкі үйкеліс* немесе *тұтқырлық* деп аталады. Ішкі үйкелістің күші Ньютон теңдеуімен өрнектеледі:

$$f = \eta \cdot du/dx \quad (29)$$

Мұндағы:  $s$ -жанасатын қабаттардың ауданы;  $du/dx$  сұйықтың жылжу бағытына перпендикуляр бағыттағы жылдамдық градиенті;  $\eta$  *ішкі үйкеліс коэффициенті* немесе *тұтқырлық коэффициенті*, кейде ол *динамикалық тұтқырлық* деп те аталады.

Сұйықтың берілген градиентте бір қалыпты қозғалу үшін оған ішкі үйкеліс күшіне тең күш әсер етуі керек:

$$F = -f \quad (30)$$

Теңдеудегі (29)  $S=1 \text{ см}^2$  және  $du/dx$  болса, онда  $\eta = f$  яғни *тұтқырлық коэффициенті* дегеніміз *бірлік аудандағы сұйықтың параллель қозғалыста жылжытатын күші мөлшері*, теңдеудегі (29)  $X\text{-см}$ ;  $U\text{-см/сек}$ :  $S=\text{см}^2$  болғанда тұтқырлықтың бірлік өлшемі  $\text{г см}^{-1} \text{сек}^{-1}$  болады. Оны *пуаз* деп атайды. Ол француз ғалымы Пуазейляның құрметіне аталған. Пуаздың 100 есе кіші шамасы-сантипуаз жиі қолданылады. ӨЖ(СИ) бойынша 1 п (пуаз) 0,1 па·сек (паскаль-секунд) болады. Мысалы, судың тұтқырлық коэффициенті  $20^\circ\text{C}$ -та 1 сп/сантипуазға/тең.

Тұтқырлық коэффициентіне кері шамасын  $1/\eta$  *аққыштық* деп атайды. Тұтқырлық коэффициенті сұйықтың табиғатына байланысты болады. Мына кестеде кейбір сұйықтың  $20^\circ\text{C}$ -дегі салыстырмалы тұтқырлықтары көрсетілген.

**1.5-кесте. Сұйықтықтың салыстырмалы тұтқырлығы (20°C, сантипуаз бойынша)**

| Зат            | V       | зат        | V      |
|----------------|---------|------------|--------|
| күкіртті көмір | 0,43    | цитоплазма | 6,0    |
| Бензол         | 0,79    | майсана    | 1250,0 |
| Су             | 1,0     | глицерин   | 1490,0 |
| Қан            | 4,5-6,0 |            |        |

Ерітінділердің тұтқырлығы таза еріткіштерден көбірек болады. Тұтқырлығына байланысты сұйықтықтың аққыштығын *оңай* және *нашар ағатын сұйықтық* деп екіге бөлуге болады. Оңай ағатын сұйықтыққа эфир, хлорформ, метил спирті, глицерин т.б. жатады.

Сұйықтықтың тұтқырлық коэффициенттері температураға да байланысты: кез келген сұйықтық тұтқырлығы температура артқан сайын кемиді. Өте төменгі температурада кейбір сұйықтықтардың тұтқырлығы (шыны, шайыр, өсімдік майлары т.б.) қатты денелердің беріктігімен шамалас болады.

Тұтқырлыққа қысым да күшті әсер етеді. Егер тұтқырлық 1000 -2000 атм-ға дейін қысымға байланысты түзу сызықты түрде өссе, одан жоғары атмосферада тұтқырлық геометриялық прогрессиямен өседі. Әр түрлі бөлшектерді майлайтын сұйықтықтың тұтқырлығы-сұйықтық сапасын көрсететін негізгі техникалық көрсеткіштердің бірі.

Майлайтын сұйықтық тұтқырлығының жоғары температурада азайып, төменгі температурада көбейіп кетпей, бір қалыпты болуы автомобиль бөлшектерінің бір қалыпты ұзақ жұмыс істеуіне мүмкіндік береді. Сондықтан майлайтын сұйықтықты таңдап алардан бұрын олардың тұтқырлықтарын әрі төменгі, әрі жоғары температурада зерттеп алған жөн.

### **3.4 Будың қысымы**

Газ молекулалары сияқты сұйықтық молекулаларының қозғалу жылдамдығы бірдей болмайды. Өте жылдам қозғалатын, яғни кинетикалық энергиясы көп молекулалар сұйықтық ішінен бетке жеткенде астыңғы қабаттағы молекулалардың тартылысын жеңіп, буға (бу фазасына) ауысады. Бұл құбылыс әр түрлі температурада жүреді: неғұрлым температура жоғары болса, бұл процесс те соғұрлым жылдам өтеді. Сұйықтықтың булануы жабық ыдыста

болса, онда буға айналған молекулалар өзара қабырғаға соқтығысу нәтижесінде артық кинетикалық энергияларын жоғалтып, қайтадан сұйықтыққа айналуы мүмкін. Осы булануға кері процесс, яғни будың сұйықтыққа қайта айналуы будың сұйықтыққа *конденсациялану процесі* деп аталады.

Белгілі бір уақытта, булану мен конденсация процестерінің жылдамдықтары өзара теңескенде, тепе-теңдік орнайды. Тепе-теңдік орнағандағы сұйықтықпен тепе-теңдіктегі бу *қаныққан бу* деп аталады, ал ондағы қысым *сұйықтықтың қаныққан буының қысымы* деп аталады.

Белгілі температурада оған сәйкес белгілі бір қаныққан будың қысым болатыны тәжірибе арқылы анықталады: ол сұйықтық пен будың мөлшеріне тәуелсіз болады.

Егер қаныққан бу қысымы сыртқы қысымға тең болса, онда булану өте қарқынды түрде жүреді, оны *қайнау* деп атайды.

Қайнау кезінде сұйықтық бетінде ғана емес, оның ішкі жағындағы молекулалар бу көпіршіктерін түзіп, буға айналады.

Қайнауға сәйкес келетін температура *сұйықтықтың қайнау температурасы* деп аталады.

Сонымен булану кез келген температурада болса, қайнау тек белгілі температурада ғана, яғни бу қысымы сыртқы қысымға тең болған жағдайда ғана болады. Төменгі температураларда бу қысымы баяу өседі де, жоғары температураларда өте жылдам болады.

Бу қысымының қисығы дағдарыстық нүктеде бітеді, ол температурада сұйықтық буға айналу үздіксіз болады, яғни сыртқы қысым артқан сайын сұйықтықтың қайнау температурасы да артады. Сұйықтық атмосфералық қысымда (760 мм. с.б.) қайнайтын температурасы *қалыпты қайнау температурасы* деп аталады.

Будың қысымын анықтаудың бірнеше тәсілдері бар. Оларды *статикалық, динамикалық және үрлеу* тәсілдері деп үш негізгі топқа бөлуге болады.

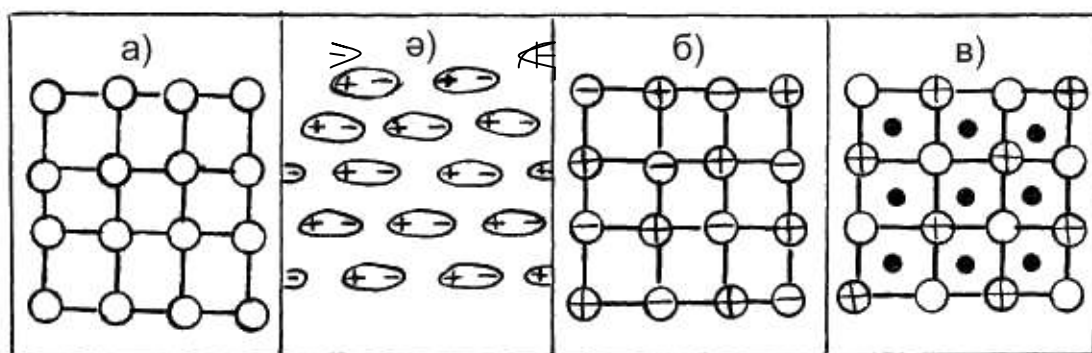
Будың қысымы-заттардың негізгі сипаттамаларының бірі.

## **4 Қатты заттар**

### **4.1 Кристалдардың ішкі құрылымының жалпы сипаттамасы**

Сыртқы пішіні бар, сол пішінді өзгертуге жұмсалған сыртқы әсерге қарсыласа алатын заттарды *қатты заттар* деп атайды.

Заттар белгілі бір жағдайда қатты күйге айнала алады. Сұйық пен газ күйлерінен қатты дененің айырмашылығы ол сыртқы деформациялық күш тоқтағанда (әрине деформациялық күш денеге қайтымсыз өзгерістер тудырмаса), бастапқы пішініне қайтып келе алады. Қатты денелер *кристалдық* және *аморфтық* күйде болады. Олардың қасиеттері әр түрлі. Кристалдық күйдегі қатты заттардың белгілі бір балқу температурасы болады, ал аморфтық күйдегі қатты заттардың белгілі бір балқу температурасы болмайды. Олар қыздырғанда біртіндеп жұмсарып барып сұйық күйге ауысады.



**1.8-сурет. Кеңістік торлардың сұлбасы: а) атомдық; ә) молекулалық; б) иондық; в) металдық**

Аморфтық заттар жұмсару кезіндегі температура аралықтарында барлық: тұтқырлық, жылуsыйымдылық, электрөткізгіштік, диэлектрлік тұрақтылық т.б. физикалық қасиеттерін өзгертеді. Шыны, шайыр, полимерлер т.б. әр түрлі заттар аморфтық заттарға жатады.

Аморфтық заттар әр түрлі бағытта бірдей қасиеттер көрсетсе, олар *изотропты заттар* деп аталады, ал кристалдық заттардың бағытқа байланысты кейбір қасиеттері өзгереді, сондықтан олар *анизотропты заттар* деп аталады. Ондай бағытқа байланысты өзгертін қасиеттер мыналар: сыну көрсеткіші, механикалық мықтылық, еру жылдамдығы, жылуөткізгіштік, электрөткізгіштік т.б. Кристалдардың берілген затқа тән пішіні болады. 1749 жылдың өзінде-ақ М. В. Ломоносов кристалдың сыртқы пішіні оның көрінбейтін ішкі құрылымына байланысты деген болатын.

Қазіргі кездегі рентгендік талдаудың нәтижесінде көптеген аморфтық заттардың кристалдық күйде, ал кристалдық заттарды аморфтық күйде алуға болатыны белгілі, сондықтан қатты заттың аморфтық және кристалдық күйлері болады деген жөн.

Кристалдар кеңістікте белгілі бір тәртіппен орналасқан молекулалар, атомдар немесе иондардан тұрады. Олар *кеңістіктік тор* немесе *кристалдық тор* деп аталады.

Әр түрлі кристалдық торлардың сұлбасын 1.8-суреттен көре аламыз.

Кристалдарды әр түрлі көрсеткіштер бойынша топтауға болады. Физикалық химияда оларды кеңістік тордағы құрылымдық элементтердің арасындағы байланыстың табиғатына қарай топтайды. Ол көрсеткіш бойынша кристалдық торлар иондық, ковалентті (атомдық), молекулалық және металдық болып бөлінеді.

1. **И о н д ы қ т о р л а р.** Ондай торлар өзара дұрыс кезек алмасып келіп отыратын бір-біріне заряды қарама-қарсы иондардан тұрады (1.8-суреттегі *б* жағдайы). Электронға ынтықтылығының айырмашылығы өте көп болатын химиялық элементтер иондық тор түзеді (мысалы, натрий хлоридінің иондық торы). Иондық тордағы қарама-қарсы иондар өзара электростатикалық тартылу күші арқылы байланысады. Ол күштің шамасы өте көп болғандықтан, иондық торы бар қосылыстар берік, балқу температурасы өте жоғары, суда ерігіш және электрөткізгіштігі де жоғары болып келеді. Иондық торлар көптеген тұздарға тән болады. Иондық торлары бар заттардың еруі тордың энергиясына, иондар шамасының сольваттануына тәуелді болады. Еріткіш молекуласының полярлығы артқан сайын иондық торы бар заттардың еруі де артады.

2. **К о в а л е н т т і к ( а т о м д ы қ ) т о р л а р.** Ондай торлар жұптаспаған электрондары болатын атомдардың өзара әрекеттесуінен, яғни атомдар арасында коваленттік байланыстан пайда болады. Коваленттік байланыс та өте күшті. Сол себептен ондай байланысы бар заттар берік, қатты, ұшқыштығы аз, балқу температуралары жоғары болып келеді. Коваленттік торлары бар заттарға алмаз жатады. Мұнда көміртектің әрбір атомы төрт коваленттік байланыс түзеді, олар тетраэдрдің төрт бұрышына бағытталған, ал байланыс түзіп тұрған көміртек атомы тетраэдрдің орталығында болады. Осындай тордағы көміртек атомдарын кремний, бор және т.б. элементтермен де ауыстыруға болады (мысалы, кремний карбиді). Коваленттік торлары бар заттарды қатты күйден сұйық күйге айналдыру үшін барлық ковалентті байланыстарды үзу керек, ол үшін көп энергия жұмсалады

(мысалы, жоғарыда айтылған кремний карбиді  $3000^{\circ}\text{C}$ , ал алмаз  $3500^{\circ}\text{C}$ -ден артық температураларда балқиды).

Атомдық торлар – бейметалды элементтерден құралады (мысалы, көміртек, бор, кремний, карбид және т.б.).

Көптеген атомдық торлары бар нитридтер, фосфидтер, боридтер, карбидтер т.б. заттар техникада көбірек қолданылады. Өйткені олар - температураға төзімділігі, қаттылығы жоғары және өте қиын балқитын заттар.

3. М о л е к у л а л ы қ т о р л а р. Мұндай торлар молекулалардан түзіледі. Олардың арасындағы байланыс ван-дер-ваальс күштерінің нәтижесінде болады. Әрине бұл күш иондық және коваленттік күштерден әлдеқайда әлсіз және молекулалардың арасы қашықтаған сайын ол күштің шамасы кемиді. Молекулалар арасындағы күш әлсіз болғандықтан, мұндай торлары бар заттар төменгі температураларда балқиды, ұшқыш болып келеді, суда нашар ериді, керісінше өздеріне құрылымы ұқсас сұйықтықтарда (органикалық) жақсы ериді. Молекулалық торлар инертті газдардың, сутек және оттектің кристалдарынан түзіледі. Көптеген органикалық заттар молекулалық торлары бар заттардың өкілдері ретінде қарастырылады.

4. М е т а л д ы қ т о р л а р. Олар – кәдімгі металдарға тән қасиет. Металдық торларда оң зарядты иондар және олардың арасындағы бос электрондар-*электрондық газдар* болады. Оң зарядты иондар әлсіз байланысқан электрондарды жоғалту нәтижесінде түзілсе, олардың арасындағы электрондар біресе бірінші ядроны, біресе екінші ядроны айналып, иондар арасында байланыс түзеді. Осы байланысты *металдық байланыс* деп атайды. Бос электрондардың болуы металдар мен кейбір қорытпаларда мынадай қасиеттердің: жоғары электрөткізгіштік және жылу өткізгіштік, металдық жылтырлық, радиотолқындарын шағылдыру т.б. пайда болуына себеп болады. Металдық байланыстар металдардың беріктігін, жоғары балқу температураларын, ұшқыштығының нашарлығын қамтамасыз етеді.

Графит, каолин сияқты көптеген заттардың кристалдары қабат-қабат торлар түзеді. Мысалы, графиттің торында екі түрлі күш әсер етеді: біреуі – жазық қабаттағы атомдардың арасындағы коваленттік байланыс, екіншісі – қабаттардың арасында әлсіз молекулааралық байланыс. Екінші байланыстың нәтижесінде

графит атомдық моноқабаттарға бөлінеді. Сондықтан да графитпен жазуға болады.

Осы жоғарғыда қарастырылған төрт байланыстан басқа аралас байланыстары бар кристалдар да кездеседі. Мысалы, кристаллогидраттарда тұздардың катиондары мен аниондарының арасында иондық, ал анионның құрамындағы атомдар арасында коваленттік және су молекулаларының арасында полярлық байланыстар болады.

Иондық және коваленттік байланыстары бар кристалдардың аралық жағдайында болатын жартылай өткізкіш кристалдар да бар.

Олардың электрөткізгіштік механизмі ерекше болып келеді. Жартылай өткізгіштер электр тоғын тасымалдаушы электрондар немесе “тесіктер” болады. Осыған орай егер ток тасымалдаушы электрондар болса, оларды *n – жартылай өткізгіштер* деп, егер “тесіктер” болса, *p-жартылай өткізгіштер* деп атайды. Ғылым мен техникада жартылай өткізгіштердің маңызы зор.

#### **4.2. Изоморфизм және полиморфизм**

1819 жылы Э. Митчерлих  $KH_2PO_4$  және  $KH_2AsO_4$  тұздарының кристалдарын қарастыра отырып, құрамы бірдей, химиялық қасиеттері ұқсас заттардың кристалдық пішіндері де ұқсас екенін тапты. Бұл құбылысты Митчерлих *изоморфизм* деп атады. Кейіннен ғалымдар химиялық құрамы мен кристалдық пішіндерінің арасындағы ұқсастықтары бар әр түрлі заттар тапты. Заттардың изоморфты болуы үшін мынадай талаптар орындалуы керек:

- 1) заттар химиялық тұрғыдан өте ұқсас, яғни кристалдағы атом, ион және молекулалардың байланыстарының түрлері де бірдей болуы;
- 2) кристалдық тордың түрлері де бірдей болуы;
- 3) кристалдық торды құратын бөлшектердің тиімділік радиустары бір-біріне жақын немесе бірдей болуы;
- 4) кристалдағы иондардың поляризациялануы да өте жақын немесе бірдей болуы керек.

Изоморфизмді ашу кристалдық тор пішінінің химиялық құрамға тәуелділігін зерттеуге көп мүмкіншілік береді. Химиялық элементтерді топтауда және олардың атомдық массаларын анықтауда да изоморфизмнің маңызы зор.

Кез келген кристалдық заттардың белгілі бір пішіні болатынын білеміз. Алайда кейбір заттардың бірнеше кристалдық пішіндері болады. Ол *заттар модификациясы* деп аталады. Заттардың осындай қасиетін *полиморфизм* деп атайды. Мысалы, табиғи көміртек әр түрлі жағдайға байланысты алмаз (текше) және графит (гексагональ) түрінде кристалданады. Олардың физикалық қасиеттері бір-біріне ұқсамайтыны белгілі. Ал мұз қысым мен температураға байланысты жеті түрлі кристалдық пішінде болады.

Полиморфизм минералдардың арасында да көп тараған. Мысалы, кальций карбонаты  $CaCO_3$  табиғатта арогонит және кальцит түрінде кездеседі. Олардың ішкі құрылымы бір-біріне мүлде ұқсамайды.

Заттардың полиморфтық модификациялары сыртқы жағдай өзгергенде бірі екіншісіне өзгереді. Кейбіреулері атмосфералық қысымда бір күйден екінші күйге және керісінше өздігінен ауысса (мысалы, ромбалық күкірт моноклиндік күкіртке және керісінше), кейбіреулері тек бір бағытта өзгереді (мысалы, алмаз графитке айналады да, қайтадан алмазға ауыса алмайды).

Полиморфтық түрлену заттардың әр түрлі физикалық және химиялық қасиеттерін өзгертеді және кристалдың ішкі құрылымының өзгеруіне байланысты жылулық эффектiлер де байқалады.

Полиморфизмнің техникада маңызы өте зор. Темірдің полиморфизмі темір қорытпаларын термиялық өңдеуде оларға қажетті магниттік, механикалық және басқа қасиеттер беруге қолданылады.

Кремнеземнің ( $SiO_2$ ) полиморфтық түрленуі керамикалық заттарда, шыны, басқа да отқа төзімді материалдарды күйдіруде пайдаланылады.

#### **Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар:**

1. Агрегаттық түрлену дегеніміз не?
2. 1 агрегаттық күйде, 2 агрегаттық күйде, 3 агрегаттық күйде болатын заттарға мысал келтіріңіздер.
3. Бойль-Мариотт заңын тұжырымдаңыз.
4. Гей-Люссак және Шарль заңдарын тұжырымдаңыз.
5. Идеалдық газ күйінің теңдеуін қорытып шығарыңыз.
6. Идеал газдар мен реал газдардың айырмашылықтарын көрсетіңіз.
7. Беттік керілу дегеніміз не? Оның өлшем бірліктерін көрсетіңіз.

8. Тұтқырлық деп нені айтады? Ньютон теңдеуін жазыңыз.
9. Сұйықтықтың қаныққан буының қысымы, қайнау, қату температурасы деп нелерді айтады?
10. Қатты денелердің кристалдық және аморфтық күйлеріндегі қасиеттерінің қандай айырмашылықтары болады?
11. Кристалдық торлардың қандай түрлерін білесіз?
12. Изоморфизм және полиморфизм деп нелерді айтады? Мысал келтіріңіз.

• ***I – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:***

Заттардың агрегаттық күйінің сипаттамасын; газдардың заңдарын – Гей-Люссак, Шарль, Бойль-Марриотт, Авогадро заңдарын; идеалды газ күйінің теңдеуін; газдардың кинетикалық теориясын; реалдық газдардың ерекшеліктерін; сұйықтықтардың жалпы сипаттамасын; беттік керілуді; сұйықтықтың тұтқырлығын; Ньютон теңдеуін; бу қысымын, қайнау, сұйықтықтың қайнау температурасын, қатты денелердің (кристалдардың) ішкі құрылысының жалпы сипаттамасын; иондық, коваленттік, металдық және молекулалық торларды; изоморфизм және полиморфизм құбылыстарын ***білуге тиістісіз.***

## **II-тарау**

### **ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА**

#### **1. Химиялық термодинамикаға кіріспе. Негізгі түсініктер, анықтамалар және шамалар**

Алғашқы кезде термодинамика жылу мен жұмыстың бір-біріне түрленуін қарастырды, сондықтан да *термодинамика* (*термо* грекше – жылу, температура, *динамика* – күш, жұмыс, қозғалыс) деп аталды.

XIX ғасырдың екінші жартысында термодинамиканың зерттеу ауқымы кеңейе бастады. Қазіргі кезде термодинамика заңдарына негізделіп электрлік және тоңазытқыш машиналарындағы, бу турбиналарындағы, іштен жанатын двигательдегі, гальваникалық элементтегі процестер, әр түрлі химиялық реакциялар мен

биологиялық құбылыстар, жер қыртысындағы және атмосфералық құбылыстар зерттелінеді.

Сонымен энергияның бір түрден басқа бір түрге айналу заңдылықтарын зерттейтін ғылым *термодинамика* деп аталады. Термодинамика жалпы (немесе физикалық), *техникалық* және *химиялық* болып үшке бөлінеді. *Жалпы термодинамика* термодинамика заңдарын зерттеп, солардың қатты, сұйық және газ тәрізді заттардың қасиеттеріне қолданылуын қарастырады. *Техникалық термодинамикада* термодинамиканың жалпы заңдылықтары жылу мен жұмыстың өзара түрлену процестерін сипаттау үшін қолданылады. *Химиялық термодинамика* мынадай негізгі мәселелерді қарастырады:

а) әр түрлі химиялық заттардың немесе бір заттың әр түрлі фазаларының тепе-теңдікте болу жағдайлары;

ә) белгілі бір жағдайда химиялық реакцияның немесе фазалар түрленуінің өздігінен жүру мүмкіндігі;

б) химиялық реакция кезіндегі жылу мен энергияның басқа түрлерінің қарым-қатынастары;

в) тепе-теңдік және химиялық реакцияның бағыты туралы мәселелерді сандық түрде көрсететін қасиеттерді өлшеу тәсілдеріне негіз болатын принциптер.

Термодинамика төрт постулатқа негізделген. Оларды *термодинамиканың бастамасы*, *заңы* немесе *принциптері* деп те атайды. Бұрынғы оқулықтарда осылардың тек екеуі - термодинамиканың бірінші және екінші заңдары ғана қарастырылатын. Қазіргі кезде бұларға термодинамиканың тағы екі заңы - нөлінші және үшінші заңдары қоса қарастырылады.

*Термодинамиканың нөлінші заңы* басқаша жылу тепе-теңдігінің өтпелігі туралы заң деп те аталады. Оны 1931 ж. Р. Фаулер ұсынған.

*Термодинамиканың бірінші заңы* басқаша энергияның сақталу заңы ретінде де белгілі. Ол заңды жалпы түрде ең алғаш 1748 ж. М. В. Ломоносов ұсынды.

Кейінірек Г. И. Гесс, Р. Майер, Д. П. Джоуль, Г. Гельмгольцтердің еңбектерінің нәтижесінде ол заң одан әрі дамып, қазіргі түсініктемесіне ие болды.

*Термодинамиканың екінші заңы* энтропияның өсу заңы ретінде мәлім. Ол әр түрлі энергиялардың жылуға толық айналуын, ал жылудың жұмысқа толық айналмайтынын көрсетеді.

*Термодинамиканың үшінші заңы* Нернстің жылулық постулаты ретінде белгілі. Ол дене температурасының абсолюттік нөлге жетпейтіндігін көрсетеді.

Термодинамикада қарастырылатын түсініктердің ішінде уақыттың жоқ екенін айта кеткен жөн. Өйткені термодинамика процестер мен жүйенің күйін зерттейді де, сол себептен процестің жылдамдығы мен механизмі туралы зерттеумен шұғылданбайды.

Басқа пәндер сияқты термодинамиканың да өз түсініктері, терминдері және шамалары болады. Солардың негізгілеріне тоқталып өтейік.

Айналадағы ортадан ойша бөлінген дене немесе өзара әрекеттескен денелер тобы *термодинамикалық жүйе* деп аталады. Мұны бұдан былай тек жүйе деп қарастырамыз. Жүйе айналадағы ортадан белгілі бір нақты (фазааралық) бет арқылы бөлінеді және жүйедегі молекулалар саны өте көп болуы керек. Өйткені термодинамикада молекулалар саны аз жүйелер қарастырылмайды. Егер жүйенің ішінде бөлу беті болмай, барлық нүктелерінде қасиеттері бірдей болса, ондай жүйе *гомогендік жүйе* деп аталады, егер жүйеде бөлу беті болса, ол *гетерогендік жүйе* деп аталады.

Жүйенің айналадағы ортамен әрекеттесуі әр түрлі, мәселен: механикалық, жылулық, энергияның басқа да түрімен, заттармен де алмаса алады. Егер осы байланыстардың ешқайсысы да болмаса, ондай жүйелер *изоляцияланған (оқшауланған) жүйелер* деп аталады. Айналадағы ортамен зат алмасудан басқа байланыста болатын жүйелер *тұйық жүйелер* деп аталады. Тұйық жүйеге: ішінде заты бар жабық ыдыс, баллондағы газ т.б. мысал бола алады. Затымен де, энергиясымен де айналадағы ортамен алмаса алатын жүйелер *ашық жүйелер* деп аталады (мысалы, тірі организмдер).

Жүйені сипаттайтын барлық физикалық, химиялық күйлердің жиынтығы (мысалы, көлем, қысым, температура, химиялық құрам және т. б.) *жүйенің күйі* деп аталады. Жүйе күйінің теңдеуі мен жүйенің күйін байланыстыратын басқа теңдеулер болатындықтан, жүйені сипаттауға барлық қасиеттерін емес, тек кейбір қасиеттерін білсе де жетіп жатыр. Кейбір жүйе күйлері тәуелсіз айнымалылар ретінде алынса, оларды *жүйе күйінің параметрлері* деп атайды (мысалы, газдар үшін жүйе күйінің параметрлері ретінде үш параметрдің: қысым –  $P$ , көлем –  $V$  және температура –  $T$  екеуі ғана алынады).

Жүйе күйінің параметрлері *экстенсивтік (сыйымдылық)* және *интенсивтік (қарқындылық)* болып екіге бөлінеді. *Экстенсивтік параметрлер* жүйедегі заттардың мөлшеріне пропорционал болады. Оларға көлем, масса т.б. жатады. *Интенсивтік параметрлер* жүйедегі заттардың мөлшеріне байланыссыз болады. Оларға температура, қысым, тұтқырлық, концентрация және т.б. жатады.

Жүйе күйінің қандай болса да параметрлерінің өзгеруін *процесс* деп атайды. Термодинамикада мынадай процестер жиі қарастырылады: тұрақты температурада ( $T = const$ ) жүретін процестер *изотермиялық процестер* деп аталады; егер қысым тұрақты болса ( $P=const$ ) – онда *изобарлық процестер*, ал көлем тұрақты болса ( $V=const$ ), онда *изохорлық процестер* жүреді. Егер жүйе мен айналадағы орта арасында жылу алмасуы болмаса ( $Q=0$ ), онда жүретін процесс *адиабаттық процесс* деп аталады. Егер әрі көлем, әрі температура тұрақты болса ( $V=const, T=const$ ), онда *изохорлық-изотермиялық* процестер туралы сөз болады, егер қысым мен температура тұрақты болса ( $P=const, T=const$ ), онда процестер *изобарлық-изотермиялық* болып есептеледі. Жүйе күйінің параметрлері біраз өзгерістерден кейін бастапқы күйге қайта оралса, онда болған процесс *айналымды процесс* немесе *цикл* деп аталады.

Бұдан басқа *қайтымды* және *қайтымсыз* термодинамикалық процестер болады. Қайтымды процесте жүйе энергия жұмсамай-ақ өзінің алғашқы күйіне келе алады. *Қайтымды* термодинамикалық процестерге өте баяу жүретін процестер жатады. Қайтымды процестердің шартын қанағаттандыра алмайтын процестер *қайтымсыз процесс* деп аталынады. “Қайтымды химиялық реакция” және “қайтымды термодинамикалық процесс” бір мағыналы ұғым емес, олар әр түрлі жолмен түсіндіріледі. Мұнда химиялық реакциялар процесі белгілі бір жылдамдықпен жүріп, алғашқы күйіне қайта оралса, сыртқы ортада өзгерістер болады.

*Тепе-теңдік күйі* деп жүйе күйінің уақытқа байланысты өзгермейтін күйі айтылады. Мұнда зат та, энергия да жүйеге енбейді. Тепе-теңдік күйді стационарлық күйден айыра білу керек. Екеуінде де жүйе күйі уақытқа байланысты өзгермейді. *Стационарлық күй* кезінде жүйеге зат немесе энергия келіп тұрады.

Энергия түрлерінің ішінде процестерді сипаттауда *ішкі энергия*  $U$  мен *энтальпияның*  $H$  маңызы зор. Ішкі энергия жүйе энергиясының жалпы қорын көрсетеді. Бұған жүйені құратын

бөлшектердің (атомдар, электрондар, ядролар, молекулалар) қозғалысы мен әрекеттесу энергияларының барлық түрі енеді де, жүйенің кинетикалық энергиясы мен сыртқы күштің потенциалдық энергиясы кірмейді. Ішкі энергияның абсолюттік мәнін анықтау өте қиын. Химиялық термодинамика үшін жүйенің бір күйге ауысқандағы ішкі энергияның өзгеруін білу керек, яғни:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Энергияның басқа бір түрі - энтальпия ішкі энергиямен мынадай қатынаста болады:

$$H = U + PV \quad (1)$$

Мұндағы  $P$  - қысым,  $V$  - қарастырылып отырған жүйенің көлемі.

Энтальпия мен ішкі энергияның өзгерісі газ тәрізді заттары бар жүйелерде ғана болады, ал конденсацияланған күйде (сұйық және қатты денелер) олардың мәні іс жүзінде бірдей болады. Әдетте энтальпияның да абсолюттік мәнін емес, өзгерісін анықтайды:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Дененің немесе жүйенің ішкі энергиясы ( $U$ ) мен энтальпиясының ( $H$ ) өзгерістері кез келген процесс үшін ол процестің жолына тәуелсіз, тек жүйенің бастапқы және соңғы күйіне байланысты болады. Термодинамикалық функциялар жүйенің күйін анықтайды, сондықтан оларды *жүйе күйінің функциясы* деп атайды. Ендеше қарастырылып отырған энергиялардың екі түрі де ( $U$  және  $H$ ) күйдің функциялары болып табылады.  $\Delta U$  шамасы изохорлық процестерді, ал  $\Delta H$  шамасы изобарлық процестерді сипаттау үшін қолданылады.

Энергияның жүйенің бір бөлігінен екінші бөлігіне берілуінің негізгі тәсілдері: жұмыс  $A$  және жылу -  $Q$ . Жүйеден бөлінетін немесе жүйеге сіңірілетін (жұмсалатын) жылу  $Q$  және жүйенің жасайтын жұмысы  $A$  бір күйден екінші бір күйге ауысу кезіндегі өту жолдарына байланысты болады. Сондықтан *жұмыс пен жылу күйдің функциялары бола алмайды*.

Процестердің жылу шығара да, сіңіре де жүруі мүмкін. Жылу шығара жүретін процестер *экзотермиялық процестер* деп аталады да, ал жылу сіңіре жүретіндері - *эндотермиялық процестер* деп аталады.

Термодинамикалық жүйелерге қарағанда термохимиялық жылу реакция нәтижесінде шықса, - оң, ал реакция жүру үшін сіңірілсе, теріс болады. Егер термохимиялық жүйедегі жылуды  $q$ ,

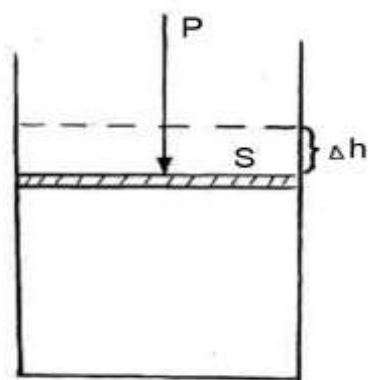
ал термодинамикадағы жылуды  $Q$  деп белгілесек, онда  $Q = -q$  болады. Реакция жүру үшін сіңірілетін немесе реакция нәтижесінде бөлінетін жылу *реакцияның жылу эффектісі* деп аталады.

Егер жылу эффектісі тұрақты көлемде байқалса, оны *изохорлық жылу эффектісі* ( $Q_v$ ), ал егер жылу эффектісі тұрақты қысымда байқалса, онда оны *изобарлық жылу эффектісі* ( $Q_p$ ) деп атайды.

Энергияның берілуі жұмыс күйінде де болатынын айттық. Жұмыс екі шамамен анықталады: 1) *интенсивтік (қарқындылық) факторы* және 2) *сыйымдылық (экстенсивтік) факторы*. Егер интенсивтік фактор тұрақты болса, онда берілген процесс үшін сыйымдылық факторының өзгеруіне көбейткенге тең. Мысалы, газдың ұлғаю жұмысы үшін:  $A = P\Delta V$ . Мұндағы интенсивтік фактор - қысым, ал экстенсивтік фактор-көлем. Жұмыс жүйе арқылы жасалса, онда оның таңбасы оң болады ( $+A$ ), егер жүйеден тыс жасалып, сыртқы күштердің әсерінен істелсе, онда оның таңбасы теріс болады ( $-A$ ).

## 2 Идеал газ ұлғаюының максимал жұмысы

Термодинамика үшін жұмыстың барлық түрлерінің ішіндегі маңыздысы - идеал газдың ұлғаюы кезіндегі істелетін жұмыс. Ол жұмыстың мәні газ күйі мен процесті жүргізу түріне байланысты  $O$ -ден белгілі бір шамаға дейін өзгереді. Егер газ бос кеңістікте ұлғайса, ол ешқандай кедергіні жоя алмайды, сондықтан ешқандай жұмыс атқарылмайды ( $A=0$ ), ал газдың жеңетін кедергісі неғұрлым көп болса, соғұрлым жұмыс та көбірек болады. Сыртқы қысым процесс барысында газдың өз қысымынан кем болған жағдайда, яғни қайтымды процесс болған жағдайда, жұмыстың мәні ең үлкен шамаға ие болады. Ол *максимал жұмыс* деп  $A_{max}$  аталады.



2.1-сурет. Идеал газ ұлғаюының максимал жұмысын анықтауға арналған сұлба

Газдың қайтымды ұлғаюы 2.1-суреттегідей цилиндрде жүрсін, оның көлденең қимасын  $S$ ,  $P$  деп газ жеңетін сыртқы қысымды белгілейік, ал  $\Delta h$  поршень деңгейінің өзгерісі болсын. Әрине, поршень цилиндр ішінде еркін қозғалады деп есептеп, оны қозғайтын күштің  $PS$  екенін білсек, поршеньнің қозғалу

нәтижесінде болатын жұмысты былай өрнектеуге болады:

$$A_{max} = PS\Delta h \quad (2)$$

Теңдеудегі (2)  $S \cdot \Delta h$  көлемнің өзгеруіне  $\Delta V$  тең, ендеше:

$$A_{max} = P \cdot \Delta V \quad (3)$$

Өзгерістері аз жүретін процестер үшін теңдеудегі (3) көлем өзгерісін оның дифференциалымен алмастырсақ, онда:

$$dA_{max} = P \cdot dV \quad (4)$$

Көлемнің шеткі мәндерін біле отырып (ол  $V_1$ -ден  $V_2$ -ге дейін өзгерсе), теңдеуді (3) төмендегідей жазуға болады:

$$A_{max} = P \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (5)$$

Қысымы  $P$  газдың сол тұрақты қысымдағы көлемін  $V_1$ -ден  $V_2$ -ге дейін өзгерткендегі жұмысы, яғни изобарлық процестің жұмысы теңдеумен (5) анықталады. Бұл теңдеуді интегралдасақ:

$$A_{max} = P \cdot (V_2 - V_1) \quad (6)$$

Температура тұрақты болғанда, яғни изотермиялық процестегі максимал жұмыс та теңдеумен (4) анықталады. Тек ол үшін  $P$ -ның орнына  $RT/V$  өрнегін қойса, мынадай теңдеу шығады:

$$A_{max} = RT \int_{V_1}^{V_2} dV / V = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

Мұны интегралдап, мынадай теңдеу алуға болады:

$$A_{max} = RT \cdot \ln V_2 / V_1 \quad (7)$$

Тұрақты температурада қысым мен көлемнің бір-біріне кері пропорционалдығын ескеріп:

$$P_1 / P_2 = V_2 / V_1$$

изотермиялық процесс үшін мынадай да теңдеу аламыз:

$$A_{max} = RT \ln P_1 / P_2 \quad (8)$$

Көлем тұрақты болғанда, яғни изохорлық процесте максимал жұмыс нөлге тең болады, өйткені көлем тұрақты болғандықтан,  $dV = 0$  болады да теңдеудегі (4) өрнек нөлге айналады ( $A_{max} = 0$ ).

Егер газдың ұлғаюы сыртқы ортамен жылу алмаспай, температура мен қысымның қатар өзгеруімен жүрсе, яғни адиабаттық процесте газдың ұлғаю жұмысы жүйенің ішкі энергиясының өзгеруінің нәтижесінде жүзеге асады. Сондықтан газ салқындайды. Идеал газдың ішкі энергиясы тек температураға байланысты. Солай болса, энергияның өзгеруі газ өзгерісінің

көбейтіндісіне тең. Сонымен, адиабаттық ұлғаюдағы максимал жұмыс мына теңдеумен анықталады:

$$A_{max} = C_v(T_2 - T_1) \quad (9)$$

Мұндағы  $C_v$  - тұрақты көлемдегі жылусыйымдылығы.

### 3. Термодинамиканың нөлінші заңы

Р. Фаулер (1931 ж.) *жылулық тепе-теңдіктің өтпелілігі туралы заң* ашты: егер А және В жүйелерінің әрқайсысы С жүйесімен жылулық тепе-теңдікте болатын болса, онда А мен В жүйелері де өзара жылулық тепе-теңдікте болады.

Осы айтылған тұжырым табиғаттың негізгі заңдарының бірі болып саналады және ол *термодинамиканың нөлінші заңы* деп аталады.

Бір-біріне жанаспай тұрып, А және С жүйелерінің әрқайсысына сәйкес тепе-теңдік қысымы мен көлемдері ( $P_A, V_A$  және  $P_C, V_C$ ) бар деп есептейік. Егер осы екі жүйені жанастырсақ, онда жаңадан тепе-теңдік қысым мен көлемдер қалыптасады:  $P_A, V_A$  және  $P_C, V_C$ . Енді жаңа тепе-теңдік күйінде олар мынадай байланыста  $f_A(P_A, V_A) = f_C(P_C, V_C)$  болады. Басқа сөзбен айтқанда, енді бір-бірімен тепе-теңдікте болатын екі жүйені мәні бірдей екеуіне ортақ бір функция  $f(P, V)$  сипаттайтын болады. Ал жоғарыда қарастырылған үш жүйе үшін:

$$f_A(P_A, V_A) = f_B(P_B, V_B) = f_C(P_C, V_C) = t \quad (10)$$

Сонымен  $f(P, V)$  функциясы *эмпирикалық температура* ( $t$ ) деп аталады. Бұдан температураны тек тепе-теңдіктің күйімен ғана анықтауға болады деген тұжырым жасай аламыз.

Термодинамиканың нөлінші заңы температураны термометр арқылы өлшеудің негізіне жатады.

Термодинамиканың нөлінші заңынан газ күйінің тағы бір жаңа теңдеуін алуға болады, өйткені теңдеуді (10) мына теңдеумен баламалаймыз.

$$F_i(P, V, t) = 0 \quad (11)$$

Теңдеу (11) өзара тепе-теңдікте жанасатын жүйелердің қайсысын болса да сыйпаттай алады.

### 4. Термодинамиканың бірінші заңы, оны кейбір процестерге қолдану

Термодинамиканың бірінші заңы табиғаттың жалпы заңдарының бірі - энергияның сақталу заңының дербес бір түрі. Оны былай тұжырымдауға болады: *энергияның түрлері бір-біріне эквивалентті және бірдей қатынаста (мөлшерде) ауысады.*

Бұл изоляцияланған жүйеде энергияның жалпы қоры тұрақты болатынын аңғартады.

Энергияның сақталу заңы табиғаттың объективтік заңдарының бірі ретінде қозғалыстың мәңгілік екенін көрсетеді, өйткені Ф. Энгельстің анықтамасы бойынша энергия қозғалыстың бір түрінен екінші бір түріне айналуы болып табылады. Қозғалысты материядан бөліп қарауға болмайтындықтан, қозғалыс - материяның бар болуының бір түрі, материяның мәңгілік екенін дәлелдейді.

Термодинамиканың бірінші заңы жұмыс, жылу және жүйенің ішкі энергиясының өзгеруінің арасындағы байланысты көрсетеді. Кез келген процесте жүйенің ішкі энергиясының өзгеруі  $\Delta U = U_2 - U_1$  жүйеге берілген жылу  $Q$  мен жүйе жасаған жұмыстың  $A$  айырымы тең болады:

$$\Delta U = Q - A \quad (12)$$

Егер жүйені бастапқы және соңғы күйлері бірдей болса, процестің жүру жолдарына байланыссыз  $\Delta U$  -дың мәні де бірдей болады. Бұл жоғарыда айтқандай, ішкі энергия күйдің функциясы екенін көрсетеді.

Алайда жылу мен жұмыс мұндай қасиет көрсете алмайды, өйткені олар процестің жүру жолына байланысты болады және олар күйдің функциясы емес. Сондықтан өзгерістері өте аз процесс үшін теңдеуді (12) былайша жазамыз:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (13)$$

Мұндағы тек ішкі энергияның өте аз өзгерісі ғана дифференциалға айналады. Осы теңдеулер - (12) және (13) термодинамиканың бірінші заңының математикалық өрнектері болып табылады. Оларды XIX ғасырдың орта шенінде Д. Джоуль мен Р. Майер бір-біріне қатыссыз анықтағанын, кейінірек Г. Гельмгольц механикалық жұмыс орнына жұмыстың басқа түрін енгізіп тұжырымдағанын айта кеткен жөн.

Теңдеулердегі - (12) және (13) жұмыс  $A$  жалпы түрде күш пен жолдың көбейтіндісімен анықталып, көп жағдайда газдың ұлғаю жұмысын қарастырады. Демек:

$$\delta A = P \cdot dV \text{ және } A = \int_1^2 P \cdot dV$$

болады. Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші заңы мынадай түрде жазылады:

$$dU = \delta Q - PdV \text{ немесе } \Delta U = Q - \int_1^2 P \cdot dV$$

Жұмыстың басқа түрлері болғанда  $\delta A$ -ның орнына соларға сәйкес төменгідей өрнектеуге болады. Егер  $P$  салмақты жоғары көтеру арқылы жұмыс жасалса, онда:

$$\delta A = P \cdot dh = mgdh \quad (14^a)$$

Мұндағы  $dh$  - биіктіктің өзгеруі, ал  $m$  - масса,  $g$  - еркін түсу үдеуі.

Ал заряды  $de$  потенциал айырымы  $\varphi$  болатын нүктелер арасында тасығанда істелетін жұмыс былайша анықталады:

$$\delta A = \varphi \cdot de \quad (14^b)$$

Егер сұйықтықтың беттік ауданы өзгергенде жасалатын жұмысты қарастырсақ, ол мынаған тең.

$$\delta A = \sigma \cdot ds \quad (14^b)$$

Мұндағы  $\sigma$  - беттік керілу.

Термодинамиканың бірінші заңы дифференциалды түрде былай жазылады:

$$dU = \delta Q - \delta A - \delta A' \quad (15)$$

(15) теңдеудегі  $A'$  жүйенің көлем өзгерісіне байланыссыз жұмыстың барлық түрін көрсетеді. Кейде  $A'$  -ны “пайдалы жұмыс” деп те атайды.

Осы уақытқа дейін тұйық жүйені қарастырдық. Егер изоляцияланған жүйені қарастырсақ, ол үшін  $\delta Q = 0$ ;  $\delta A = 0$  болады. Осыған орай ондай жүйелерге термодинамиканың бірінші заңы былай жазылады:

$$dU = 0 \text{ және } U = \text{const} \quad (16)$$

Яғни изоляцияланған жүйеде ішкі энергия тұрақты болады. Ашық жүйелер үшін ішкі энергия - жүйенің массасына байланысты болатын экстенсивтік шама. Сондықтан ашық жүйелер үшін термодинамиканың бірінші заңы былай жазылады:

$$dU = Q - A + E_m \text{ және } dU = \delta Q - \delta A - dE_m \quad (17)$$

Мұндағы  $E_m$  - жүйенің массасының өзгеруіне байланысты энергия.

Термодинамиканың бірінші заңының көп тұжырымдарының бірі - бірінші текті мәңгілік двигатель жасауға болмайтындығы. Ондай двигатель - энергия жұмсамай жұмыс істейтін двигатель. Әрине оның болуы мүмкін емес, өйткені ол термодинамиканың бірінші заңына қарсы келеді.

Термодинамиканың бірінші заңын кейбір процестерге қолданып көрейік.

Идеал газдың изотермиялық ұлғаюын қарастырайық. Бұл процесс қайтымды деп есептейік. Сонда Гей Люссак-Джоуль заңына сәйкес жүйенің ішкі энергиясы қарастырып отырған жағдайда өзгермейді, яғни  $\Delta U = 0$ . Ендеше  $Q = A$  яғни газға берілген жылудың бәрі ұлғаю жұмысын жасауға кетеді екен. Сонымен идеал газдың қайтымды изотермиялық ұлғаю жұмысы берілген жылудың нәтижесінде болатынын көреміз. Ол жұмыстың шамасы мынаған тең:

$$A = Q = \int_1^2 P \cdot dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} dV / V = nRT \ln V_2 / V_1 = nRT \ln P_1 / P_2$$

Неғұрлым  $T$  мәні аз болса, соғұрлым аз жұмыс ( $A$ ) істелетінін айтып кеткен жөн.

Егер изохорлық процесті қарастырсақ, онда  $V = \text{const}$  немесе  $dV = 0$ . Ендеше  $\int_1^2 P dV = 0$  және  $\Delta U_v = Q_v$  яғни барлық жылу жүйедегі ішкі энергияны арттыруға жұмсалады.

Изобарлық процесте  $P = \text{const}$ . Олай болса, ондай процестерге термодинамиканың бірінші заңын былай жазуға болады.

$$\Delta U_p = Q_p - P \int_1^2 dV = Q_p - P(V_2 - V_1) \quad (19)$$

немесе

$$Q_p = \Delta U_p - P(V_2 - V_1) \quad (20)$$

Бұдан изобарлық процесс кезінде жүйеге берілетін жылудың бәрі бірдей ішкі энергияны көбейтуге емес, біраз бөлігі ұлғайтуға кететіні байқалады. 20-теңдеуді былай деп жазуға болады:

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Мұнда 1-теңдеуді ескеріп (энтальпияны енгізіп), былай жазамыз:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H_p \quad (21)$$

Бұдан изобарлық процесте жылу энтальпияның өзгерісіне тең екен. (H) күйдің функциясы екенін ескерсек, онда  $Q_p$  да күйдің функциясы екенін көреміз.

Жоғарыда қарастырылғандардан екі түрлі жағдайда: 1)  $P=const$  және 2)  $V=const$  жылудың ( $Q_p$  және  $Q_v$ ), күйдің функциялық қасиетін көрсететінін білуге болады.

Термодинамиканың бірінші заңын адиабаттық процестерге қолданбай тұрып, жылу сыйымдылық ұғымына толығырақ тоқталып өтейік.

## 5. Жылу сыйымдылық

Температураның өсуіне немесе температураның кемуіне жүйеге берілген жылудың қатынасын жүйенің (заттың) *жылу сыйымдылығы* деп атайды. Әрине қарастырылып отырған жағдайда химиялық реакция жүрмей, зат бір агрегаттық күйден екінші агрегаттық күйге ауысып,  $A = 0$  болуы керек.

Егер жылу сыйымдылық заттың бірлік салмағына (1г) есептелсе, оны меншікті жылу сыйымдылық ( $C$ ) дейді де, заттың бір моліне есептелсе, оны молярлық жылу сыйымдылық ( $C$ ) дейді.

Жылу сыйымдылық *орташа* және *шын жылу сыйымдылық* болып екіге бөлінеді. Орташа жылу сыйымдылық ( $\bar{C}$ ) берілген жылу температурасының айырмашылығының қатынасымен анықталады:

$$\bar{C} = Q / (T_2 - T_1) \quad (22)$$

Шын жылу сыйымдылық өте аз өзгерістер үшін мынадай формуламен есептеледі:

$$\bar{C} = \delta Q / dT \quad (23)$$

Шын және орташа жылу сыйымдылықтардың байланысын 23-теңдеуден оңай байқауға болады:

$$\delta Q = C dT \text{ және } Q = \int_{m_1}^{m_2} C dT$$

$Q$ -дің мәнін (22) теңдеуге қойсақ:

$$C = 1 / T_2 - T_1 \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (24)$$

Жылу сыйымдылық жүйе күйінің функциясы бола алмайды, өйткені ол процестің жүрген жолына байланысты.

Тәжірибені жүргізу жағдайына байланысты жылу сыйымдылық *изохоралық* ( $C_v$ ) және *изобаралық* ( $C_p$ ) болып екіге бөлінеді.

Алғашқысы - көлем, ал қысым тұрақты болғанда изобаралық жылуsыйымдылық болады. Көлем тұрақты болғанда жылудың бәрі жүйенің тек ішкі энергиясын арттыруға кетеді, ал қысым тұрақты болғанда ішкі энергияның артуымен қатар, ұлғаю жұмысы да жасалады. Изоxорлық процесте жылу ішкі энергияның өзгерісіне, ал изобарлық процесте жылу энтальпияның өзгерісіне тең екенін ескеріп, былай өрнектеуге болады:

$$C_v = dU/dT \quad (25)$$

$$C_p = dH/dT \quad (26)$$

Бұл соңғы екі теңдеуді кез келген зат үшін және кез келген агрегаттық күй үшін қолдана аламыз.

$C_p$  мен  $C_v$ -ның байланысын табу үшін энтальпияны температура бойынша  $PV = RT$  теңдеуін еске алып, дифференциалдайық:

$$dH / dT = dH / dT + R$$

1 моль газ үшін:

$$C_p = C_v + R \text{ немесе } C_p - C_v = R \quad (27)$$

Газдардың кинетикалық теориясынан бір атомды 1 моль идеал газдың ішкі энергиясы  $-U = 3/2 RT$  олай болса:

$$C_v = 3/2 \cdot R, C_p = 5/2 R$$

болады.

Тәжірибелік мәліметтер температураға байланысты газдың шын жылуsыйымдылығының өзгеруін мынадай жалпы теңдеумен көрсетеді:

$$C = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (28)$$

Мұндағы  $a, b, c$  - әрбір зат үшін тәжірибе арқылы анықталатын коэффициенттер. Көптеген заттар үшін олар белгілі бір температура аралығында көптеген практикумдарда кестелер арқылы берілген.

Сұйықтардың да жылуsыйымдылықтары температураға байланысты өзгереді. Мысалы, судың меншікті жылуsыйымдылығы температураға байланысты былай өзгереді:

|              |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^{\circ}C$ | 0     | 15    | 20    | 30    | 50    | 100   |
| $C_p$        | 4,223 | 4,184 | 4,178 | 4,173 | 4,175 | 4,208 |

Ал сынаптың жылуsыйымдылығы температура артқан сайын кемиді. Органикалық сұйықтардың жылуsыйымдылықтары да температурамен сызықтық байланыста болады:

$$C_p = a + bt \quad (28^6)$$

Мұндағы  $a$  және  $v$  - тұрақты шамалар.

Судың басқа заттарға қарағанда жоғары меншікті жылуsыйымдылығы болатынын атап өткен жөн. Мысалы, судың меншікті жылуsыйымдылығы калория бойынша - 1; ал этилдік спиртте - 0,5; темірде - 0,1; шыныда - 0,2 болады. Судан гөрі тек сұйық гелий мен сұйық сутектің меншікті жылуsыйымдылықтары көп (1,25 және 3,4).

Судың жылуsыйымдылығының жоғары болуына байланысты теңіз бен мұхиттардағы сулардың температурасы бірдей болады.

Судың жоғары жылуsыйымдылығының биологияда да маңызы бар. Мысалы, тірі организмдердің биохимиялық процестері өте аз температура аралығында (36-40°C) өтуге жағдайлы келеді, сөйтіп клеткалардың аралығында температураның теңелуін жеңілдетеді.

П. Дюлонг пен А. Пти (1818 ж.) тәжірибе жүзінде әр түрлі жай заттардың кристалдық күйіндегі атомдық жылуsыйымдылықтарының бірдей және шамамен алғанда 26,4 Дж болатынын көрсетті. Кейбір жеңіл элементтер мен бейметалл үшін атомдық жылуsыйымдылықтары 26,4 Дж-дан әлдеқайда төмен болады. Мысалы, меншікті жылуsыйымдылық бор үшін - 13,9 Дж, бериллий үшін - 15,98 Дж, кремний үшін - 19,9, ал алмаз үшін 5,69 Дж болып келеді.

1831 ж. Кнопп және Нейман күрделі заттардың кристалдық күйіндегі мольдік жылуsыйымдылықтары сол заттың құрамына кіретін элементтердің атомдық жылуsыйымдылықтарының қосындысына тең деген заң шығарды. Бұл заң іс жүзінде көптеген күрделі заттарда жүзеге асады.

Қатты заттар үшін  $C_p$  мен  $C_v$  айырмашылығы температура төмен болған сайын азайып, өте төменгі температурада ол айырмашылық жойылады. Ал абсолюттік нөл температурасында қатты дененің жылуsыйымдылығы нөлге дейін кемиді.

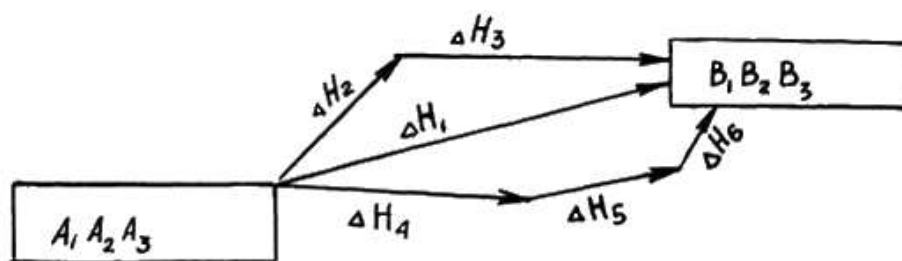
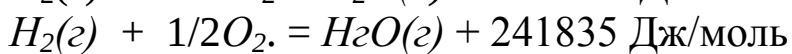
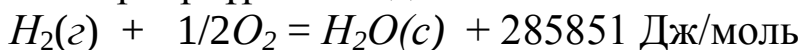
## 6. Гесс заңы және оның салдары

Реакция өнімдерінің ішкі энергиясы реакцияға түскен заттардың ішкі энергиясынан өзгеше болатындықтан, химиялық процестер кезінде жүйенің ішкі энергиясы өзгереді. Химиялық реакциялар кезіндегі ішкі энергияның өзгеруі жылуды сіңіру немесе бөлу және жұмыс істелудің нәтижесінде болады. Әдетте жұмыстың шамасы аз болғандықтан, ол еленбейді. Реакция нәтижесінде бөлінетін жылуды тәжірибе арқылы *калориметр* деп

аталатын аспаппен өлшеуге болады. Реакция нәтижесінде бөлінетін немесе реакция жүру үшін берілетін жылу *реакцияның жылу эффектісі* деп аталады.

Реакцияның жылу эффектісін зерттейтін физикалық химияның саласын *термохимия* деп атайды. Термохимия еру процесі кезіндегі де жылу эффектілерін қарастырады.

Жылу эффектісінің шамасы бастапқы заттар мен реакция өнімдерінің агрегаттық күйіне байланысты болады. Мысалы, сутектің жануы нәтижесінде газ күйіндегі және сұйық күйдегі өнімдер алынуы мүмкін. Осыған орай реакцияның жылу эффектілері әртүрлі болады:



2.2-сурет. Гесс заңын түсіндіретін сұлба

Жақша ішінде жазылған әріптер заттардың агрегаттық күйін көрсетеді.

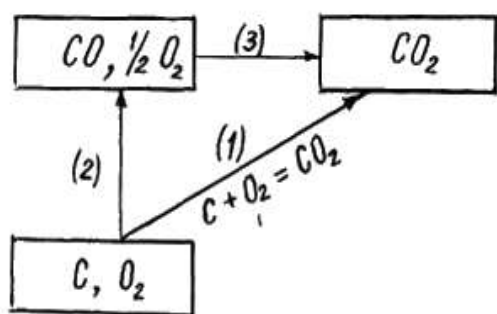
1840 ж. Г.И. Гесс ашқан заң соның атымен аталып, термохимияның негізгі заңы болып табылады. Ол заң бойынша *егер бастапқы берілген заттардан әр түрлі жолдармен белгілі бір өнімдер алатын болса, онда осы өнімдердің алу жолдарына байланыссыз барлық жолдардың жылу эффектілері бірдей болады*. Басқаша айтқанда, химиялық реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттар мен реакция өнімдерінің түрлері мен күйіне байланыста болады да, ол реакцияның жүру жолына тәуелсіз болады.

Гесс заңы тұрақты көлемде жүретін процестерге (онда жылу эффектісі  $Q=\Delta V$ ) және тұрақты қысымда жүретін процестерге (онда жылу эффектісі  $Q=\Delta H$ ) қолданылады. Изобарлық процестер үшін Гесс заңының сұлбасын былай түсіндіруге болады (2.2-сурет).

Мұндағы бастапқы заттар -  $A_1, A_2, A_3$ , ал  $B_1, B_2, B_3$  реакция өнімдері. 2.2-суретте көрсетілгендей, реакция өнімдерін үш түрлі жолмен алуға болады екен. Бірінші жолдың жылу эффектісі -  $\Delta H_1$ . Ал екінші жолдың реакцияларының жылу эффектілері -  $\Delta H_2, \Delta H_3$ ,

үшінші жолдың жылу эффектілері -  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_5$  және  $\Delta H_6$ . Осы жылу эффектілері Гесс заңы бойынша мынадай қатынаста болады:

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

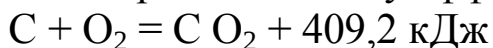


2.3-сурет. Көміртектің тотығуына Гесс заңын қолдану сұлбасы

Гесс заңын көрнекті етіп түсіндіру үшін бастапқы заттар ретінде оттек пен көмірді (таза көміртектен тұратын болса), ал реакция өнімі ретінде көмірқышқыл газын қарастырайық (2.3-сурет).

Сұлбада көрсетілгендей көмірді тікелей  $\text{CO}_2$ -ге дейін тотықтыруға болады. Осы процесті алдымен көмірді

көміртек (II) оксидіне дейін, соңынан көміртек (IV) оксидіне дейін тотықтыру арқылы сатылап жүргізуге де болады. Екі жағдайда да жүйенің бастапқы күйі ( $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ) мен соңғы күйі ( $\text{CO}_2$ ) бірдей. Алғашқы процестің жылу эффектісі мынаған тең:



Ал екінші процесс үшін:



Жалпы қосындысы: 409,2 кДж.

Бұдан бірінші процестің жылу эффектісі екінші процестің жылу эффектісіне тең екенін көре аламыз.

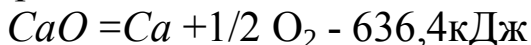
Гесс заңы іс жүзінде көп қолданылады. Ол кейбір химиялық реакцияларды жүргізбей-ақ, олардың жылу эффектілерін есептеуге мүмкіндік береді.

Гесс заңынан бірнеше салдар шығады.

**Бірінші салдар.** Қайбір химиялық қосылыстың айырылуының (ыдырауының) жылу эффектісі оның түзілу жылу эффектісіне тең, тек таңбасы қарама-қарсы. (Мұны Лавуазье-Лаплас (1780-1784) заңы деп те атайды.) Мысалы, кальций оксидінің металдық кальций мен оттектен түзілу жылуы мынаған тең:



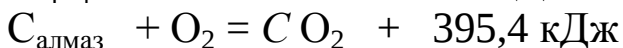
1 моль кальций оксидін кальций мен оттекке ыдырату үшін 636,4 кДж жұмсау керек:



Сонымен кальций оксидінің түзілу жылу эффектісімен айырылу жылу эффектісінің алгебралық қосындысы нөлге тең екенін білдік. Кейбір заттың түзілу жылу эффектісін -  $Q_1$ , ал айырылу жылу эффектісін  $Q_2$  деп белгілесек, онда  $Q_1 + Q_2 = 0$  болады:

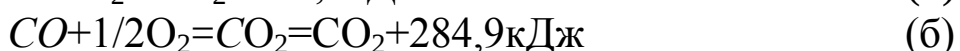
**Екінші салдар.** Егер әр түрлі бастапқы күйлерден бірдей соңғы (ақырғы) күйге келетін екі реакция жүретін болса, онда олардың жылу эффектілерінің айырмасы бастапқы күйлердің бір-біріне ауысқандағы жылу эффектісіне тең.

Мысалы, өте таза көмір, графит және алмаз көміртек (IV) оксидіне дейін жанғанда 1 моль көміртек үшін мынадай жылу эффектілері пайда болады:



Көміртектің аллотроптық бір күйден екінші күйге ауысқандағы жылу эффектісінің тәжірибе арқылы өлшей алмайтындықтан, Гесс заңының екінші салдарын пайдалана отырып, оны есептеуге болады. Мысалы, көмірден графитке ауысқанда -  $409,2 - 393,5 = 15,7$  кДж, алмаздан графитке ауысқанда -  $395,4 - 393,5 = 1,9$  кДж, ал керісінше графиттен алмазға ауысқанда  $393,5 - 395,4 = -1,9$  кДж. Мұндағы жылу эффектілерінің бәрі 1 мольге есептеліп отыр.

**Үшінші салдар.** Бірдей бастапқы күй-жағдайдан әр түрлі соңғы күйлерге келетін екі реакция жүретін болса, онда олардың жылу эффектілерінің айырмасы соңғы күй-жағдайлардың бір-біріне ауысқандағы жылу эффектісіне тең. Мысал ретінде көміртек пен көміртек (II) оксидінің көміртек (IV) оксидіне дейін жануын қарастыруға болады. Тәжірибе арқылы олардың жылу эффектілері былай анықталады:



Ал  $C + 1/2 O_2 = CO + Q$  реакцияның жылу эффектісі тәжірибе арқылы анықталмайды, өйткені реакция нәтижесінде көміртек (II) оксидімен қатар көміртек (IV) оксиді де түзіледі. Алайда Гесс заңының үшінші салдарын пайдалана отырып, CO-ның түзілу жылуын анықтай аламыз. Ол үшін *a* теңдеуінен *б* теңдеуін алып тастасақ, мынаны аламыз;



Сонымен Гесс заңын және оның салдарларын қарастыра отырып, бұл заңның энергия сақталу заңының бір дербес жағдайы екенін көреміз. Жүйенің энергиясы оның күй-жағдайының функциясы болып табылады. Егер процесс тұрақты көлемде жүрсе, онда жылу эффектісі - ішкі энергияның өзгеруінің өлшемі, ал егер процесс тұрақты қысымда жүрсе, онда ол энтальпияның өзгеруінің өлшемі болады.

## 7. Жылу эффектілерінің температураға тәуелділігі. Кирхгоф заңы

Жүйенің ішкі энергиясының тұрақты көлемде өзгеруін температура бойынша дифференциалдағанда былай өрнектеледі:

$$(d(\Delta U)/dT)_V = (dU_2/dT)_V - (dU_1/dT)_V$$

25-теңдеу бойынша:  $dU/dT = C_V$

Олай болса:

$$(d(\Delta U)/dT)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V \quad (29)$$

Мұндағы  $C_{V,1}$  жүйенің бастапқы күйінің изохорлық жылу-сыйымдылығы,  $C_{V,2}$  - жүйенің соңғы күйінің изохорлық жылу-сыйымдылығы,  $\Delta C_V$  жүйенің бастапқы күйінен (1) соңғы күйіне (2) ауысқандағы изохорлық жылу-сыйымдылығының өзгеруі. Жалпы жағдайда изохорлық жылу-сыйымдылықтың өзгеруі үшін мынадай формуланы жазуға болады:

$$\Delta C_V = \sum(nC_V)_{\text{соңғы}} - \sum(nC_V)_{\text{баст}} \quad (30)$$

Тұрақты қысымдағы процестер үшін осыларға ұқсас былай өрнектей аламыз:

$$(d(\Delta H)/(dT))_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \quad (31)$$

29 және 31 теңдеулері - Кирхгоф заңының теңдеулері. Ол заң былай айтылады: *процестің жылу эффектісінің температуралық коэффициенті процесс нәтижесінде жүйенің жылу-сыйымдылығының өзгеруіне тең.*

Егер  $C_1 = C_2$  болса, онда Кирхгоф заңы бойынша жылу эффектісі температураға байланыссыз болады ( $\Delta C = 0$ ). Ол бастапқы және соңғы заттар кристалдық күйде болғанда байқалады. Өйткені қатты дененің жылу-сыйымдылығы олардың құрам бөліктерінің жылу-сыйымдылықтарының қосындысына тең. Сол себептен мұндай реакциялардың жылу-сыйымдылықтары іс жүзінде температураға тәуелсіз болады.

## 8. Жылу эффектілерінің түрлері және оларды анықтау

Әдетте жылу эффектілерінің калориметр деген аспаппен өлшейтінін айттық. Мұндай аспаптармен өлшегенде көп жағдайда көлем тұрақты болады, сол себептен онда өлшенген жылуды  $Q_v$  деп белгілейді. Ал техника мен көптеген химиялық есептеулерде тұрақты қысымдағы реакциялардың жылуын өлшеуге ( $Q_p$ ) тура келеді. Ал олардың айырмашылығы қысым тұрақты болғанда ( $p = const$ ), ұлғаю жұмысына тең. Оны былай көрсетуге болады. Егер реакция кезінде көлем ұлғайып ( $\Delta V$ ), ал сыртқы қысым  $P$  болса, онда жасалған жұмыс  $P \Delta V$  болады. Егер реакциядан 1 моль газ бөлінсе, онда ол  $P \Delta V$  жұмысын жасайды:

$$Q_p = Q_v + P \Delta V, \quad Q_p = Q_v + RT \quad (32)$$

Егер реакция нәтижесінде көлемнің өзгерісі өте аз болса (ондай жағдай қатты және сұйық заттарда байқалады), онда ұлғаю жұмысын елемей, мынаны жазуға болады:  $Q_p = Q_v$

Егер реакцияға газ қатысатын болса, онда жоғарыда көрсетілген шаманы ( $P \Delta V$ ) міндетті түрде ескеру керек. Еске алатын шама реакциядан мольдік санының айырмасына тура пропорционал болады:

$$Q_p = Q_v + RT(n_2 - n_1) \quad (33)$$

Мұндағы  $n_2$  - реакциядан кейінгі, ал  $n_1$  - реакцияға дейінгі газ мольдерінің саны. Бұл теңдеуге (33) бұрын қарастырылған термодинамиканың мынадай теңдеуі сәйкес келеді:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

Мұндағы  $\Delta H = Q_p$ , ал  $\Delta U = Q_v$  болады.

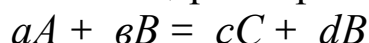
### 8.1. Түзілу жылуы

*Түзілу (құралу) жылуы* дегеніміз - жай заттардан берілген жағдайда тұрақты химиялық қосылыс түзілгенде болатын жылу эффектісі.

Түзілу жылуы  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) температурада, 1 атм қысымда түзілген қосылыстың 1 молекула шаққан жылу. Осы көрсетілген жағдайдағы түзілу жылуы *стандарттық түзілу жылуы* деп аталады.

Гесс заңы бойынша реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің жай заттардан түзілгендегі түзілу жылуларымен реакцияға қатысатын заттардың жай заттардан түзілгендегі түзілу

жылуларының айырмасына тең. Осы айтылғанға байланысты мынадай реакцияны мысал етіп қарастырайық:



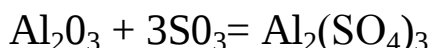
Мұндағы  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - формуладағы А, В, С және D заттарының алдында тұрған коэффициенттер. Осы заттардан стандарттық түзілу жылуларын  $\Delta H^0_{\text{түз. А}}$ ;  $\Delta H^0_{\text{түз. В}}$ ;  $\Delta H^0_{\text{түз. С}}$  және  $\Delta H^0_{\text{түз. D}}$  деп белгілейміз. Сонда реакцияның жылу эффектісі мынаған тең болады:

$$\Delta H^0_x = (c \cdot \Delta H^0_{\text{түз. С}} + d \cdot \Delta H^0_{\text{түз. D}}) - (a \Delta H^0_{\text{түз. А}} + b \Delta H^0_{\text{түз. В}})$$

немесе жалпы түрде:

$$\Delta H^0_x = \Sigma(n_1 \Delta H^0_{\text{түз. өн}}) - \Sigma(n_2 \Delta H^0_{\text{түз. баст. қос.}}) \quad (34)$$

Мұндағы:  $\Sigma$  - түзілу жылуларының қосындысы, баст. қос. - бастапқы қосылыстар. Бұл теңдеуден (34) реакция өнімдері мен бастапқы заттардың стандарттық түзілу жылулары белгілі болғанда, реакцияның жылу эффектісін есептеп табуға болады немесе басқа заттардың түзілу жылулары мен реакция жылу эффектісі белгілі болғанда, бір заттың түзілу жылуын есептеп табуға болады. Мысалы, кристалдық алюминий оксиді  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -коррунд) мен газ күйіндегі күкірт (VI) оксидінен -  $\text{SO}_3$  түзілетін алюминий сульфатының энтальпиясын есептейік:



Анықтамалардан мыналар белгілі:

$$\Delta H^0_{\text{түз. Al}_2\text{O}_3} = -1,676 \text{ кДж}, \quad \Delta H^0_{\text{түз. SO}_3} (\text{г}) = -395,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^0_{\text{түз. Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3443 \text{ кДж/моль}$$

Теңдеуді пайдаланып реакцияның  $\Delta H$ -ын есептейік:

$$\Delta H = -3443 - 1776 + (-1651) = -579,5 \text{ кДж/моль}$$

Сонымен барлық заттардың түзілу жылуы немесе энтальпиялары белгілі болғанда, реакцияның энтальпиясын есептей аламыз.

Көптеген қосылыстардың түзілу жылуларын салыстыра отырып, мынадай заңдылықтарды байқауға болады:

1. Периодтық жүйенің бір қатарындағы элементтер қосылыстарының түзілу жылулары элементтердің реттік нөмірлері артқан сайын өседі. Мысалы:

$$\text{NaCl}(\text{к}) = 411,3 \text{ кДж}; \quad 1/2 \text{MgCl}_2(\text{к}) = 320,5 \text{ кДж};$$

$$1/3AlCl_3(қ) = 232,6\text{кДж.}$$

Мұндай жағдай үшін элементтердің бірдей қосылыстарын алып қарасақ, онда ортада тұрған элементтің қосылысының түзілу жылуы оның екі жағындағы элементтердің қосылыстарының түзілу жылуларының арифметикалық қосындысының жартысына тең. Мысалы,  $MgCl_2(қ)$  түзілу жылуы  $NaCl(қ)$  мен  $AlCl_3(қ,)$  түзілу жылуларының қосындысының жартысына тең:

$$(441,3 + 232,6)/2 = 321,95\text{ кДж.}$$

Бұл заңдылықты 1928 ж. А. М. Беркенгеим тапқан болатын.

2. Бір металдың бір топтағы әр түрлі бейметалдармен қосылыстарының түзілу жылулары бейметалдың атомдық массасы артқан сайын кеми түседі. Мысалы:

$$KF(қ) = 562,7\text{ кДж; } KBr(қ) = 382,0\text{ кДж;}$$

$$KCl(қ) = 436,0\text{ кДж; } KI(қ) = 327,6\text{ кДж;}$$

3. Заттың кристалдық күйінің түзілу жылуы оның аморфтық күйінің түзілу жылуынан артық болады.

## 8.2 Бейтараптану жылуы

Бейтараптану реакциясы әрқашанда жылу бөліп шығарады. Егер күшті қышқылдар мен күшті негіздер сулы ерітіндіде әрекеттесе, онда олардың жылу эффектілері бірдей болады. 1 г-экв. қышқыл мен негіз әрекеттескенде 57,3 кДж жылу бөлінеді. Мұны *бейтараптану жылуының тұрақтылық заңы* деп атайды. Бұл заңды электролиттік диссоциациялану теориясымен түсіндіруге болады. Мысалы, натрий гидрооксидін тұз қышқылымен бейтараптандыру реакциясын гидроксоний және гидроксил реакциясы ретінде қарастыра аламыз:

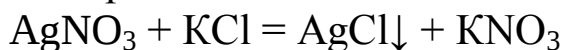


*Бейтараптану жылуы* деп бір грам-эквивалент қышқыл мен бір грам-эквивалент негіз әрекеттескендегі бөлінген жылуды айтады.

Бейтараптану жылуының тұрақтылығы бейтараптану реакциясына әлсіз қышқылдар мен әлсіз негіздер қатысқанда байқалмайды. Оның себебі әлсіз қышқылдар мен негіздер әрекеттескенде, бейтараптану жылуына иондардың диссоциациялану жылуының әсері болады. Диссоциациялану жылуы эндотермиялық процеске жатады, яғни диссоциациялану кезінде жылу бөлінбейді, керісінше сіңіріледі.

Күшті электролит болып табылатын тұздардың сұйылтылған ерітінділерін араластырса, онда ешқандай жылу эффектісі байқалмайды. Бұл - термобейтараптанудың заңы. Оны 1841 ж. Г. И. Гесс ашқан. Мысалы, мына тұздар ерітінділерінің реакциясын қарастырайық:

$\text{LiCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{KCl}$  Бұл жағдайда жылудың бөлінгенін де, сіңірілгенін де байқай алмаймыз. Өйткені  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  және  $\text{Br}^-$  иондары іс жүзінде ешқандай өзгеріске ұшырамайды. Алайда электролиттердің әрекеттесуі нәтижесінде тұнба түзсе, термобейтараптану заңы орындалмайды. Мысалы:



Өйткені бұл реакцияның нәтижесінде *тұну (шөгу) жылуы* байқалады.

### 8.3 Еру жылуы

Еритін зат пен еріткіштің табиғатына байланысты еру процесі кезінде жылу бөлініп шығуы да, сіңірілуі де мүмкін. *Еру жылуы деп 1 моль зат ерігендегі байқалатын (шығатын немесе сіңірілетін) жылу эффектісін* айтады.

Сольваттану құбылысын алғаш рет Д. И. Менделеев зерттеген. Кейінірек И. А. Каблуков еріткішпен тек молекулалар ғана емес, сонымен қатар иондар да әрекеттесетінін көрсетті.

Еру жылуы еріткіш пен еритін заттың мөлшерлерінің қарым-қатынасына да байланысты. Ерітінді қою болған сайын еру жылуы да көп болады. Ерітінді сұйылған сайын оның еру жылуы белгілі бір тұрақты шамаға айналады. Жылудың мұндай тұрақтылығы 1 моль еріген затқа еріткіштің 300 мольі сәйкес келгенде байқалады. Сондықтан *еру жылуы дегеніміз* - зат еріткіштің ең көп мөлшерінде ерігендсгі бөлінетін немесе сіңірілетін жылу. Еріткіштің мөлшері оны одан әрі көбейткенде қосымша жылу эффектісін бермейтіндей болу керек.

Егер еріткіш ретінде су қолданылса, оны ақ (латынша аква-су) деп белгелейді. Мысалы:



Қатты зат еріген кезде  $Q_1$  энергия жұмсалатын болса, сұйық күйге айналады, ( $Q_1$ -балқу жылуы). Оның үстіне еріген зат

еріткішпен химиялық әрекеттесіп сольваттар (су болған жағдайда гидраттар) түзеді де, жылу бөлінеді. Ол - сольваттану немесе су болғанда - гидраттану жылуы ( $Q_2$ ). Сондықтан еру жылуы осы екі жылудың алгебралық қосындысына тең болады:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Еру жылуының таңбасы осы көрсетілген екі жылулар мөлшеріне байланысты болады. Мысалы, кристалдың торы берік қатты заттар үшін ( $Q_1$ )  $> (Q_2)$  болады да, еру процесі жылуды сіңіру арқылы жүреді, яғни  $Q$ -дың мәні теріс болады ( $Q < 0$ ). Егер кристалдық тор әлсіз болса, онда ( $Q_1$ )  $< (Q_2)$ , олай болса жылу эффектісінің ( $Q$ ) мәні оң болады ( $Q > 0$ ).

Газдардың сұйықта еруінен көп жағдайда жылу бөлініп шығады. Әсіресе газ еріткішпен әрекеттесетін жағдайда (мысалы,  $SO_3$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  т.б. суда) жылу көбірек бөлінеді.

#### 8.4 Жану жылуы

*Жану жылуы* деп берілген қосылыстың оттегімен тотығып, қосылыстағы элементтердің жоғары оксидтерін түзетін реакцияның жылу эффектісін, ал жанатын зат органикалық зат болса, оның толық жанғандағы көміртек (IV) оксидіне дейін тотығып, су және т.б. соларға сәйкес өнімдер түзілгендегі жылу эффектісін айтады.

Жоғарыда баяндалғандай, егер реакцияға қатысатын барлық заттардың жану жылулары белгілі болса, онда сол реакцияның өзінің жылу эффектісін есептеуге болады (34-теңдеуді қара):

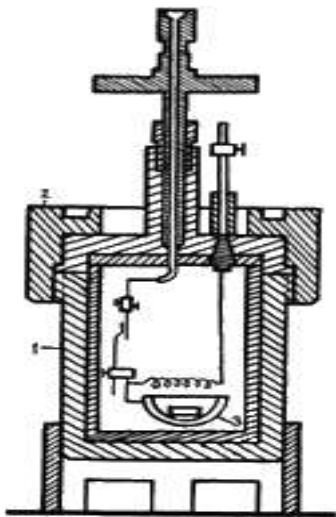
$$\Delta H^0_{x \sim} = \sum (n_1 \Delta H^0_{\text{жану}})_{\text{баст.кос}} - \sum (n_1 \Delta H^0_{\text{жану}})_{\text{өнім}}$$

Органикалық қосылыстардан жану жылулары үшін де көптеген заңдылықтарды байқауға болады. Солардың ішіндегі ең маңыздысын қарастырайық. Бір гомологтық қатардағы заттардың жану жылуы заттардың массасы бір  $CH_2$  тобына көбейсе, 660 кДж-ға артады екен.

Органикалық қосылыстарды көп жағдайда жай заттардан тікелей алуға болады және олардың түзілу жылуын өлшеуге болмайды. Алайда олардың түзілу жылуы (олардың жану жылуын біле отырып) Гесс заңының салдары бойынша оңай табылады. Органикалық қосылыстың түзілу жылуы қосылысты түзетін элементтердің жану жылуларынан осы қосылыстың жану жылуын алып тастағанға тең. Мысалы, көміртек, сутек және ацетиленнің жану жылуларын біле отырып, ацетиленнің түзілу жылуын

былайша жаза аламыз:  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 285,85 \text{ кДж}$   
 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 393,5 \text{ кДж}$   
 $\text{C}_2\text{H}_2 + 2^{1/2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 - 12996 \text{ кДж}$   
 $2\text{C} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 - 226,8 \text{ кДж}$

Жанар майлар мен тағы да басқа органикалық қосылыстардың жану жылуын, яғни олардың жылу бергіштік қасиетін білудің іс жүзінде маңызы зор.



2.4-сурет. Калориметрлік бомба

Реакция кезінде бөлінген жылуды калориметр деп аталатын құралмен, ал жану жылуын осы құралдардың бір түрі - *калориметрлік бомба* деп аталатын аспаппен өлшейді. Аспаптың құрылысы мынандай: ол - кезінде пайда болатын қысымға төтеп бере алатындай қалың қабатты болаттан тұратын ыдыс. Ыдыстың ішкі қабаты коррозияға қарсы қолданылатын кіреуке (эмаль) немесе платинамен қапталады. Зерттелген заттың өте дәлділікпен өлшенген мөлшері кішкене табақшаға (3) салынады (2.4-суретті

қараңыз). Табақшаның үстіне алдын ала өлшенген өте жіңішке болат оралма сымтемір ілінеді. Ыдыс (1) қысым арқылы оттекпен толтырылып, қақпақпен (2) тығыз жабылады, ал сымтемірден арнайы тетік жәрдемімен электр тогы өткізіледі. Сонда сымтемір қызып, жанады. Жанған сымтемірдің ұшқыны зерттелетін затқа түсіп, оны жандырады. Бұдан соң бөлінген жылудың шамасы анықталады. Экзотермиялық реакция кезінде бөлінетін жылу әр түрлі химиялық өндірістерде қолданылады. Мысалы, күкірт (IV) оксиді тотыққандағы бөлінген жылу бастапқы заттарды реакция температурасына (400-450°C) дейін қыздыруға қолданылады. Аммиактың синтезделуіндегі бөлінген жылу сутек пен азотты қыздыруға қолданылса, ал аммиактың тотыққандағы жылуы сулы бу өндірісіне қолданылады. Міне, осындай мысалдарды әр түрлі химиялық өндірістен кездестіре аламыз.

## 9. Термодинамиканың бірінші заңының биологиялық процестерді зерттеудегі маңызы

Термодинамиканың бірінші заңы - табиғаттың әмбебап заңы. Оны тірі организмдерге толығымен қолдануға болады.

Организмдердегі жүретін әр түрлі биохимиялық процестер энергия жұмсауды қажет етеді. Мысалы, жүректің жұмыс істеуіне және т.б. үшін дене температурасы тұрақты болуы қажет. Массасы 80 кг адам бір тәулікте тыныштық күйден айналаға 1200 ккал жылу береді екен. Қалыпты өмір сүру үшін организмнің бір бөлігінен екінші бөлігіне заттар үнемі жетіп тұру керек. Ол заттардың жетуі үшін де энергия жұмсалады. Жүйке тасқынын беру үшін организмде электрлік жұмыс істеледі. Тірі организмдегі энергия балансын термохимия арқылы көрсетуге болады.

1780 ж. А. Лавуазье мен Л. Лаплас теңіз шошқасынан бөлінген жылу мен  $CO_2$  мөлшерін өлшеп, организмде заттардың тотығуы мен олардың организмнен тыс жануы бірдей жылу эффектісін береді деген қортындыға келген. Кейінгі кездегі өте жетілген калориметрмен өлшеу және газ алмасуды дәлірек өлшеу осы қорытындының дұрыстығын растады. Мысал ретінде У. Этуотердің 1904 ж. жасаған тәжірибелерінің мәліметтерін көрсетуге болады.

#### 2.1-кесте. Адамның тәуліктегі жылу балансы

| Кіру (ену)             | ккал | Шығу                                     | ккал |
|------------------------|------|------------------------------------------|------|
| қоректік заттар 58,6 г | 273  | Бөлінген жылу бөлінген газ               | 1374 |
| белок 140 г май 79,9 г | 1307 | зәр мен қақ тыныс алудағы                | 49   |
| көмірсу                | 335  | булану теріден булану әр түрлі түзетулер | 23   |
|                        |      |                                          | 180  |
|                        |      |                                          | 227  |
|                        |      |                                          | 11   |
| Барлығы                | 1879 | Барлығы                                  | 1859 |

Оқшауланған құжыраға (калориметрге) адам кіргізіп, оның тыныс алған  $O_2$  және одан бөлінген жылу  $CO_2$ ,  $N_2$  т.б. заттарды өлшеу негізінде белок, май және көмірсулардың метаболизмінің (заттар алмасуының) толық балансы есептелді. Сондай-ақ төменгі кестеде 1 г май толық тотыққанда ( $CO_2$  мен  $H_2O$ -ға дейін) 9,3 ккал, 1 г көмірсу - 4,2 ккал, 1 г белок мочевиінаға дейін тотыққанда 4,2 ккал жылу бөлінетінін еске алып есептелген жылулық балансы кестеде беріліп отыр.

Сонымен, тағамдық (қоректік) заттар организмде тотыққанда организмнен тыс жанғандағыдай жылу бөледі екен. Қоректік заттардың физикалық маңызы олардың калориялығында ғана емес, сонымен қатар кейбір белоктарда синтетикалық процестерге қажет

теңдесі жоқ аминқышқылдар (лизин, триптофан, метионин т.б.) болады.

Тірі организмде энергиялық баланстың болуы және организмнің жаңадан энергия көзі болмайтындығы, оның термодинамиканың бірінші заңына бағынатындығын көрсетеді.

## **10. Термодинамиканың екінші заңы. Энтропия туралы ұғым**

Белгілі процестер оң, теріс және тепе-теңдік (квазистатикалық) деп үшке бөлінеді. Өздігімен жүретін процестер *оң процесс* деп аталады. Мысалы, жылудың жылы денеден салқын денеге ауысуы, заттың қою ерітіндіден сұйық ерітіндіге диффузиялануы және осы сияқты термодинамикалық тепе-теңдік күйіне жақындайтын процестерді атауға болады.

Табиғаттағы өздігінен өтетін процестер тек бір бағытта жүреді. Олардың бәрі - қайтымсыз процестер. Олардың жүруі үшін жұмыс немесе энергия жұмсалмайды. Тіпті осындай процестердің көмегімен жұмыс жасауға немесе энергия алуға болады.

Оң процестерге қарама-қарсы процестер *теріс процестер* деп аталады. Олардың жүруіне энергия жұмсалуы керек. Теріс процестердің нәтижесінде жүйе өзінің тепе-теңдік күйінен алшақтайды. Осы көзқарас бойынша тепе-теңдік процестер оң және теріс процестердің аралығында өтеді, өйткені олар жүйенің тепе-теңдік күй-жағдайларының үздіксіз қатары арқылы жүреді.

Термодинамиканың бірінші заңы берілген процестің оң немесе теріс екенін айта алмайды, оның үстіне процестің немесе реакцияның өздігінен жүретінін немесе жүрмейтінін де көрсете алмайды.

Термодинамиканың бірінші заңы жүйеде термодинамикалық тепе-теңдік орныққанда жүйе қандай параметрлермен сипатталатынын да көрсетпейді. Бұл мәселелерге термодинамиканың екінші заңы жауап береді. Термодинамиканың екінші заңынан бұларға қоса физикалық химия, физика және техникада маңызы зор кейбір мәліметтерді алуға мүмкіндік туады.

Термодинамиканың бірінші заңы сияқты екінші заңының да бірнеше анықтамалары бар, олар - өзара бір-біріне эквивалентті. Солардың кейбіреулеріне тоқталып өтелік.

*Клаузиус постулаты:* жылу өздігінен салқын денеден ыстық денеге өте алмайды, яғни соның нәтижесінде температурасы төмен

денеден температурасы жоғары денеге жылудың алмасу процесі жүзеге аспайды.

*Томсон постулаты:* процеске қатысатын денелердің ең салқыны (температурасы азы) жұмыс көзі бола алмайды.

Осы екі постулатты біріктіріп, мынадай тұжырым жасауға болады: цикл нәтижесінде теріс процесс ғана болуы мүмкін емес, теріс процеспен қатар оны жүргізуге себепші энергия көзі болып табылатын оң процесс те жүруі керек. Бұдан сыртқы ортаның жылуын оны тек қана салқындату арқылы жұмыстың эквиваленттік мөлшеріне айналдыратын периодтық түрде жұмыс істейтін машина болуы мүмкін емес деген қорытынды жасай аламыз.

Клаузиус пен Томсон постулаттары дәлелденбейді, олардың дұрыстығын тәжірибелер арқылы ғана көруге болады. Өмірде оларды теріске шығаратын ешқандай жағдай болған емес.

Жылу өзгерісін ( $\delta Q$ ) былай көрсетуге аламыз:

$$\delta Q = T \cdot dS \quad (37)$$

Мұндағы  $T$ -абсолюттік температура,  $dS$ -жаңа функцияның дифференциалы, ал ол функция *энтропия* деп аталады.

Термодинамиканың екінші заңының негізгі мазмұны-энтропияның бар екенін растап, оның қайтымды процестерінің теңдеуімен (37) анықталуы. Бұл ең алғаш жылудың жұмысқа айналатын циклдік процестерін қарастырғанда, яғни жылу машиналарының жұмысын талдағанда байқалған болатын (*Карно-Клаузиус тәсілі*). Кейінірек XX ғасырдың басында Каратеодори бір денеде әр түрлі жұмыстар жүретін процестердің де энтропиясы болатынын көрсететін басқа тәсілдер ұсынды. Енді осы тәсілдерді қарастырайық.

### 10.1 Карно-Клаузиус тәсілі

Кез келген жылу машиналарында жылу жұмысқа айналады. Термодинамиканың екінші заңы жылудың бәрі бірдей жұмысқа айналмайтынын көрсетеді. Жылу машинасында болатын циклдік процестің сұлбасын 2.5-суреттен көруге болады.



**2.5 – сурет. Жылу машинасында болатын айналым процесінің сұлбасы**

Жұмыс атқаратын қыздырғыштан (немесе жылу бергіштен) белгілі бір жылу мөлшерін  $Q_1$  жұмысқа ( $A$ ) пайдаланады. Мұндайда барлық жылу емес оның белгілі бір бөлігі ғана жұмысқа айналады. Ал жылудың қалған бөлігі  $Q_2$  температурасы төмен денеге-жылу қабылдағышқа ауысады. Оның температурасы -  $T_2 (T_1 > T_2)$  шамасындай болады. Циклдің тиімділігі пайдалы әсер коэффициенті (ПӘК) шамасымен

анықталады:

$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 \quad (38)$$

Енді Карно айналым процесін түсіндіру үшін  $P$ - $V$  диаграммасын қарастырайық.

## 10.2 Карно айналым процесі

Бұл айналым процесінде жұмыстық дене ретінде 1 моль идеалдық газ қарастырылады. Карно айналымында барлық процестер қайтымды болады. Сол процестерді қарастырайық.

2.6-суреттегі  $AB$  қисығы  $T_1$  температурасында газдың  $V_1$  көлемінен  $V_2$  көлеміне дейінгі изотермиялық ұлғаюына сәйкес келеді. Бұл аралықта дене  $Q_1$  жылуын қабылдайды.  $BC$  қисығы газдың  $V_2$  көлемінен  $V_3$  көлеміне дейінгі адиабаттық ұлғаюына сәйкес келеді. Бұл аралықта температура  $T_1$ -ден  $T_2$ -ге дейін төмендейді.

$CD$  қисығы газдың  $V_3$  көлемінен  $V_4$  көлеміне дейінгі изотермиялық қысылуына (қысуға) сәйкес келеді. Бұл аралықта температура тұрақты  $T_2$  болады да, дене  $Q_1$  жылуын беретін болады.

$DA$  қисығы газдың  $V_4$  көлемінен  $V_1$  көлеміне дейінгі адиабаттық қысылуға сәйкес келеді. Бұл аралықта температура  $T_2$ -ден  $T_1$ -ге дейін көтеріледі.

Карно айналым процесінде, басқа да айналым процесіндегідей  $\Delta V = 0$  болады. Айналым процесі болғанда жұмыс атқаратын дене

$Q_1-Q_2$  жылуын қабылдап, айналым процесінің ауданына тең  $A$  жұмысын жасайды.

Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес  $Q_1 - Q_2 = A$

$$Q_1 = RT_1 \ln V_2; Q_2 = RT_2 \ln V_4/V_3 \quad (39)$$

Адиабаттық процестер үшін:

$$T_1 V_2 = T_2 V_3; T_1 V_1 = T_2 V_4 \quad (40)$$

Мұндағы бірінші теңдеуді екіншісіне бөлсек, онда:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \quad (41)$$

Сонымен жұмыс үшін төмендегідей өрнек аламыз:

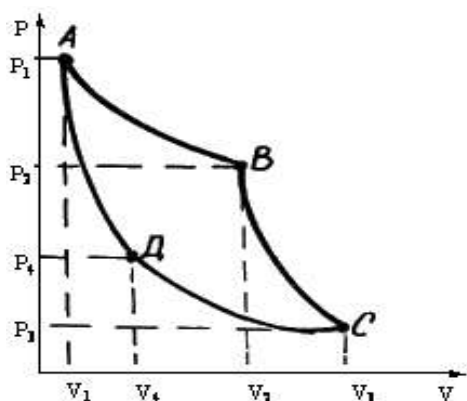
$$A = R \cdot (T_1 - T_2) \ln V_2/V_1 \quad (42)$$

ал пайдалы әсер коэффициенті үшін:

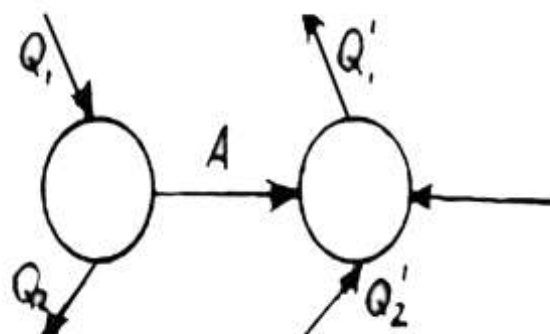
$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \quad (43)$$

Бұдан Карно айналым процесінде ПӘК-тің тек қыздырғыш пен тоңазытқыш температураларына байланысты екенін көре аламыз.

Карно айналым процесін талдай отырып, мынадай қорытындылар жасауға болады:



2.6-сурет. Карно айналым процесі



2.7-сурет. Карно-Клаузиус теоремасын дәлелдейтін сұлбасы

1) тіпті идеал машинаның өзінде де жылудың барлығын жұмысқа айналдыруға болмайды, жылудың біраз бөлігі міндетті түрде жылуқабылдағышқа ауысады;

2) жұмысқа айналған жылудың үлесі жылу бергіш пен жылу қабылдағыштың температураларына тәуелді, яғни  $\eta = f(T_1, T_2)$ . Әдетте  $0 < \eta < 1$ . Егер тоңазытқыштың температурасы абсолюттік нөлге тең болса ( $T_2 = 0$ ), онда  $\eta = 1$  болады, ал егер  $T_1 = T_2$  болса, онда цикл болмайды, ал  $\eta = 0$  болады;

3)  $(Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_2$  теңдеуінен  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2 = 0$  теңдеуі шығады. Мұндағы  $Q/T$  қатынасы *келтірілген жылу* деп аталады. Карно айналым процесіндегі келтірілген жылудың қосындысы нөлге тең. Айтылған қорытындылар жұмыс атқаратын дене идеал газ болғанда ғана пайдаланылады.

### 10.3. Карно-Клаузиус теоремасы

Бұл теорема бойынша Карно айналым процесінің пайдалы әсер коэффициенті жұмыс атқаратын заттың (дененің) табиғатына тәуелсіз болады.

Карно айналым процесі бойынша жұмыс істейтін қыздырғыштың температурасы -  $T_1$ , ал тоңазытқыштың температурасы -  $T_2$ ;  $T_1 > T_2$  болатын екі машинаны қарастырайық. Бірінші машинаның жұмыс атқаратын денесі - идеал газ, ал екінші машинаның жұмыс атқаратын денесі - идеал газдан басқа кез келген бір зат (2.7-сурет).

Қарастырып отырған жағдайда  $Q = Q'_1$  болсын. Бірінші машина екіншіге қарағанда тиімді деп есептейік, яғни  $\eta_1 > \eta_2$ , ондай жағдайда  $A > A_1$  және  $Q_2 < Q'_2$  болады.

Бірінші машинаның істеген  $A$  жұмысы арқылы екінші машинаны кері бағытта жұмыс істеті аламыз. Сонда бірінші машинаның істеген жұмысынан алынған жылу екінші істеген жұмысқа берілген жылуға тең, ол -  $Q_1$ . Төменгі температурадағы тоңазытқыш жылуын жоғалтады  $Q'_1 > Q_2$ . Осы жылудың салдарынан алынған жұмыс ұтымдылығы ( $A > A_1$ ) болады.

Алайда мұндай қорытынды термодинамиканың екінші заңына қайшы келеді. Ендеше  $\eta_1$   $\eta_2$ -ден үлкен болуы мүмкін емес. Дәл осылай  $\eta_2$   $\eta_1$ -ден үлкен болмайтынын да дәлелдей аламыз.

Бұдан  $\eta_1 = \eta_2$  деген қорытындыға келеміз, яғни Карно айналым процесіне кері жұмыс істейтін машинаның пайдалы әсер коэффициенті жұмыс атқаратын дененің қасиетіне тәуелсіз, тек  $T_1$  мен  $T_2$ -ге ғана байланысты болады.

### 10.4 Энтропия

Қайтымды процестерден тұратын кез келген айналымды шексіз аз мөлшері карно айналым процесінің қосындысы ретінде қарастыруға болады. Ол үшін айналымды шексіз аз мөлшердің бір-біріне жақын адиабаттармен бөліп, екі адиабаттың арасындағы айналым қисығының ортасынан изотермалар жүргізу керек. Сонда

шексіз аз мөлшері - Карно айналымы алынады (2.8-сурет). Алынған шексіз аз мөлшердегі айналым ауданының қосындысы бастапқы айналым ауданына тең болады. Сондықтан бастапқы айналым жылуы мен жұмысы кейінгі алынған шексіз аз мөлшері Карно айналымы жылулары мен жұмыстарының қосындысына теңеледі. Әрбір шексіз аз мөлшері айналым үшін  $\delta Q_i/T_i - \delta Q_i/T_i = 0$  болып келеді. Олай болса  $\sum \delta Q/T$  нөлге тең болады.

Сонымен қайтымды процестерден тұратын кез келген айналым келтірілген жылудың қосындысы нөлге тең, яғни

(44)

Егер тұйық контур бойынша интеграл нөлге тең болатын болса, онда толық дифференциал интеграл астындағы шамаға тең интегралдың айнымалы шамасына байланысты функция болатыны жоғары математикадан белгілі. Бұл функцияны 1865 ж. Клаузиус енгізіп, оны энтропия  $S$  деп атаған:

$$dS = \delta Q_{\text{кайт}}/T \quad (45)$$

Осы көрсетілген өрнек термодинамиканың екінші заңының математикалық көрінісі болып табылады.

### 10.5 Каратеодори тәсілі

1909 ж. Каратеодори адиабаттық жетіспеушілік принципін ұсынды. Бұл принцип жылу машиналарының жұмысын қарастырмай-ақ, термодинамиканың екінші заңының негізінде энтропияның бар екенін дәлелдейді. Каратеодоридің негізгі идеясын қарастырайық.  $\delta Q$  толық дифференциал емес, ал  $dS$  - толық дифференциал, сонда қатысатын температура үшін ол интегралдық бөлгіш болып табылады. Сондықтан кез келген жағдайда  $\delta Q$  -дің интегралдық бөлгішін таба алатын болсақ, онда энтропияның бар екенін дәлелдеуге болады. Дербес жағдай үшін осыны қарастырайық:  $\delta A' = 0$  жағдайы үшін термодинамиканың бірінші заңын жазайық:

$$\delta Q = dU + PdV$$

Кез келген 1 моль идеал газ қатысатын қайтымды процесс үшін былай өрнектеуге болады:

$$\delta Q_{\text{кайт}} = C_v dT + (RT/V) dV \quad (46)$$

Бұл теңдеудің екі жағын да  $T$ -ға бөлсек,

$$\delta Q_{\text{кайт}}/T = (C_v/T) dT + (R/V) \cdot dV \quad (47)$$

Бұл теңдеуді дифференциалдау арқылы мына өрнектердің өзара тең екеніне көз жеткіземіз:

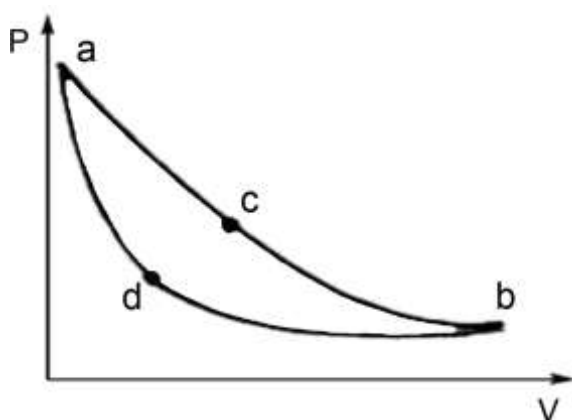
$$[\delta(C_v/T)/dV]_T - [\delta(RV)/\delta T] = 0 \quad (48)$$

Бұл жоғарыдағы тендеудің (47) сол жағы толық дифференциал екенін көрсетеді, яғни:

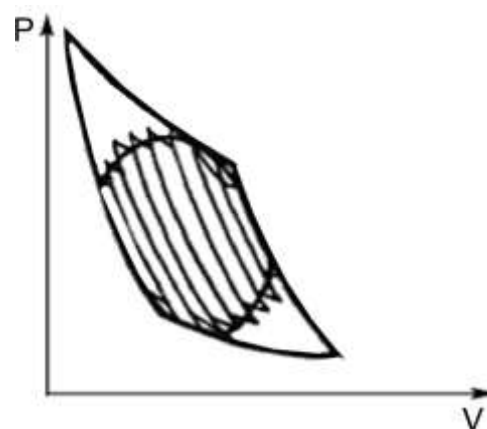
$$\delta Q_{\text{кайт}}/T = dS \quad (49)$$

Сонымен термодинамиканың бірінші заңы және күй теңдеуі бойынша энтропияның бар екенін дәлелдедік.

Каратеодори принципінің кез келген жүйелер үшін дұрыстығын Томсон постулатына сүйеніп дәлелдей аламыз. Енді Каратеодори принципі бұзылса, Томсон постулатының орындалмайтынын көрсетейік. Жүйе  $P, V$  координаталарының екі жағдайын ( $a$  және  $b$ ) қарастырайық (2.9-сурет).



2.8-сурет. Энтропияны түсіндіретін сызба-нұсқа принципінің көрінісі.



2.9-сурет. Адиабаттық жетіспеушілік

Жүйенің  $a$  күйінің  $b$  күйіне ауысуы термостаттан алынған жылудың әсерімен  $abc$  изотермасы бойынша жүреді деп есептейік. Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші заңы бойынша:  $Q = \Delta U + A$  мұндағы  $A$ -жүйе жасаған жұмыс. Егер Каратеодори принципі орындалмаса, онда  $a$  күйіне  $bda$  адиабаты бойынша келуге болады. Бұл процесте  $Q_{\text{ад}} = 0$ , ал  $Q_{\text{ад}} = -\Delta U + A'$  болғандықтан (мұндағы  $A'$ -адиабаттық процестің жұмысы),  $Q = A + A'$  Каратеодори принципін бұзу арқылы біз термостаттың жылуын айналым процесіндегі жұмыстың эквиваленттік мөлшеріне айналдырамыз, ал бұл болса термодинамиканың екінші заңына қайшы келеді. Олай болса Томсон постулатына да қайшы келеді деген сөз.

## 11. Энтропия және қайтымсыз процестер

Термодинамиканың бірінші және екінші заңының біріккен теңдеуін былайша жазуға болады:  $dU=TdS-\delta A$ . Бұл теңдеу тек қайтымды процестер үшін қолданылады. Оны қайтымсыз процестерге қолдану үшін жүйені бастапқы (I) жағдайдан соңғы жағдайға (II) екі түрлі: қайтымды және өздігінен қайтымсыз ауысу жолымен қарастырайық. Бірінші жағдайда  $\Delta U = Q_{\text{к-ды}} - A_{\text{к-ды}}$  екінші жағдай үшін  $\Delta U = Q_{\text{к-сыз}} - A_{\text{к-сыз}}$ . Мұндағы  $Q$  - жүйенің сіңірген жылуы, ал  $A$  - жасалған жұмыс. Ішкі энергия мен энтропия күйінің функциялары болғандықтан,  $\Delta U$  мен  $\Delta S$  ауысу жолдарына тәуелсіз болады. Жүйенің істейтін жұмысы қайтымды және қайтымсыз процестер үшін:

$$\begin{aligned} \text{Ендеше} \quad & A_{\text{к-ды}} > A_{\text{к-сыз}}. \\ & Q_{\text{к-ды}} > Q_{\text{к-сыз}}. \end{aligned}$$

Мына өрнектерді еске алсақ:

$$\delta Q_{\text{к-ды}}/T = \Delta S \quad \text{немесе} \quad \int \delta Q_{\text{к-сыз}}/T < \Delta S$$

қайтымды жүретін айналым процестері үшін былай жазуға болады:

$$\left\{ \begin{aligned} & \delta\{Q_{\text{к-ды}}\}/T = 0, \text{ ал қайтымсыз өздігінен жүретін} \\ & \text{процестер үшін: } \left\{ \begin{aligned} & \delta Q_{\text{к-сыз}}/T < \Delta S \end{aligned} \right. \end{aligned} \right.$$

Сонда жалпы алғанда:

(50)

Бұл өрнектен қайтымсыз айналым процесінде энтропия өзгереді деуге болмайды. Кез келген айналымда  $\Delta S=0$  болады. Бірақ осы жағдайда жүйе алатын келтірілген жылулар қосындысы нөлден кіші, сондықтан сыртқы жүйеден біраз жылу алуына тура келеді.

Мысалы, тікелей айналым процесі қайтымсыз болса, онда жылу қабылдағыш кері айналымға қарағанда көбірек жылу алады, әрине екі айналым процесінде де  $Q_1$  бірдей болу керек. Мұндай жағдайда жылу қыздырғыштар жылу қабылдағышқа қайтымсыз түрде өтеді. Бұдан біз әр түрлі теңсіздіктерді көреміз:

Кестедегі адиабаттық процесс үшін жазылған өрнектердің маңызы зор. Олардан термиялық оқшауланған жүйе үшін  $dS \geq 0$  немесе  $\Delta S \geq 0$  жазамыз, яғни мұндай жүйелердің энтропиясы не тұрақты болып қалады (қайтымды процестер үшін), не өседі (қайтымсыз процестер үшін).

**2.2-кесте. Энтропия мен термодинамиканың бірінші теңдеуінің әр түрлі процестер үшін жазылуы**

| Кез келген процес | Қайтымды процесс | Қайтымсыз процесс |
|-------------------|------------------|-------------------|
|-------------------|------------------|-------------------|

|                                                                                         |                                                                                |                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| $\phi \delta Q/T \leq 0$<br>$dS \geq \delta Q/T$<br>$\Delta S \geq \int_1^2 \delta Q/T$ | $\phi \delta Q/T = 0$<br>$dS = \delta Q/T$<br>$\Delta S = \int_1^2 \delta Q/T$ | $\phi \delta Q/T < 0$<br>$dS > \delta Q/T$<br>$\Delta S > \int_1^2 \delta Q/T$ |
| Изотермиялық процесс                                                                    |                                                                                |                                                                                |
| $\Delta S \geq Q/T$                                                                     | $\Delta S = Q/T$                                                               | $\Delta S > Q/T$                                                               |
| Адиабаттық процесс                                                                      |                                                                                |                                                                                |
| $\Delta S \geq 0$                                                                       | $\Delta S = 0$                                                                 | $\Delta S > 0$                                                                 |
| Термодинамиканың бірінші және екінші заңдарының біріккен түрі:                          |                                                                                |                                                                                |
| $dU \leq TdS - \delta A$                                                                | $dU = TdS - \delta A$                                                          | $dU < T \cdot dS - \delta A$                                                   |
| $\delta A_1 = 0$ және $\delta A = PdV$ болғанда:                                        |                                                                                |                                                                                |
| $dU \leq TdS - PdV$                                                                     | $dU = TdS - PdV$                                                               | $dU < TdS - PdV$                                                               |

Өздігінен жүретін процестерде энтропияның өсетініне назар аударайық. Мәселен,  $A$  және  $B$  денесі берілсін. Олардың температуралары әр түрлі  $T_A$ ,  $T_B$  болсын. Егер  $T_A > T_B$  болса және оларды өзара жанастырсақ, онда жылу температурасы жоғары денеден ( $A$ ) температурасы төмен денеге ( $B$ ) өтеді. Ол жылуды “ $Q$ ” деп белгілейік. Екі денедегі энтропия өзгерістері былай жазылады:

$$S_{2A} - S_{1A} = Q/T_A \quad (51)$$

ал  $B$  денесі үшін:

$$S_{2B} - S_{1B} = Q/T_B \quad (52)$$

Мұндағы 1 және 2 - денелердің бастапқы және соңғы жағдайларын көрсетеді. Ал жүйедегі энтропияның жалпы өзгерісін былай жазамыз:

$$(S_{2A} + S_{2B}) - (S_{1A} + S_{1B}) = Q(T_A - T_B)/T_A T_B \quad (53)$$

$\Delta S > 0$  болғандықтан, теңдеудің (53) оң жағындағы өрнек нөлден үлкен болады, яғни:

$$(S_{2A} + S_{2B}) - (S_{1A} + S_{1B}) = Q(T_A - T_B)/T_A T_B > 0 \quad (54)$$

54-теңдеудегі  $(S_{2A} + S_{2B})$  - жүйенің соңғы жағдайын, ал  $(S_{1A} + S_{1B})$  жүйенің бастапқы жағдайын көрсетеді. Теңдеудің оң жағы нөлден үлкен болса, сол жағы да нөлден үлкен, яғни  $S_{2A} + S_{2B} > (S_{1A} + S_{1B})$ , олай болса бұл мысалдан жылу өту процесінде  $\Delta S > 0$ . Өздігінен жүретін процестерде энтропияның артатынын көреміз.

Бұдан кез келген өздігінен жүретін процесс (сондай-ақ қайтымсыз процесс) оқшауланған жүйеде жүргенде энтропия өседі деуге болады. Ал тепе-теңдік энтропияның ең үлкен (максимум) шамасымен сипатталады. Олай болса энтропияны оқшауланған жүйеде процестің өздігінен жүретін мүмкіндігінің көрсеткіші (критериясы) ретінде алуға болады.

## 12. Энтропияның өзгеруін есептеу

Энтропияның өзгеруіне қажетті екі түрлі есеп болуы мүмкін.

1. Өздігінен жүретін процесс бола ма деген сұраққа жауап беретін есептер. Оқшауланған жүйеде энтропияның өзгеруін жүйенің бастапқы және соңғы жағдайдағы энтропияларының айырмасы ретінде табады:

$$\Delta S = S_{\text{соңғы}} - S_{\text{баст}}$$

Егер  $\Delta S > 0$  болса, онда процесс өздігінен жүретін болғаны; егер  $\Delta S \leq 0$  болса, онда процесс жүрмейді.

Оқшауланбаған жүйеде энтропияның жалпы өзгеруі ( $\Delta S_{\text{ж}}$ ) жүйе энтропиясының өзгеруінен ( $\Delta S_{\text{жүйе}}$ ) және жылу көзінен ( $\Delta S_{\text{ж.к.}}$ ) тұрады:

$$\Delta S_{\text{ж}} = \Delta S_{\text{жүйе}} + \Delta S_{\text{ж.к.}}$$

2. Тек энтропияның өзгеруін ғана есептейтін есептер. Мұндай жағдайда есептелген энтропияның шамасы оң, теріс және нөлге тең болуы мүмкін. Жүйенің өздігінен жүру мүмкіндігін тек оқшауланған жүйелер жағдайында ғана шешуге болатынын айта кеткен жөн.

Қайтымды процестер жылуларының мәліметтері бойынша энтропияның өзгеруін есептеу мынадай өрнек арқылы жүргізіледі:

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q_{\text{к-ды}} / T \quad (55)$$

а) *Адиабаттық процестер.* Адиабаттық процестерде  $\delta Q = 0$ . Сондықтан теңдеу (55) бойынша энтропияның өзгеруі де нөлге тең болады. Олай болса адиабаттық тепе-теңдік процесін *изоэнтроптық процесс* деп те атауға болады.

ә) *Изотермиялық процестер.* Тепе-теңдік жағдайындағы фазалық түрлену процесін қарастырайық. Ол үшін қысым тұрақты болу керек, ал изотермиялық процесте  $T = \text{const}$  болғандықтан:

$$\Delta S = S_{2A} - S_{1A} = 1/T \int_1^2 \delta Q_{\text{к-ды}} = Q_{\text{к-ды}} / T = \Delta H_{\text{ф.м.}} / T_{\text{ф.м.}} \quad (56)$$

Мұндағы ф.т.- фазалық түрлену, қ-ды қайтымды дегенді білдіреді, ендеше  $\Delta H_{ф.т.}$ - фазалық түрленудің жылуы. Мысалы, балқу температурасы  $-5,5^{\circ}\text{C}$ , меншікті балқу жылуы  $-l = 29,92$  кал/г, бензолдың балқу энтропиясын есептейік.

$$\Delta S = S(c) - S(k) = 29,92/278,65 = 0,107 \text{ кал/г.К}$$

немесе

$$\Delta S = 0,107 \cdot 78,1 = 8,36 \text{ кал/моль.К}$$

Мұндағы (с) және (к) - бензолдың сұйық және қатты күй-жағдайын көрсетеді. Бұл мысалдан энтропияның бірлік өлшемі жылусыйымдылықтың бірлік өлшемімен бірдей екенін көреміз, яғни кал/моль К. Қысқаша айтқанда энтропияның бірлік өлшемін *энтропиялық бірлік (э.б.)* деп те атайды.

Қайнау мен балқудан жүйе бөлшектері ретті жағдайдан ретсіз жағдайға ауысады. Бұл екі процесс кезінде де энтропия артатындықтан, ол жүйенің ретсіздігін сыйпаттауға қолданылады. Қайнау кезіндегі жүйе энтропиясының балқу кезіндегі энтропиядан артық болатынын байқаймыз.

Молекулалары сұйық және бу күйлерінде де ассоциат түзбейтін көптеген сұйықтарға *Трутон ережесі* де қолданылады. Ол ереже бойынша сұйықтықтың қайнау температурасындағы қайнау энтропиясы 21-22 энтропиялық бірлікке тең болады. Егер сұйықтық молекулалары сұйық фазада ассоциат болса, онда  $\Delta_v S > S_{\text{трутон}}$  (мысалы, судың  $\Delta_v S = 26_{э.б.}$ ), ал затымыз бу күйінде ассоциат болса, онда (мысалы, сірке қышқылы үшін)  $\Delta_v S \approx 15_{э.б.}$  болып келеді.

Идеал газдың қайтымды изотермиялық ұлғаюында да энтропия өзгерісін есептеп шығаруға болады. Бұл жағдайда  $Q = A$ , ендеше:

$$\Delta S = Q/T = nR \ln V_2/V_1 = nR \ln P_1/P_2 \quad (57)$$

Бұдан ұлғаю кезінде де энтропияның өсетінін көреміз.

б) *Изобарлық процесстер*. Заттың тұрақты қысымда қыздыру процесін қарастырайық.  $P = \text{const}$  болғандықтан:

$$\delta Q = nC_p \cdot dT$$

және

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = n \int_1^2 C_p / T \cdot dT \quad (58)$$

Бұл теңдеуден энтропия өзгерісін есептеу үшін жылусыйымдылықтың температураға тәуелділігін білу керек. Егер берілген температура ( $T_1$ ,  $T_2$ ) аралықтарында жылусыйымдылықты тұрақты деп қарастырсақ:

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln T_2 / T_1 \quad (59)$$

59-теңдеуден энтропия өзгерісін есептеуге болады.

в) *Изохорлық процестер.* Бұл жағдайда:

$$\delta Q = n C_V dT$$

және

$$\Delta S = n \int_1^2 C_V / T \cdot dT \quad (60)$$

Мұнда да жоғарыда көрсетілгендей энтропия өзгерісін есептеуге болады. 58, 59, 60 - теңдеулерден изохорлық және изобарлық процестерде температура артқан сайын энтропияның өсетіні көрініп тұр. Мысал ретінде 1 моль Al-ді 25°C-ден, 600°-ге дейін қыздырғандағы энтропия өзгерісін есептейік. 0° және 1000°C аралығында мынадай байланыс белгілі болды.

$$C_p = 5,006 + 0,002564 T$$

Формула бойынша:  $\Delta S = n \int_{298}^{873} C_p / T \cdot dT$  ендеше:

$$\Delta S = 5,008 \cdot 2,303 \lg 873/298 + 0,02564(873) - 298 = 5,83 + 1,47 = 6,85 \text{ э.б.}$$

г) *Идеал газдың энтропиясының өзгеруі.* Идеал газдың қайтымды процесі үшін газдың ұлғаюы жұмыстың ғана түрі болып есептеледі. Ондағы энтропияның өзгеруін есептеу үшін мына формула қолданылады:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \cdot C_V \int_{T_1}^{T_2} dT/T + nR \int_{V_1}^{V_2} dV/V = n \cdot C_V \cdot \ln T_2 / T_1 + nR \cdot \ln V_2 / V_1 \quad (61)$$

Газдың күй-жағдайының теңдеуін қолданып және  $C_p - C_V = R$  екенін еске алсақ:

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (61^a)$$

және

$$\Delta S = nC_V \ln P_2 / P_1 - nC_p \ln V_1 / V_2 \quad (61^b)$$

Бұл теңдеулерді газды стандарттық жағдайға келтіргенде, энтропияның өзгеруін есептеуге қолданады.

д) *Қайтымсыз процестердегі энтропияның өзгеруі.* Энтропияның өзгеруі бастапқы жағдайдан (I) соңғы жағдайға (II)

өту жолдарына байланыссыз болғандықтан, өту жолдары бірнеше қайтымды сатылардан тұратын процесті, мысалы, судың балқу нүктесінен төменгі температурада ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) қатуын қарастырайық.  $-10^{\circ}\text{C}$  температурада аса салқындатылған 1 моль судың қатуы қайтымсыз процесс. Алайда суды аса салқындатылған сұйық күйінен мынадай үш қайтымды саты арқылы қатты күйіне әкелуге болады:

1) суды қайтымды қыздыру  $-10^{\circ}\text{C}$ -ден  $0^{\circ}$ -ге дейін:

$$\Delta S_1 = \int_{263}^{273} C_{\text{с}} \frac{dT}{T}, \quad H_2O (\text{с}, t = 10^{\circ}\text{C}) \rightarrow H_2O (\text{с}, T = 0^{\circ}\text{C})$$

Мұндағы  $c$  сұйық күйді көрсетеді.

2)  $0^{\circ}\text{C}$  температурада судың қайтымды қатуы:

$$\Delta S_2 = Q_{\text{қ-дбл}}/T$$

және  $H_2O (\text{с}, t = 0^{\circ}\text{C}) \rightarrow H_2O (\text{қ}, t = 0^{\circ}\text{C})$

3) мұздың қайтымды сууы  $0^{\circ}\text{C}$ -ден  $-10^{\circ}\text{C}$ -ге дейін:

$$H_2O (\text{қ}, t = 0^{\circ}\text{C}) \rightarrow H_2O (\text{қ}, t = -10^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{263} C_{\text{к}} \frac{dT}{T}$$

$0^{\circ}\text{C}$ -де сұйық судың кристалдануы үшін:  $q_{\text{қ-дбл}} = 79,9$  кал/г. Қарастырылып отырған температуралар аралығында су мен мұздың жылу сыйымдылықтарын өзгермейді деп қарастырсақ:

$$C(\text{с}) = 1,0 \text{ кал/г}\cdot\text{К}; \quad C(\text{қ}) = 0,5 \text{ кал/г}\cdot\text{К}$$

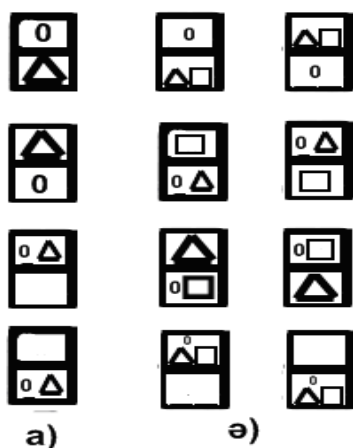
Энтропия өзгеруі:  $\Delta S = S_{H_2O}(\text{қ}, 263) - S_{H_2O}(\text{с}, 263)$  болады. Осы көрсетілген шама мынаған тең:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$  яғни үш сатыдағы энтропия өзгеруінің қосындысына тең екен. 1 моль суға есептесек, онда:

$$\Delta S = 18(1,0 \cdot 2,3 \lg 273/263 + 79,9/273 + 0,5 \cdot 2,3 \lg 263/273) = 4,93 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}.$$

Дәл осы процесс оқшауланған жүйеде де өздігінен жүреді. Егер энтропияның өзгеруін есептесек, оның қайтымды процестердегі сияқты оқшауланған жүйеде де өсетінін байқай аламыз.

**13. Термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипаты. Энтропия және термодинамикалық ықтималдылық**

Термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипатын білу үшін мынадай бір мысал қарастырайық: екі бөлімшесі бар бір жәшік берілсін. Газ молекулаларының бәрі жәшіктің бір жағында, мысалы, жоғары жағында, ал оның төменгі бөлімшесі бос болатын ықтималдылықты есептейік. Егер жәшік ішінде небары 1 молекула болса, оның жоғарыда айтылғандай ықтималдылығы  $1/2$  болады. Егер жәшік ішінде екі молекула болса, оның ықтималдылығы  $1/4$ -ге



**2.10-сурет. Молекулалардың екі бөлімшеге бөлінуі:**

**а) 2 молекула; ә) 3 молекула**

болып келеді. Әдетте  $1\text{см}^3$  газда  $N=10^{19}$  молекула болады. Ендеше жәшікте молекулаларсыз бос бөлімшенің болуы теориялық ықтималдылығының нөлге емес, аз да болса  $1/2$  шамасына тең болады деп түсінген жөн.

Сонымен жәшіктің бір бөлігінің бос болу ықтималдылығы жәшіктегі молекулалар саны артқан сайын кемиді екен. Мысалы, бір молекула үшін - 50%, алты молекула үшін - 1%, ал 40 молекула үшін -  $10^{-10}\%$  тағы с.с. Молекулалар ретсіз қозғалатын болғандықтан, олардың екі бөлімшеде бірдей таралу ықтималдылығы молырақ.

Оған қоса уақыттың әр мәніне сәйкес молекулалардың концентрациясы (қоюлығы) көлемінің бір бөлімшесінде өздігінен көбейіп, ал екінші, бөлімшесінде азайып отыруы, яғни флуктуация құбылысы болуы мүмкін. Есептеулер қысым  $p=1$  атм болғанда оттегі концентрациясының өздігінен ауытқуы көлем азайған сайын көбейетінін, яғни флуктуацияның жиі болатынын аңғартты. Мысалы, радиусы 1 см көлемде  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекула болады да, онда бір флуктуация болатын уақыт -  $10^{10}$  сек, ал көлемінің радиусы  $3 \cdot 10^{-5}$  см болса, ондағы бір флуктуацияға сәйкес уақыт  $10^6$  сек

(немесе 11 күн), егер көлем радиусы -  $1 \cdot 10^{-5}$  см болса, ондағы молекулалар саны  $10^3 - 10^4$  болып, бір флуктуацияға сәйкес уақыт  $10^{-11}$  сек болады екен. Мұндай мысалдарды өмірден көптеп кездестіруге болады.

Сонымен термодинамиканың екінші заңы абсолюттік заң емес, статистикалық заң болып саналады, яғни молекулалар саны өте көп болғанда және қарастырылған жүйенің шамасы үлкен болғанда ғана қолданылады. Егер жүйенің шамасы өте аз болса, бұл заңның қолдану ықтималдылығы да азая түседі.

Статистикалық физикада термодинамикалық ықтималдылықты жүйе жағдайының ықтималдылығы ретінде қарастырады. Жүйенің жағдайы (микроскопиялық) оның көптеген микрожағдайымен сипатталады. Осы микро-жағдайлардың санын термодинамикалық ықтималдылық деп атайды. Берілген микрожағдайдың *термодинамикалық ықтималдылығын* табу үшін молекулалардың әр түрлі ұяларда топтасып таралу санын есептеу керек. Егер  $N$  молекулалар  $n$  ұяларда біріншісінде  $N_1$ , екіншісінде  $N_2$  т.с.с. болып таралатын болса, онда термодинамикалық ықтималдылық ( $W$ ) мынаған тең:

$$W = N! / N_1! N_2! N_3! \dots N_n!$$

Факториал белгісі «!/» мынаны көрсетеді:

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \cdot N (0! = 1) \quad (62)$$

Л. Больцман өздігінен жүретін процестер олардың соңғы жағдайының ықтималдылығы бастапқы жағдайына қарағанда көп болса, яғни соңғы жағдай микрожағдайлардың өте көп санымен жүзеге асатын болса ғана жүреді деген болжам айтты.

Бұрын оқшауланған жүйеде өздігінен жүретін процестердің жүйедегі энтропияның өсуімен ( $\Delta S > 0$ ) сипатталатынын айтқан болатынбыз. Ендеше термодинамикалық ықтималдылық пен энтропия арасында байланыс болу керек. Оны 1896 ж. Л. Больцман көрсеткен болатын:

$$S = K_B \cdot \ln W \quad (63)$$

$K_B$ -Больцман тұрақтысы. Ол шаманы былайша анықтауға болады:  $K_B = R/N_A$ ;  $R$ -газ тұрақтысы,  $N_A$ -Авогадро саны. Сонымен Больцман жүйедегі энтропияның өсуі оның ықтималдылығы көп жағдайға көшетініне сәйкес келетінін көрсетіп берді.

Молекулалық-кинетикалық теорияға негізделіп қорытылған Больцман теңдеуі Планк постулатын теріске шығармайтынын айта кеткен жөн.

#### 14. Гиббстің негізгі теңдеуі және қосымша термодинамикалық функциялар

Термодинамикадағы көптеген математикалық түрлендірулер осы термодинамиканың қайтымды процестер үшін бірінші және екінші заңдарының біріккен теңдеуінің негізінде жасалады. Ол теңдеуді:

$$dU = T \cdot dS - P dV - \phi \cdot dq - \sigma ds - P_K dn_K. \quad (64)$$

Дж. Гиббс *термодинамиканың негізгі теңдеуі* деп атады.

64-теңдеуде ішкі энергияның өзгеруі ( $dU$ ) температура ( $T$ ), қысым ( $P$ ), электрлік потенциал ( $\phi$ ), беттік керілу ( $\sigma$ ) т.б. әр түрлі жалпыланған күштерді ( $P_K$ ), энтропия ( $S$ ), көлем ( $V$ ), заряд ( $q$ ), беттік аудан ( $s$ ) және басқа да әртүрлі жалпыланған координаталардың ( $X_K$ ) өзгеруіне көбейткендегі шамалардың қосындыларымен анықталып отыр. Бұл жағдайда қайтымды процестер үшін барлық шамалар қарастырылатын жүйе сипатталады.

Жоғарыдағы теңдеудегі әрбір жалпыланған күштерді ішкі энергияның белгілі бір координаты бойынша дербес туынды ретінде көрсетуге болады. Мысалы:

$$T = (dU/dS)_{V,q,s}; P = -(dU/dV)_{S,q,s}; \phi = -(dU/dq)_{S,V,s} \quad (65)$$

тағы сол сияқты етіп басқаларын да көрсетуге болады.

Алайда тәуелсіз шама ретінде энтропияны тікелей өлшеуге болмайды. Сол үшін қосымша термодинамикалық функция енгізілген, оның жалпы формуласы:

$$\Phi = U - \sum P_K X_K \quad (66)$$

$\Phi$ -жалпы қосымша термодинамикалық функция, ол - ішкі энергия сияқты жүйені сипаттайтын күй-жағдайдың функциясы. Осындай функциялардың бірі-энтальпия ( $H=U+PV$ ) химиялық реакцияның жылу эффектілерін талдауда пайдаланылады. Термодинамикада қолданылатын басқа қосымша функциялардың ішінде үлкен мәні бар Гельмгольц энергиясын немесе «еркін энергияны» ( $F$ ),

$$F = U - TS \quad (67)$$

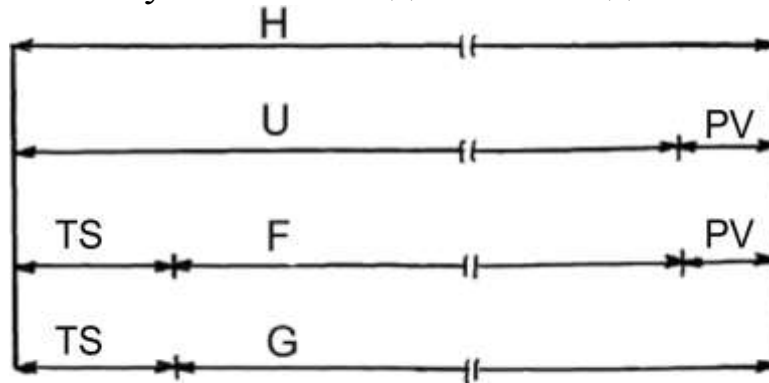
және Гиббс энергиясын, немесе «еркін энтальпияны» ( $G$ ) айтуға болады:

$$G = U - TS + PV \quad (68)$$

Осы айтылған термодинамикалық функциялардың өзара қарым-қатынасы 2.11-суретте сұлба түрінде көрсетілген.

Енді осы термодинамикалық функциялардың тұйық жүйедегі процестерді байқайық.

Бұрынырақ энергияны кей жағдайларда өздігінен жүретін процестерге сипаттаушы болатындығы айтылды.



2.11-сурет.  $U$ ,  $H$ ,  $F$  және  $G$  шамаларының өзара қарым-қатынастары

Енді термодинамиканың екінші заңына сүйене отырып, осы жоғарыда айтылған функциялардың өздігінен жүретін процестер үшін қалай өзгертініне тоқталайық.

*Ішкі энергия.* Жүйенің массасы мен құрамы тұрақты және жүйенің жасайтын жұмысы тек газ ұлғаюының жұмысы  $\delta A = PdV$  деп қарастырайық. Егер ішкі энергияны көлем мен энтропияның функциясы, яғни  $U = f(V, S)$  деп қарастырсақ, онда басқа параметрлер ( $T$  және  $P$ ) энтропия және көлеммен мынадай байланыста болады:

$$dU \leq TdS - \delta A; dU \leq TdS - PdV \quad (69)$$

Егер көлем мен энтропияны тұрақты етіп ұстасақ, онда ішкі энергия жүйедегі процестің бағыты мен оның тепе-теңдігін сипаттаушы шама болады, яғни, егер  $V, S = \text{const}$  болса, онда  $dU \leq 0$ , ал басқа айнымалылардың өзгеруі мүмкін. Сонымен изохоралық-изоэнтроптық жағдайда өздігінен жүретін процесс ішкі энергияны азайтады; ал жүйе тепе-теңдік жағдайда жеткенде ішкі энергияның мәні ең аз шама болады екен. Сонда тепе-теңдік жағдайы былай көрсетіледі:

$$(dU)_{S,V} = 0; (d^2U)_{S,V} > 0 \quad (70)$$

*Энтальпия.* Егер тәуелсіз айнымалылар ретінде қысым мен энтропияны алсақ, онда функция ретінде энтальпияны қарастыруға болады, яғни  $H = f(P, S)$ . Күй-жағдайдың басқа параметрлермен ( $T, V$ ) осы шамалардың байланысын теңдеудегі (69)- $pdV$  өрнегін теңсіздіктің сол жағына шығарып және осы теңдеудің екі жағына да  $VdP$  өрнегін жазып көрсетуге болады:

$$\begin{aligned}dU+PdV+VdP &\leq TdS+VdP \\d(U+PV) &\leq TdS+VdP \\dH &\leq TdS+VdP\end{aligned}\tag{71}$$

Егер қысым мен энтропияны жүйеде тұрақты етіп ұстасақ, онда:  $dH \leq 0$ . Бұдан изобарлық-изоэнтроптық жағдайда жүйеде өздігінен жүретін процестер энтальпияны азайтатынын, ал тепе-теңдік жағдайында энтальпия мәнінің ең аз шама болатынын көреміз. Сонда тепе-теңдік шарты былай жазылады:

$$(dH)_{s,p}=0; (d^2H)_{s,p}>0\tag{72}$$

Ішкі энергия мен энтальпияның процестің жүруін және тепе-теңдік сипаттайтын көрсеттік. Алайда іс жүзінде бұл шамалар айтылған мақсаттар үшін жиі қолданылмайды. Оның себебі энтропияны тікелей өлшеуге болмайды және оны тұрақты етіп ұстау өте қиын. Сол себептен жүйедегі өздігінен жүретін процестердің бағытын және тепе-теңдікті *сипаттау* үшін басқа функциялар, атап айтқанда, Гельмгольц энергиясы және Гиббс энергиялары жиі қолданылады. Енді осыларға тоқталайық.

## **15. Изохоралық-изотермиялық және изобаралық-изотермиялық потенциалдар**

Жабық және ашық жүйелерде процесс барысында әрі энтропия, әрі энергия өзгереді. Сол себептен осы жүйелерді сипаттау үшін процестің қозғаушы күші болып есептелетін энтропиялық және энергетикалық жағдайды бірдей ескеретін басқа функциялар пайдаланылады. Ондай жаңа функциялар Гиббс және Гельмгольцтің еңбектерінің арқасында термодинамикада кең қолданыла бастады, сол себептен оларды Гиббс және Гельмгольц энергиялары деп атайды. Егер өздігінен жүретін процестерде энтропия өсетін болса, бұл функциялар азаяды. Гиббс және Гельмгольц функцияларын термодинамикалық потенциалдар деп атайды, өйткені олардың өлшем бірлігі энергияның өлшем бірлігіндей және олардың жүйенің бастапқы жағдайынан соңғы жағдайына көшкендегі өзгерісі сол жүйенің өздігінен осы жағдайға көшкендегі істеген жұмысына тең.

а) **И з о х о р а л ы қ – и з о т е р м и я л ы қ п о т е н ц и а л.** Пайдалы жұмыс жасалмайтын ( $\delta A = 0$ ) жабық жүйеге көлем мен температура бойынша функция алу үшін теңдеуді (69) былай жазайық:  $dU - TdS = -PdV$ . Бұл теңдеуде көлем мен энтропияның

функцианалы бар.  $T$  мен  $S$ -тің Көбейтіндісінің толық дифференциалы болу үшін  $T$ -ның дифференциалы болу керек, ендеше теңдіктің екі жағына да  $SdT$  жазайық, сонда:

$$\begin{aligned} dU - TdS - SdT &= -PdV - SdT \\ d(U - TS) &= -PdV - SdT \end{aligned} \quad (73)$$

73-теңдеудегі  $(U - TS)$  өрнегін  $F$  әрпімен белгілесек:

$$F = U - TS \quad (75)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (76)$$

Мұндағы  $F$  - іздеп отырған  $T$  мен  $V$ -ның функциясы, оны *изохоралық-изотермиялық потенциал* немесе *Гельмгольц энергиясы* деп атайды. Процестің жүруін және тепе-теңдікті сипаттайтын оның қасиеті изохорлық-изотермиялық жағдайда болады. Егер қайтымсыз өздігінен жүретін процесс, яғни мына теңдеуді қарастырсақ:  $dU - TdS < -pdV$ , онда:

$$dF < -SdT - pdV \quad (76)$$

Егер процесс барысында қысым мен концентрация (қоюлық) өзгеріп, температура мен көлем тұрақты болса, онда  $dF > 0$ . Ендеше, өздігінен жүретін процестерде изохорлық-изотермиялық потенциал тек қана кемиді екен. Егер  $T$  мен  $V$  тұрақты болып, процесс қайтымды болса, онда  $F$  потенциалы теңдеу (75) бойынша өзінің тұрақты мәнін сақтайды.

ә) **И з о б а р а л ы қ – и з о т е р м и я л ы қ п о т е н ц и а л.** Әдетте бұл потенциал  $G$  әрпімен белгіленеді. Оны мынадай теңдікпен көрсетуге болады:

$$G = H - TS \quad (77)$$

немесе:

$$G = U - TS + PV$$

Мұндағы  $G = f(T, P)$ . Бұл функцияны былай аламыз. 69-теңдеуді басқа түрде жазып, оның оң жағына да, сол жағына да  $(-SdT + VdP)$  өрнегін қосып жазамыз, сонда:

$$dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (78)$$

78-теңдеуді басқаша былай жазуға болады:

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP \quad (79)$$

79-теңдеуді жақша ішінде өрнектесе:  $G = f(T, P)$ , мұндайда:

$$dG = -SdT - VdP \text{ болады.} \quad (80)$$

77-теңдеудегі функция  $G$  *изобаралық-изотермиялық потенциал* немесе *Гиббс энергиясы* деп аталады. Ол изобаралық-изотермиялық

жағдайдағы әртүрлі химиялық және фазалық тепе-теңдіктерді зерттеу үшін жиі қолданылады. Өйткені мұндай жағдайды (қысым мен температура тұрақтылығын) өте оңай ұстауға болады. Гиббс энергиясын қысқаша *изобаралық потенциал* деп те атайды. Ол изобаралық-изотермиялық жағдайда процестің жүру-жүрмеуінің және тепе-теңдіктің сипаттаушысы ретінде қолданылады: егер жабық жүйеде  $P, T = \text{const}$  болса, онда процесс өздігінен жүру үшін  $dG < 0$  болса да изобаралық потенциал кемиді. Бұл тұжырымдама мына теңсіздіктен шығып тұр:

$$dG < -SdT + VdP \quad (81)$$

81-тендеу 80-тендеуді қайтымсыз процестерге қолдану арқылы алынып отыр. Қайтымды изотермиялық-изобаралық процестер үшін  $dG = 0$  және  $G = \text{const}$  болады.

Сонымен изохорлық-изотермиялық және изобаралық--изотермиялық жағдайларда процестер өздігінен және қайтымсыз жүру үшін сол жүйелердің изохорлық немесе изобарлық потенциалдары кему керек екен. Мұны термодинамиканың екінші заңының дербес тұжырымдамасы ретінде қарастыруға болады. Ендеше термодинамиканың екінші заңы изотермиялық жүйелердегі изобаралық және изохорлық термодинамикалық потенциалдардың азаю принципі ретінде білуге болады.

Айтылған жағдайларда жүйедегі тепе-теңдіктер былай өрнектеледі.

$$(dF)_{V,T} = 0; (dG)_{P,T} = 0; \quad (82)$$

$$(d^2F)_{V,T} > 0 \quad (d^2G)_{P,T} > 0 \quad (83)$$

## 16. Сипаттамалық функциялар

Белгілі бір параметрлер бойынша дербес туындылары жүйенің күй-жағдайын және термодинамикалық қасиеттерін сипаттайтын функциялар *сипаттамалық функциялар* деп аталады. Жоғарыда қарастырылған термодинамикалық потенциалдардың сипаттамалық функциялар болатынына оңай көз жеткізуге болады:

$$U = f(S, V); H = f(S, P); F = f(V, T); G = f(P, T)$$

Осы функциялардың өзімізге белгілі дифференциалдарын жазайық:

$$\begin{aligned} du &= TdS - pdV; dH = TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV; dG = -SdT + Vdp \end{aligned}$$

Термодинамикалық функциялардың бірлік өлшемдері энергияның бірлік өлшеміндей екенін жоғарыда айтқан болатынбыз, ендеше олардың дифференциалдары толық дифференциал болады, сондықтан оларды тәуелсіз айнымалы шамалар бойынша дербес дифференциалдардың қосындысы ретінде көрсете аламыз:

$$dU = (dU/dS)_V \cdot dS + ((dU/dV)_S \cdot dV \quad (84)$$

$$dH = (dH/(dS)_P) dS + (dH/dP)_S \cdot dP \quad (85)$$

$$dF = (dF/dT + (dF/dV)_T \cdot dV \quad (86)$$

$$dG = (dG/dP)_T dT + (dG/P)_T \cdot dP \quad (87)$$

Осы теңдеулерді өзара салыстыра отырып, күй-жағдайлардың кейбір термодинамикалық параметрлерін былай өрнектеуге болады:

$$(dU/dS)_V = T \quad (88)$$

$$(dU/dV)_S = p \quad (89)$$

$$(dH/dS)_P = T \quad (90)$$

$$(dH/dP)_S = V \quad (91)$$

$$(dF/dT)_V = -S \quad (92)$$

$$(dF/dV)_T = -p \quad (93)$$

$$(dG/dT)_P = -S \quad (94)$$

$$(dG/dP)_T = V \quad (95)$$

Жоғарыда көрсетілген термодинамикалық потенциалдардан басқа кейбір параметрлер де (P, T, S және V) сипаттамалық функциялар бола алады. Мысалы,  $S = f(V, U)$ ;  $P = f(S, H)$  және с.с. Сонымен жоғарыда айтылғандарды тұжырымдай келе былай деуге болады: *өздігінен жүретін процестерде сипаттамалық функциялар экстремумдік мәніне ұмтылады және ол мәндеріне тепе-теңдік жағдайында ғана жетеді*. Мысалы, энтропия ең үлкен мәніне қарай, ал басқа функциялар ең төменгі мәндеріне қарай ұмтылады, яғни  $\rightarrow S_{max}$ ;  $\rightarrow G_{min}$  және т.с.с.

Сонымен процестің өздігінен жүруінің бірнеше сипаттамалық шамаларын төменгі кестеден көре аламыз;

**2.3-кесте. Кейбір термодинамикалық функциялардың әр түрлі жағдайларда жазылуы**

| Функциялар             | S                                   | F            | G            |
|------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|
| Анықтамасы (формуласы) | $dS = \delta Q_{K-\partial bl} / T$ | $F = U - TS$ | $G = H - TS$ |

|                                       |                                                        |                                                                  |                                                                  |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Функцияның өзгеруін анықтау формуласы | $\Delta S = \int_1^2 \delta Q_{\kappa-\partial y} / T$ | 1) $\Delta F = A_{\max}$<br>2) $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ | 1) $\Delta G = A_{\max}$<br>2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ |
| Қандай жағдайда                       | Оқшауланған жүйеде                                     | $T = \text{const}$<br>$V = \text{const}$                         | $T = \text{const}$<br>$P = \text{const}$                         |
| Өздігінен жүретін процесті сипаттау   | $\Delta S > 0$                                         | $\Delta F < 0$                                                   | $\Delta G < 0$                                                   |
| Тепе-теңдік жағдайы                   | S-тің максимум мәні $\Delta S = 0$                     | F-тің максимум мәні $\Delta F = 0$                               | G-тің максимум мәні $\Delta G = 0$                               |

## 17. Термодинамикалық потенциалдардың изотермиялық процестердегі өзгеруі

Барлық *сипаттамалық* функциялардың ішінде изотермиялық процестерді *сипаттау* үшін изобарлық және изохорлық потенциалдарды қолдану тиімді. Олардың жүйенің бастапқы және соңғы жағдайына байланысты өзгерісі  $\Delta G = G_2 - G_1$  немесе  $\Delta F = F_2 - F_1$  болады. Ішкі энергия, энтальпия және энтропия - жүйенің экстенсивтік (сыйымдылық) қасиеттері, сондықтан изобаралық және изохоралық потенциалдар да экстенсивтік шамалар болады. Химиялық есептеулерде  $G$  мен  $F$ -тің мәндерін заттың 1 мольіне шағып есептейді.

а) И з о б а р а л ы қ – и з о т е р м и я л ы қ п р о ц е с т е р .  
Изобаралық потенциалды  $G = H - TS$  мынадай етіп жазайық:

$$U = G \quad (96)$$

$p = \text{const}$  және  $T = \text{const}$  жағдайын еске алып теңдеуді (96) дифференциалдасақ:

$$dU = dG + TdS - PdV \quad (97)$$

97 мен 69-теңдеулерді біріктіре отырып, мынадай теңдеу аламыз:

$$dG + TdS - PdV \leq TdS - \delta A \quad (98)$$

Жалпы алғанда, толық жұмыстың ( $\delta A$ ) ұлғаю жұмысынан ( $p dV$ ) және пайдалы ( $\delta A'$ ) жұмыстан тұратынын ескерсек онда:

$$dG - PdV \leq -PdV - \delta A' \quad (99)$$

Бұдан -  $dG < \delta A'$  болады немесе интегралдасақ:

$$-dG = A' \quad (100)$$

Изотермиялық-изобаралық процесс I-жағдайдан 2-жағдайға көшкенде изобаралық потенциалдың өзгеруі мынаған тең:

$$\begin{aligned} G_2 - G_1 &= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad (101)$$

101-теңдеудегі  $\Delta S$ -ті  $Q_{\text{қ-ды}}/T$  өрнегімен ауыстырсақ, мынадай теңдеу аламыз:

$$\Delta H = \Delta G + Q_{\text{қ-ды}}$$

немесе:

$$\Delta H = -A'_{\text{max}} + Q_{\text{қ-ды}} \quad (102)$$

Мұндағы  $Q_{\text{қ-ды}}$  мен  $A'_{\text{max}}$  - қайтымды процестегі жылу мен максимальдық жұмыс.

100-теңдеу изобарлық потенциалдың физикалық мәнін көрсетеді, яғни қайтымды изобаралық-изотермиялық процестерде изобаралық потенциалдың өзгеруі ( $\Delta G$ ) пайдалы максимальдық жұмысқа ( $\delta A'$ ) тең. Басқаша айтқанда қарастырылып отырған жүйе үшін изобаралық потенциалды пайдалы жұмысқа толық ауысатын энергияның өлшемі ретінде қарастыруға болады. Толық энергияның осы бөлігін ( $G$ ):  $H = G - TS$  *еркін энергия* деп атайды. Қайтымды процестерде энергияның өзгерісі ең үлкен мәнге ие болады. Толық энергияның басқа бөлігі жұмысқа ауыспай, тек жылу күйінде ортаға тарайды. Оны *байланысқан энергия* деп атайды. Қайтымды процестерде байланысқан энергияның мөлшері ең аз мәнін алады. 102-теңдеу байланысқан энергияның мөлшерін көрсетеді. Ол  $Q_{\text{қ-ды}} = TdS$  өрнегімен анықталады. Сонымен, энтропия байланысқан энергияның экстенсивтік (қарқындылық) факторы болып табылады.

Қайтымсыз изобаралық-изотермиялық процестер үшін теңдеу (100) теңсіздік күйінде былай жазылады:  $-\Delta G > A'$ . Ендеше қайтымсыз процестерде пайдалы жұмыс изобарлық потенциалдың өзгеруінен аз болады екен.

ә) **И з о б а р л ы қ - и з о т е р м и я л ы қ п р о ц е с т е р.** Көлем мен температура тұрақты болатын жағдайдағы теңдеуді (74) дифференциалдағанда мынадай өрнек аламыз:

$$dF = dU - TdS$$

ал теңдеуден (69):

$$\delta A' \leq TdS - dU \text{ шығады.}$$

Осы жазылған екі теңдеуді біріктіре отырып, қайтымды процестер үшін мынадай өрнек аламыз:

$$-dF = dA_{\text{max}} \text{ немесе } -\Delta F = A_{\text{max}} \quad (103)$$

Ал қайтымсыз процестер үшін теңдеу (103) былай жазылады:

$$-dF > dA \text{ немесе } -\Delta F > A \quad (104)$$

Кез келген изотермиялық процестер үшін:  $-\Delta F \geq A$ , мұндағы  $A$ -толық жұмыс.

Жүйе бір жағдайдан (1) екінші бір жағдайға (2) ауысқанда изохоралық потенциалдың өзгеруі мынаған тең болады.

$$F_2 - F_1 = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) \\ \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (105)$$

Қайтымды процестер үшін:  $\Delta S = Q_{\text{к-ды}} / T$ . сондықтан

$$\Delta U = F + Q_{\text{к-ды}} \text{ және } \Delta U = -A_{\text{max}} - Q_{\text{к-ды}} \quad (106)$$

Міне, жоғарыда көрсетілген  $G$  мен  $F$  өзгерістерінің толық ұқсастықтары көрініп тұр. Өздігінен жүретін процестерде бос энергияның кемуін істелген жұмыстың көзі ретінде қарастыруға болады. Сонымен, *изохоралық-изотермиялық жағдайда процестің өздігінен жүретінін сипаттаушылар оң жұмыс ( $A_{T,V}$ ), ал изобаралық-изотермиялық жағдайда пайдалы жұмыстың оң мәні ( $A_{T,p}$ ) немесе оларға сәйкес шамалар  $\Delta F$  пен  $\Delta G$ -дің теріс мәндері болады екен. Ал тепе-теңдік жағдайларда  $A_{T,V} = -\Delta F = 0$  немесе  $A_{T,p} = -\Delta G = 0$ .*

## 18. Гиббс-Гельмгольц теңдеуі

(94) -теңдеу бойынша:  $S = -(dQ/dT)_p$ . Энтропияның осы өрнегін  $G = H - TS$  теңдеуіне қойсақ:

$$G = H + (TdG/dT)_p \quad (107)$$

Жүйенің бір күйден (1) екінші күйге (2) изотермиялық ауысуын қарастырсақ, онда әр күй-жағдайы үшін:

$$G_1 = H_1 + T(dG_1/dT)_p; \\ G_2 = H_2 + T(dG_2/dT)_p \text{ болады.} \quad (108)$$

Ендеше ауысу кезіндегі термодинамикалық функцияның өзгеруі мынаған тең:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T(d(G_2 - G_1)/dT)_p \quad (109)$$

немесе

$$G = \Delta H + T(d\Delta G/dT)_p$$

(109) -теңдеу, әрине, изобарлық-изотермиялық жағдайды сипаттайды.

Изохоралық-изотермиялық жағдай үшін дәл жоғарыда айтылған сияқты мынадай тұжырымға келеміз:

$$\Delta F = \Delta U + T(d\Delta F/dT)_v \quad (110)$$

Жақшалардың төменгі жағында тұрған V және P- олардың индекстері.

Термодинамикалық потенциалдар процесс жылуымен байланыстыратын теңдеулер (109) және (100) *Гиббс-Гельмгольц теңдеулері* деп аталады.

## 19. Максимал жұмыс және химиялық реакцияның мүмкіндігі

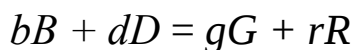
Термодинамиканың екінші заңын химиялық реакцияға да толық қолдануға болады. Осы заңды қолдана отырып, кез келген реакцияның бағытын анықтауға және оның тепе-теңдік жағдайын сандық түрде көрсетуге болады.

Химиялық реакция кезінде ішкі энергия өзгереді, өйткені реакция кезінде реагенттердің термодинамикалық қасиеттерінің жиынтығы, яғни реагенттердің *химиялық ынтықтылығы* өзгереді.

Химиялық ынтықтылық бойынша химиялық түрленуді түсіндіру үшін әр түрлі тәсілдер ұсынылды. Алғаш оны химиялық реакция жылдамдылығымен *сипаттады*. Бірақ реакция жылдамдығы тек реагенттердің күй-жағдайы емес, басқа да нәрселерге, мысалы, катализатордың қатысуына байланысты болды. Кейінірек оны ішкі энергия немесе энтальпияның өзгеруімен, яғни реакция жылуымен *сипаттау* ұсынылды. Алайда ол да қолайлы болмады, өйткені экзотермиялық реакциялармен қатар өздігімен жүретін көптеген эндотермиялық реакциялар да бар еді.

Қазіргі кезде химиялық ынтықтылықтың өлшемі ретінде 1884 ж. Вант-Гофф ұсынған *реакцияның максимал жұмысы* пайдаланылады. Химиялық реакцияның максимал жұмысы -  $A_{\max}$  дегеніміз - ол - қайтымсыз процесті оған эквивалентті және жүйені бастапқы берілген күйінен соңғы күйіне әкелетін қайтымды процеспен ауыстырғанда жүретін химиялық реакцияның нәтижесінде алынған жұмыс.

Изобаралық-изотермиялық жағдайда максимал жұмыс реакцияның жолына тәуелсіз және изобаралық потенциалдық өзгеруімен анықталады. Егер реакция теңдеуін жалпы түрде былай жазсақ:



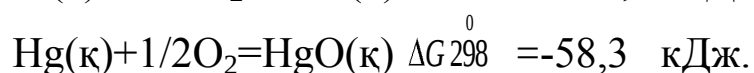
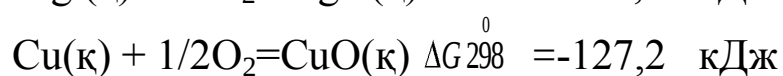
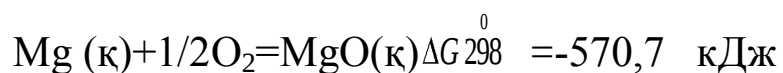
онда:

$$A_{\max} = -\Delta G = (gG_G + rG_R) - (bG_B + dG_D)$$

немесе:

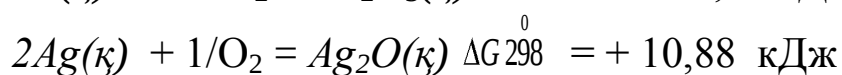
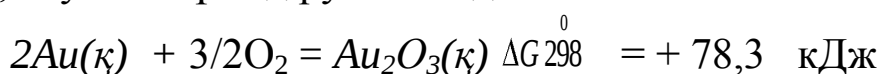
$$A_{max} = -\Delta G = \sum (nG)_{соңғы} - \sum (nG)_{баст} \quad (111)$$

Тендеуден (111) реагенттердің өзара әрекеттесуі кезінде изобаралық потенциал неғұрлым көп азайса,  $A_{max}$  соғұрлым күштірек болатынын көреміз. Мысалы, әр түрлі молекулалардың тотығуы әр түрлі болады: егер магний бөлмелік температурада оңай тотықса, ауыр металдардың тотығуы жоғары температурада ғана іске асады. Оны төменде көрсетілген реакция нәтижесінде изобаралық потенциалдардың өзгеруінің әр түрлі мәнімен түсіндіруге болады:



Жақша ішінде заттардың агрегаттық күйі көрсетілген: қ-қатты, ал с-сұйықтық.

Кейбір асыл металдардың оттегімен қосылмай, инертті болуын реакция кезінде изобарлық потенциалдың кемуімен емес, керісінше, өсуімен түсіндіруге болады:



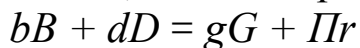
Алтын мен күміс үшін  $\Delta G_{298}$  оң болуы стандарттық жағдайда олардың тотықпайтынын көрсетеді. Сонымен, берілген температура мен қысымда заттардың өзара әрекеттесуі реакция кезінде изобаралық потенциал азайғанда ғана болады екен.

## 20. Заттар түзілуінің стандарттық-изобаралық потенциалдары

Изобаралық потенциалдың абсолюттік шамасын табу мүмкін емес, өйткені  $G = -TS$  тендеуіндегі  $H$ -тың мәнін табу үшін  $0^\circ\text{K}$  температурасында ішкі энергияның мәнін  $U_0$ -ді білу керек, ал ол - белгісіз шама. Сол себептен тендеудегі (111)  $G_i$  абсолюттік мәнінің орнына стандарттық жағдайда жай заттардан 1 моль химиялық қосылыс түзілуі реакциясындағы изобаралық потенциалдың өзгеруін енгізуге болады. Осы өзгеруді  $\Delta G_i$  деп белгілеп, оны *зат түзілуінің стандарттық-изобаралық потенциалы* деп атайды.

Егер қарапайым зат түзілуінің стандарттық изобаралық потенциалын нөл деп алсақ, онда теңдеудегі (111)  $(n\Delta G_i)$  шамаларының қосындысынан қарапайым заттар үшін  $n\Delta G_{i0}=0$  екенін ескеріп, қалғаны қарастырылып отырған реакцияның изобаралық потенциалының өзгерісін береді.

Бұл айтылған тәсіл заттардың түзілу энтальпиялары бойынша реакцияның  $\Delta H$ -ын анықтағанға ұқсас. Алайда мұнда изобарлық потенциалдың өзгеруі қысым мен температураға ғана емес, сонымен бірге реагенттердің концентрациясына да байланысты. Осы соңғы байланысты болдырмау үшін әр түрлі реакциялардағы  $\Delta G$  шамасын өзара салыстыру кезіндегі “химиялық стандарттық жағдай” түсінікке әрбір газ тәрізді заттардың үлестік қысымдары 1 атм-ға тең деп алынады. Сонда, мынадай реакция үшін:



$P_B = P_D = P_R = P_G = 1$  атм жағдайында ( $P$  - газ тәрізді заттардың үлестік қысымдары) изобарлық потенциалдың стандарттық өзгеруі мынаған тең:

$$\Delta G^0 = \sum (n \Delta G_f^0)_{\text{соңғы}} - \sum (n \Delta G_f^0)_{\text{баст.}}$$

$$\Delta G^0 = (g \Delta G_{fG}^0 + r \Delta G_{fR}^0) - (b \Delta G_{fB}^0 + d \Delta G_{fD}^0)$$

Заттар түзілуінің стандарттық потенциалы тікелей өлшенбейді. Оны берілген зат түзілуінің стандарттық энтальпиясы және түзілу реакциясы кезіндегі энтропия өзгерісі бойынша  $T=298,15$  К жағдайында есептеп табады:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad (112)$$

Стандарттық изобарлық потенциал өзгеруін бұдан да басқа әр түрлі жанама тәсілдермен табуға болады. Мысалы, егер реакция тепе-теңдігінің константасы  $-K_p$  тәжірибе арқылы белгілі болса, онда  $\Delta G_f^0 = -RT \ln K_p$  формуласымен немесе элементтің э.қ.к. ( $E$ ) өлшеп,  $\Delta G_f^0 = -nFE$  формуласымен және басқа да жанама тәсілдермен есептеуге болады.

## 21. Термодинамиканың биологиядағы маңызы

Бұрын біз термодинамиканың бірінші заңының биологияда қолданылуын қарастырғанбыз (9-параграф). Енді термодинамиканың екінші заңының қолданылуын қарастырайық.

Тірі организм - өте күрделі биологиялық жүйе. Оны айналадағы ортамен, оның ассимиляция-диссимиляцияға әсер ететін факторлармен және жағдаймен бірге қарастырған жөн. Мұндай жүйе әдетте уақытқа байланысты өзгереді. Өйткені организмнің

процесс кезінде жұмсаған энергиясы сыртқы ортадан алынып отырылады.

Мұндай тұрақты жағдайдың химиялық тепе-теңдіктен айырмашылығы бар. Химиялық тепе-теңдік кезінде тіке және кері жүретін реакциялардың жылдамдықтары өзара тең болады, ал тұрақты жағдайда бір бағыттағы реакция жылдамдығы екінші бағыттағы реакция жылдамдығынан өзгеше болады, ал бірақ жылдамдықтардың айырмашылығы уақытқа байланысты тұрақты болады. Тепе-теңдік пен тұрақты жағдайдың ұқсастығы - олар екеуі де уақытқа байланысты өз қасиеттерін тұрақты етіп сақтайды, айырмашылығы - тепе-теңдік жағдайында еркін энергия өзінің ең аз мәніне ие болады да әрі қарай өзгермейді ( $dF = 0$ ), ал тұрақты жағдайда еркін энергия тұрақты жылдамдықпен үздіксіз өзгеріп тұрады.

Тірі организмдердің алмасу процестері кезінде энтропияның өзгеру мәселесінің де биологияда маңызы бар. Көптеген қарапайым жүйелерде, мысалы газдардың диффузиясы, полярсыз сұйықтардың қосылуында ішкі энергияның өзгеруі өте аз болады. Мұндай процестерде процесті аяғына дейін апаратын негізгі қозғаушы күш-энтропияның артуы. Ал егер күкірт қышқылы мен суды араластырсақ, энтальпияның өте көп өзгеруінің нәтижесінде энтропиялық фактордың әсері аз болады.

Тірі организмдерде энтропияның өзгеруі, жоғарыда айтылғандай, анықтаушы фактор болмайтыны белгілі. Алайда организмде болатын кейбір физикалық және химиялық процестерде энтропияның өзгеретіні де ақиқат. Ендеше энтропия - организмнің өмір сүруіндегі әсер ететін факторлардың бірі.

Жүйедегі энтропия өскенде организмнің айналасындағы орта, олардың өзгеруі әр түрлі болуы мүмкін: орта белгілі бір уақытқа тұрақты болып, біртіндеп өсуі де, кемуі де мүмкін өйткені олар биологиялық заңдылықтармен анықталады да, энтропияның өзгеруі эволюциялық процестердің қозғаушы күші бола алмайды.

Энтропия мен реттіліктің арасында байланыс бар екенін білеміз. Алайда организмдегі биохимиялық процестердің бағыты да, олардың реттілігі де, алмасу процесіндегі үлкен бейімділіктері де энтропияның өзгеруімен анықталмайды.

Биологиялық процестерді термодинамикалық зерттеудің оларды түсінуде үлкен мәні бар, алайда термодинамикалық параметрлер организм жағдайында жоғары биологиялық

заңдылықтарға бағынатын болады. Жабық және ашық жүйелерді салыстырсақ, ашық жүйелер тірі организмге жақын келеді, сол себепті ашық күйлердің термодинамикасын белгілі бір жағдайда тірі организмдерге қолдануға болады.

## 22. Термодинамиканың үшінші заңы. Энтропияның абсолюттік мәнін есептеу

1906 ж. В. Нернст: “0°K температурасында көптеген химиялық реакциялардың энтропиясының өзгеруі өте аз шама”, - деді. Кейінірек Планк (1912 ж.), Льюс және Рендалл (1923 ж.) термодинамиканың екі заңына байланыссыз және тәжірибе арқылы дәлелденбейтін мынадай тұжырым (постулат) айтты: *абсолюттік нөл температурада өте таза кристалдың энтропиясы нөлге тең.*

Бұрын біз энтропия мен ретсіздіктің арасындағы байланысты айтқан болатынбыз. Кез келген заттың жылусыйымдылығы температура азайған сайын кемиді, ол бөлшектер қозғалысының кемуімен түсіндіріледі. Ендеше, энтропия да кемиді. Бұрын энтропия мен ықтималдылық арасында байланыс теңдеумен (63) көрсетілді. Температура азайған сайын ықтималдылық та азаяды. Абсолюттік нөл температурада атом мен молекулалар қозғалысы тоқтайды да, күй-жағдайдың ықтималдылығы бірге тең болады. Ендеше теңдеуді (63) былайша жазуға болады:

$$S = K_B \ln I = 0 \quad (113)$$

(113)-теңдеуден идеал кристалдың 0°K температурадағы энтропиясы нөлге тең деп аламыз. Ендеше теңдеу (113) термодинамиканың үшінші заңының мәні болып табылады.

*Термодинамиканың үшінші заңын әдетте Нерстің жылулық постулаты* деп атайды. Нерстің айтуы бойынша конденсацияланған жүйелер үшін  $T \rightarrow 0$  жылулық эффект және молекулалардың жұмысы өзара тең:

$$dQ/dT = dA/dT = 0 \quad (114)$$

Ендеше:

$$A = 0$$

Термодинамиканың үшінші заңына сүйене отырып, изобаралық-изтермиялық потенциалдың өзгеруін ( $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ;  $T \rightarrow 0$ ) былай жазамыз:

$$\Delta G_{T \rightarrow 0} \rightarrow \Delta H_{T=0} \quad (116)$$

Олай болса, абсолюттік нөл температурада Гиббс энергиясының өзгеруі энтальпияның өзгеруіне тең болады.

Температура артқан сайын олардың өзгеруінің айырмашылығы да көбейе түседі,

Термодинамиканың үшінші заңын энтропияның абсолюттік мәнін есептеуге қолданады. Ол үшін берілген заттың температурасының өте аз мәніне сәйкес келетін жылу сыйымдылығын және фазалық ауысулардың жылуларын білу керек. Сонда 0°K температурасындағы жылу сыйымдылықтың мәнін экстрополяциялау арқылы таба аламыз: энтропияны есептеу үшін қажетті формула былай өрнектеледі:

$$S = \int_0^{T_{\text{балкы}}} C_p \frac{1}{T} dT + \Delta m \frac{H}{T_{\text{балкы}}} + \int_{T_{\text{балкы}}}^{T_{\text{қайнау}}} C_p \frac{1}{T} dT + \Delta V \cdot \frac{H}{T_{\text{балкы}}} + \int_{T_{\text{қайнау}}}^T C_p \frac{1}{T} dT \quad (117)$$

Егер заттың қатты күйінде бірнеше модификациясы болса, онда теңдеудің (117) оң жағына соған сәйкес өрнектер қосылып жазылады. Әдетте кестелерде  $S^0_{298}$ -дің мәндері, тұрақты жағдайға есептелген ( $t=25^\circ\text{C}, P=1\text{ атм}$ ) болады. Энтропияның мәні ұқсас заттарда молекулалық массасы артқан сайын өседі, ал бірдей зат үшін ол өз агрегаттық күйіне байланысты болады және қатты (қ) күйден, сұйық (с) және одан газ (г) күйіне ауысқанда энтропияның мәні көбейеді.

Химиялық реакцияға қатысатын барлық заттардың энтропиясын біле отырып, реакция нәтижесінде энтропияның өзгеруін есептеуге болады.

$$\Delta S = \sum_j \nu_j \cdot S_j - \sum_i \nu_i \cdot S_i \quad (118)$$

Энтропияның өзгеруін білу арқылы процестің өздігінен жүретін-жүрмейтінін түсіндіруге болатынын жоғарыда айтқанбыз, ал оның химиялық тепе-теңдікті есептеуге қолданылуы келесі тарауда қарастырылады.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Термодинамикалық жүйе дегеніміз не?
2. Ашық, тұйық, оқшауланған, гомогендік және гетерогендік жүйелерге мысал келтіріңіз.
3. Жүйе күйінің параметрлері дегеніміз не? Экстенсивтік (сыйымдылық) және интенсивтік (қарқындылық) параметрлерге мысал келтіріңіз.
4. Процесс (үдеріс) дегеніміз не және оның қандай түрлерін білесіңдер?
5. Жүйе күйінің функциясы деп нені айтады?
6. Идеал газ ұлғаюының максималдық жұмысын қорытып шығарыңыз.
7. Термодинамиканың нөлінші заңын тұжырымдаңыз.

8. Термодинамиканың бірінші заңының математикалық өрнегін жазыңыз. Теңдеудегі қандай шамалық процестің жүру жолына тәуелді болады?

9. Термодинамиканың бірінші заңын изохорлық, изобарлық, изотермиялық және адиабаттық процестерге қолдануын жазыңыз.

10. Жылусыйымдылық дегеніміз не? Оның қандай түрлері болады?

11. Гесс заңын және оның салдарын тұжырымдаңыз. Термодинамикалық және термохимиялық жылу эффектілерінің қарым-қатынасы қандай?

12. Кирхгоф заңы қандай тәуелділікті көрсетеді?

13. Химиялық реакциялардың жылу эффектісі деп нені айтады? Эндотермиялық және экзотермиялық реакцияларға мысалдар келтіріңіз.

14. Еру жылуы, бейтараптау жылуы, гидраттану жылуы, түзілу жылуы және жану жылуы дегеніміз не?

15. Термодинамиканың екінші заңын тұжырымдаңыз.

16. Карно айналымында (циклінде) қандай процестер болады? Карно айналымындағы ПӘК неге байланысты болады?

17. Энтропия дегеніміз не?

18. Қайтымсыз процестерде энтропия қалай өзгереді?

19. Термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипатын түсіндіріңіз.

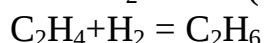
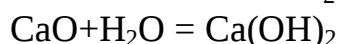
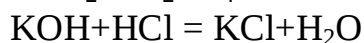
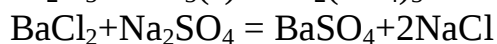
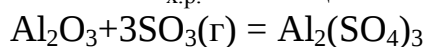
20. Гиббстің негізгі теңдеуін (термодинамиканың 1- және 2- заңының біріккен теңдеуін) жазыңыз.

21. Изохоралық - изотермиялық және изобаралық - изотермиялық потенциалдар дегеніміз не? Олардың формулаларын қорытып шығарыңыз.

22. Максималдық жұмыс және химиялық реакцияның мүмкіндігі туралы не айта аласыз?

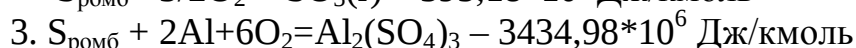
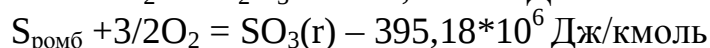
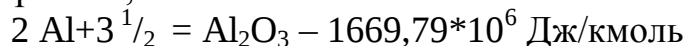
23. Термодинамиканың үшінші заңын тұжырымдаңыз. Энтропияның абсолюттік мәнін қалай есептейді?

24. Анықтамадан  $H_{298}^0$  мәліметтерін пайдаланып, төмендегі реакциялардың жылу эффектісін  $\Delta H_{x.p.}^0$  есептеңіз.



25.  $CaO + CO_2 = CaCO_3$  реакциясының жылу эффектісі 177800 Дж, ал  $CaO$  және  $CO_2$  түзілу жылулары 643900 және 394000 Дж/ моль  $CaCO_3$  түзілу жылуын есептеңіз.

26. Стандарт жағдай үшін ( $T = 298^0$  К және қысым 1 атм) төмендегі мәліметтерге сүйеніп,



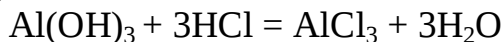
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3(\text{r}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  реакциясының жылу эффектісін есептеңіз.

27.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  интеграл еру жылуы  $\Delta H_{\text{еру}} = 15,11$  к Дж/ моль. 1,473 г тұзды 528, 5 г суда еріткенде температура  $0,174^\circ \text{C}$  төмендеген. Ерітіндінің меншікті жылу сыйымдылығы 4,11 Дж/ г.град. Калориметрдің жылу сыйымдылығын ( тұрақтысын )  $K_T$  анықтаңыз.

28.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $188^\circ \text{C}$  еру жылуы  $11,30 \cdot 10^3$  Дж/моль, ал осы тұздың гидраттану жылуы (  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  )  $58,16 \cdot 10^3$  Дж/моль.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кристаллогидратының еру жылуын анықтаңыз.

29. 15 мл 18% тұз қышқылын 200 мл 0,2 М  $\text{NaOH}$  ерітіндісімен бейтараптанып калориметрде температура  $1,62^\circ \text{C}$  артқан. Ал 200 мл суда қышқылдың сол көлемін еріткенде температура  $0,17$  градусқа артқан. Бейтараптану реакциясының жылу эффектісін есептеңіз. Калориметр тұрақтысы 2 к Дж /град.

30. Алюминий гидроксидінің тұз қышқылымен әрекеттесу реакциясының теңдеуі:



Реакцияның энтальпиясы  $\Delta H_{\text{x.p.}} = -243,2$  к Дж. Егер реакцияға 7,02 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$  қатысқан болса, қанша жылу бөлінеді?

31. Метанның жану реакциясының теңдеуі:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакцияның жылу эффектісі  $\Delta H_{\text{x.p.}} = -891,3$  кДж. Стандарт жағдайда алынған 100 л этан жанғанда неше кДж жылу бөлінеді?

32. 101,3 кПа тұрақты қысымда газ 10 л-ден 16 литрге дейін ұлғайып 126 Дж жылу сіңірді. БАЗ-дың ішкі энергиясының өзгерісін анықтаңыз.

33.  $25^\circ \text{C}$  және 100атм алынған бір моль идеалдық газ 5 атм-ға дейін қайтымды және изотермиялық түрде ұлғаяды. Жасалған жұмысты, сіңірілген жылуды  $\Delta U$  және  $\Delta H$ -ты есептеңіз.

34. Кез келген термодинамикалық жүйеде неге  $C_p > C_v$  болатынын түсіндіріңіз.

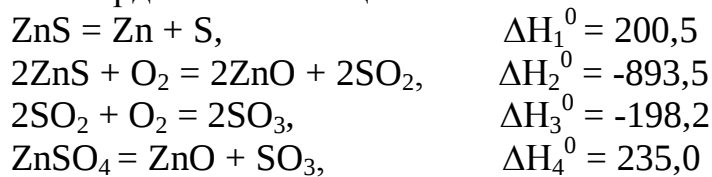
35.  $25^\circ \text{C}$  және 1 атм-да алынған бір моль метанды тұрақты қысымда көлемі екі есе артқанша қыздырды. Метанның мольдік жылусыйымдылығы былай өрнектеледі:

$$C_p = 5,34 + 0,0115 \cdot T (\text{кал.моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Метанды идеалдық газ деп есептеп, осы үдерістің  $\Delta U$  және  $\Delta H$  – ын есептеңіз.

36. Мырыш сульфатының  $T = 298 \text{ K}$ -де жай заттардың түзілу жылуын есептеңіз.

Мына мәліметтерді негізге алыңыз:



37.  $298^\circ \text{K}$ -да сулы ерітіндіге жүретін бейтараптану реакциясының стандарттық (қалыпты) жылу эффектісін есептеңіз:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

38. Егер  $298^0\text{ К}$  неонның энтропиясы  $146.2\text{ Дж. Моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  болса, оның сол көлемдегі  $500^0\text{ К}$ -де мольдік энтропиясы қандай болатынын есептеңіз.

39.  $25^0\text{ С}$  мен  $1\text{ атм}$  қысымда азот пен оттегін ( $20\%$  көлемдік)  $1\text{ м}^3$  ауа түзілгендегі энтропияның өзгерісін есептеңіз.

40.  $300^0\text{ С}$  және  $2\text{ атм}$  қысымда бір моль судың абсолюттік энтропиясын есептеу өрнегін жазыңыз.

41. Анықтамалық мәліметтерді пайдаланып мына реакцияның :  $\text{H}_{2(\text{r})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$

а)  $25^0\text{ С}$  және б)  $300^0\text{ С}$  дегі энтропиясының стандарттық өзгерісін есептеңіз.

42. Температуралары  $T_1$  және  $T_2$  екі сұйықтықтарды окшауландырылған ыдысқа араластыру үдерісінің қайтымсыз үдеріс болатынын көрсетіңіз.

43. Қатты  $\text{CO}_2$ -нің  $-134,3^0\text{С}$ -дегі буының қысымы  $133\text{ Па}$ , ал  $-114,4^0\text{С}$ -дегі буының қысымы  $2660\text{ Па}$ .  $\text{CO}_2$  булануының энтропиясын есептеңіз.

### • II – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:

Химиялық термодинамиканың негізгі түсініктері мен шамаларын – термодинамикалық жүйелер, олардың түрлері: жүйе күйінің экстенсивтік (сыйымдылық) және интенсивтік (қарқындылық) параметрлерін; әртүрлі термодинамикалық процестерді; ішкі энергия және энтальпияны; газ ұлғаюының максималдық жұмысын; термодинамиканың нөлінші, бірінші, екінші және үшінші заңдарын; жылу сыйымдылықты; Гесс заңын және оның салдарын; жылу эффектілерінің температураға тәуелділігін, Кирхгоф заңын; жылу эффектілерінің түрлерін – түзілу жылуы, бейтараптану жылуы, еру жылуы, жану жылуын, энтропияны, Карно циклін; энтропия өзгерісін анықтауды; энтропия мен термодинамикалық ықтималдылықтың байланысын; термодинамикалық функцияларды; сипаттамалық функцияларды; Гиббс – Гельмгольц теңдеуін; энтропияның абсолюттік мәнін есептеуді *білуге тиістісіз*.

### III тарау

## ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІКТЕР

### 1. Химиялық потенциал

Алдыңғы тарауда термодинамиканы жүйені құрайтын заттардың тұрақты болатын жағдайында қарастырып, жүйенің ішкі энергиясының немесе басқа да термодинамикалық функциялар өзгерісінің әр түрлі процестерді сипаттайтынын айттық.

Химия үшін сол заттардың өзгеруі - ең көңіл аударарлық мәселе. Өзгеру ашық жүйелерде ғана емес, сонымен қатар жабық жүйелерде де, химиялық реакциялардың және фазалық түрленулердің нәтижесінде болуы мүмкін. Ондай өзгерістер жүйенің ішкі энергиясын, сондай-ақ,  $H$ ,  $F$  шамаларын да, жүйенің кейбір қасиеттерін де өзгертуі ықтимал. Сондықтан мұндай жүйелер үшін термодинамиканың бірінші заңын былай жазуға болады:

$$dU = \delta Q - \delta A + dE_M \quad (1)$$

Бұл теңдеудегі шамалар термодинамикадан белгілі, ал теңдеудің соңғы мүшесі ( $dE_M$ ) зат массасының өзгеруі нәтижесінде жүйенің ішкі энергиясының өзгеруін сипаттайды.

Ендеше химиялық реакцияны - реакция өнімдерінің жүйеге енуі, ал бастапқы заттардың жүйеден шығуы ретінде қарастыруға болады.

1-теңдеуді былай да көрсетуге болады:

$$dU = \delta Q - \delta A - \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (1^a)$$

Егер процесс тепе-теңдікте болса және істелінетін жұмыс газдың ұлғаюы жұмысынан тұратын болса, онда:

$$dU = T \cdot dS - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

1 және 2-теңдеулердегі  $n_1, n_2, n_3, \dots$  - жүйедегі заттардың моль санымен сипатталатын массалары:  $\mu_1, \mu_2$  және  $\mu_3$ ,  $dn_j$  мен  $dn_j$  арасындағы пропорционалдық коэффициент, яғни;

$$\mu_i = (\delta U / \delta n_i)_{S, V, n_j}$$

Мұнда  $\mu_i$  -ішкі энергияның  $S$ ,  $V$  және басқа құрамдас бөліктердің массалары  $n_j$  тұрақты болған кездегі жүйеге құрамдас бөліктің енуіне байланысты ішкі энергияның өзгеру жылдамдығын сипаттайды.  $\sum_i \mu_i dn_i$  өрнегі тек ішкі энергия емес, сонымен қатар  $dH$ ,  $dF$  және  $dG$  өрнектеріне де кіреді:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

$$dF = -SdT + PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

Бұл теңдеулерді массалары өзгерген жағдайда пайдалануға болады. 2 және 4, 5, 6-теңдеулерді талдай отырып, қысым механикалық энергияның потенциалы (2,5-теңдеулер), ал температурада жылулық энергияның потенциалы (2,4-теңдеулер) сияқты  $\mu_i$  химиялық энергияның потенциалы екеніне көз жеткізе аламыз.

Екі жүйе өзара жанасқанда олардың потенциалдарының теңелетіні белгілі. Мысалы, қысым, көлемнің өзгеруі арасында олар теңеледі. Осыған ұқсас әр құрамдас бөліктің  $\mu_i$  шамасы жүйедегі осы құрамдас бөлік мөлшерінің өзгеруі нәтижесінде теңеседі.

2, 4, 5-теңдеулерді салыстыра отырып, *химиялық потенциал* деп аталатын  $\mu_i$  шамасына эквивалентті мынадай өрнектерді алуға болады:

$$\mu_i = (\delta U / \delta n)_{V,s,n_j} = (\delta H / \delta n_i)_{P,s,n_j} = (\delta F / \delta n_i)_{V,T,n_j} = (\delta G / \delta n_i)_{P,T,n_j} \quad (7)$$

Барлық жағдайда да  $i \neq j$

$P$ ,  $T$  т. б. қарқындылық параметрлер сияқты емес, сондықтан химиялық потенциалды тікелей өлшеуге болмайды. 7-теңдеудің ең көп қолданылатын өрнегі мынау:

$$\mu_i = (\delta G / \delta n_i)_{P,T,n_j} \quad (7^a)$$

Сонымен, жүйенің  $i$  құрамдас бөлігінің химиялық потенциалы  $\mu_i$  Гиббс энергиясының тұрақты қысым мен температурада сол құрамдас бөлігінің массасы бойынша алынған туындысы. Ол қысым, температурада және массалардың функциясы.

Негізгі теңдеуді еске алсақ:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Бұл теңдеуден тұрақты қысым мен температурада, яғни изобаралық-изотермиялық процестерде тепе-теңдік жағдайы мынадай болады:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$A$  және  $B$  заттарын алып, олардың жабық жүйедегі екі фазада (I және II) таралуын қарастырайық. Олардың тепе-теңдік жағдайда таралуын былай көрсете аламыз:

$$(\mu_{A,I} - \mu_{A,II})dnA + (\mu_{B,I} - \mu_{B,II})dnB = 0 \quad (9)$$

Бұл теңдеудегі  $dnA$ ,  $dnB$ -ға тәуелсіз болғандықтан, теңдеудің (9) сол жағы мынадай жағдайда ғана нөлге тең болады:

$$\mu_{A,I} = \mu_{A,II} \text{ және } \mu_{B,I} = \mu_{B,II} \quad (9^a)$$

Яғни берілген заттың химиялық потенциалдары теңескенде, физикалық тепе-теңдік сақталады. Егер екі емес, бірнеше фаза болса, онда барлық фазадағы берілген заттың химиялық потенциалдары бірдей болуы керек. Егер әр фазада берілген заттың химиялық потенциалдары әр түрлі болса, онда ол құрамдас бөлік химиялық потенциалы көп фазадан химиялық потенциалы аз фазаға өздігінен өтетін болады. Әрине, ондай ауысу осы екі фазадағы сол заттың химиялық потенциалы теңескенге дейін жүреді, химиялық потенциалдары теңескен кезде тепе-теңдік орнығады. 7<sup>a</sup>-теңдеуден:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \text{ шығады} \quad (10)$$

10-теңдеуді жалпы масса бойынша тұрақты көлемде интегралдасақ:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \text{ болады} \quad (11)$$

Жеке зат үшін теңдеуді (11) былай жазуға болады:  $M = G/n$  (12) яғни жеке (дара) заттың химиялық потенциалы молярлық Гиббс энергиясына тең болып шығады.

Жалпы алғанда химиялық потенциал берілген бір моль құрамдас бөліктің жүйенің изобаралық потенциалына қосатын үлесін көрсетеді.

## 2. Идеал газдың химиялық потенциалы

Идеал газ үшін  $\delta A' = 0$  екенін ескеріп, тұрақты температурада ( $T = \text{const}$ ) мына теңдеуді жазуға болады:

$$dG = VdP = (nRT/P)dP \quad (13)$$

Бұл теңдеуді  $P^0$  -ден  $P$ -ге және  $C^0$  -ден  $C$ -ге дейін интегралдасақ:

$$G = G^0 = nRT \ln P / P^0$$

немесе:

$$G = G^0_{(T)} = nRT \ln P / P^0 \quad (14)$$

Егер  $P^0 = 1$  атм болса, онда жеке идеал газ үшін Гиббс энергиясы мынаған тең:

$$G = G^0_{(T)} + nRT \ln P \quad (15)$$

Газдың қысымы бір атмосфераға тең болса,  $G = G^0$  болады. Демек  $G^0$ -қалыпты Гиббс энергиясы. 15-теңдеуден идеал газдың химиялық потенциалы үшін мынадай өрнек жаза аламыз:

$$\mu = \mu_0(T) = RT \ln P \quad (16)$$

Өйткені химиялық потенциал деп отырғанымыз газ молінің изобарлық потенциалы. 16-теңдеудегі  $\mu_0(T)$  —  $T$  температурасындағы қалыпты химиялық потенциал.

Егер идеал газдардың қоспасы болса, онда оның  $i$ - құрам бөлігі үшін:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) = RT \ln P \quad (17)$$

Мұндағы  $P_i$ ,  $I$  - құрамдас бөлігінің үлестік қысымы. Қоспаның жалпы қысымы -  $P$ , ал құрамдас бөлігінің мольдік үлесі —  $N_i$ , сондықтан:  $P_i = P \cdot N_i$ . Осыларды еске алып, теңдеуді (17) былай жазуға болады:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln N_i$$

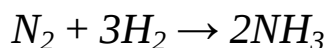
немесе:

$$\mu_i = \mu_i(T, P) + RT \ln N_i \quad (18)$$

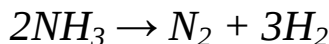
Соңғы теңдеуден қалыпты (стандарттық) химиялық потенциал тек температураның ғана емес, сонымен бірге қысымның да функциясы екенін байқауға болады.

### 3. Химиялық тепе-теңдік

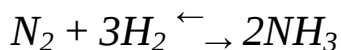
Көптеген химиялық реакцияларда заттардың әрекеттесуі толық реакция өнімдеріне айналмайды, өйткені реакция өнімдері өзара әрекеттесіп, қайтадан бастапқы заттарды беруі мүмкін. Мысалы,  $500^\circ\text{C}$ , 30 атм қысымдағы жабық ыдыста  $N_2$  мен  $H_2$ -ні қоссақ, олардың арасында мынадай реакция жүреді:



Алайда осы температурада аммиак тұрақсыз болғандықтан, ол ыдырап, бастапқы заттар пайда болады:



Демек азот пен сутек арасындағы реакция қайтымды реакция, оны былай көрсете аламыз:

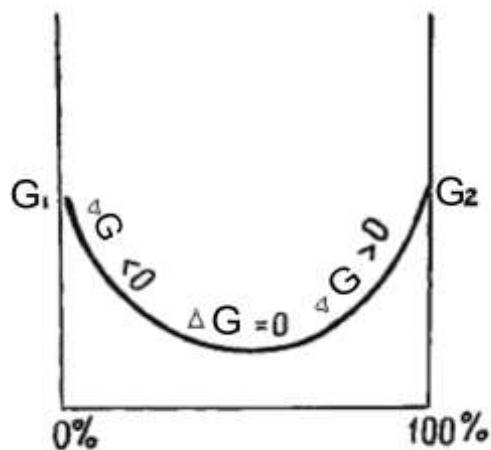


Осы реакцияның барысында реакцияға қатысатын заттардың концентрациясын (қоюлығын) өлшесе, онда азот пен сутек концентрациялары біртіндеп азаятынын, ал аммиак концентрациясының біртіндеп көбейетінін байқауға болады. Белгілі бір уақыт өткенде осы химиялық жүйені құратын құрамдас бөліктердің (азот, сутек және аммиак) концентрациялары тұрақты болады да, өзгермей қалады. Бұл жағдай химиялық тепе-теңдік жағдайына сәйкес келеді. Мұндай жағдайда аммиактың үлесі 25,41 болса, сутек пен азоттың үлесі 73,61 болады. Осы құрамдас бөліктер концентрациясының тұрақтылығын химиялық реакция жүрмейтіндігімен емес, керісінше реакция екі жаққа бірдей жүретіндігімен және керісінше реакция жылдамдықтарының бірдей (тең) болатынымен түсіндіруге болады. Сондықтан *химиялық тепе-теңдікті* әдетте *динамикалық тепе-теңдік* деп те атайды да, тура және кері бағытта жүретін реакцияларды қайтымды реакциялар дейді.

Химиялық реакциялардың қайтымдылығын 1857 ж. А. Э. Сен-Клер-Дэвил және 1865 ж. Н. Н. Бекетов зерттеген болатын. Дэвил сутек пен оттек қоспасын қыздырылған темір түтікшесі арқылы жіберіп, су буын жіберіп, оның оттек пен сутекке ыдырайтынын байқаған. Ал Бекетов жоғары қысымда сутек кейбір металдарды тұздарынан, сілтілік металдарды оксидтерінен ығыстырып шығаратынын көрсетті.

Жоғарыда химиялық реакция жүйенің тепе-теңдікке жақындайтын жағына қарай бағытталатынын айтқан болатынбыз. Химиялық тепе-теңдік орныққанда изобаралық потенциал әрі қарай өзгермейді, яғни  $dG=0$ . Демек неғұрлым  $dG$  көп болса, соғұрлым жүйе тепе-теңдік жағдайдан қашығырақ болады, яғни жүйенің химиялық реакцияға бейімділігі де басым болады. Белгілі-бір жағдайдағы қайтымды қайтымды жүру сұлбасы көрсетілген. (3.1-сурет). Тепе-теңдік жағдайда  $S$  өзгермейді. Реакция қайтымды болғандықтан тепе-теңдік жағдайға дейін солдан қарай  $\Delta G < 0$ , ал тепе-теңдік жағдайдан кейін  $\Delta G > 0$  болып кетеді. Изобаралық потенциалдың өзгеруін 101-тендеу (II тарау) арқылы есептеуге болады. Алайда  $G$ -ның өзгерісін есептеу химиялық жылдамдық туралы ешқандай мәлімет бермейді. Химиялық жылдамдықты әрекеттесуші массалар заңына сүйене отырып білуге болады.

ж. А.К. Гульдберг пен П. Вааге ол заңды былай тұжырымдаған: химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияға түсетін заттардың концентрациясының көбейтіндісіне тура пропорционал болады. (Әрекеттесуші массалар заңы).



3.1-сурет. Реакция барысында G-ның өзгеруі

Егер реакцияға түсетін заттарды  $A$  және  $B$  деп белгілесек, онда химиялық реакцияның жылдамдығы былай жазылады:

$$V = K[A][B] \quad (19)$$

Мұндағы  $V$ -химиялық реакцияның жылдамдығы,  $(A)$ ,  $(B)$  -  $A$  және  $B$  заттарының концентрациясы (қоюлығы).  $K$ -пропорционалдық коэффициент.

Пропорционалдық коэффициентті химиялық реакция жылдамдығының константасы деп те атайды.

Бұл шама әрекеттесуші заттардың табиғатына, температураға, катализатордың қатысуына байланысты, ал әрекеттесуші заттардың концентрациясына (қоюлығына) тәуелсіз болады. Реакция жылдамдығы константасының ( $K$ ) мәні бірлік концентрациядағы реакция жылдамдығы болып шығады.

Егер реакцияға бір заттың екі немесе одан да көп молекулалары катысса, мысалы:  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Онда жылдамдықты анықтау формуласында осы заттың концентрациясының (қоюлық) дәрежесі молекулалар санына тең болады, яғни  $V = K [N_2][H]^3$ .

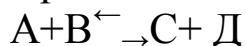
Жалпы мынадай бір реакцияны сұлба түрінде қарастырсақ, онда оның жылдамдығы былай анықталады:

$$V = K[A]^a \cdot [B]^b \quad (19^a)$$

Жылдамдық анықтайтын теңдеудегі заттар концентрациясының дәрежесі химиялық теңдеудегі заттардың стехиометрлік коэффициенттеріне тең болып шығады.

Жоғарыда көрсетілген теңдеулер (19), (19<sup>a</sup>) әрекеттесуші массалар заңының математикалық өрнектері болып табылады.

Енді мынадай қайтымды реакциясын қарастырайық:



Мұндағы тура реакцияның жылдамдығын ( $V_1$ ) былай жазуға болады:

$$V_1 = K_1 [A] / [B]$$

Ал кері реакцияның жылдамдығын ( $V_2$ ) тағы да әрекеттесуші массалар заңына сүйеніп былай өрнектей аламыз:

$$V_2 = K_2 [C] [D]$$

Химиялық тепе-теңдік орныққанда:  $V_1 = V_2$ , олай болса

$$K_1 [A] / [B] = K_2 [C] [D]$$

Бұдан

$$K_1 / K_2 = [C] [D] / [A] [B] \quad (20)$$

Екі тұрақты шаманың қатынасы ( $K_1$ )/( $K_2$ ) да тұрақты шама, оны  $K_c$  деп белгілесек:

$$K_c = [C] [D] / [A] [B]$$

$K_c$  - химиялық тепе-теңдіктің константасы. Біз ең қарапайым тепе-теңдікті қарастырдық.

Егер стехиометрлік коэффициенттер 1-ден өзгеше болса, мысалы:

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , онда химиялық тепе-теңдіктің константасын былай көрсетуге болады:

$$K_c = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad (20^a)$$

$20$ ,  $20^a$ -теңдеулерден бір заттың концентрациясын (қоюлығын) басқа заттардың концентрацияларын өзгертпейтіндей етіп өзгертуге болмайды, өйткені берілген жағдайда тепе-теңдік константасы тұрақты шама деген тұжырымға келеміз.

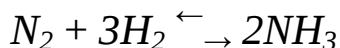
#### 4. Химиялық тепе-теңдіктің ығысуы. Лө-шателье ережесі

Химиялық тепе-теңдіктің теңдеулерінен жүйедегі кез келген заттың (А, В, С немесе Д) қоюлығын өзгертсек, тепе-теңдіктің ығысатынын (оңға немесе солға) байқауға болады. Мысалы, А, В заттардың қоюлықтарының көбеюі тепе-теңдікті реакция өнімдерін түзетін (С, Д) жаққа қарай ығыстырады. Өйткені  $20$ ,  $20^a$ -теңдеулеріндегі бөлшек бөлімінің артуы оның алымының да артуына әкеп соқтырады, себебі олардың қарым-қатынасы - берілген жағдайда тұрақты шама. С, Д заттарының қоюлықтарының өзгеруі де тепе-теңдікті өзгертеді. Қысым мен температурада тепе-теңдіктің ығысуын өзгертеді екен. Тепе-теңдіктің ығысуы жаңадан қайта бір тепе-теңдік жағдайға алып келеді. Жүйенің бір тепе-теңдіктен екінші тепе-теңдік жағдайына өзгеру нәтижесіне байланысты ауысуы *химиялық тепе-теңдіктің ығысуы* деп аталады.

Жүйенің сыртқы жағдайда байланысты тепе-теңдікке әсері Лө-Шателье ережесімен (принципімен) анықталады. Ол *химиялық тепе-теңдіктің ығысу ережесі* деп те аталады. 1884 ж. Лө-Шателье былай тұжырымдаған болатын: *егер тепе-теңдік күйіндегі жүйеге сырттан әсер етсе (қоюлықты, қысымды температураны өзгертсе), онда жүйенің ішінде сол әсерді әлсірететін өздігінен жүретін процестер пайда болады.*

Жоғарыда химиялық тепе-теңдік кезінде тура және кері процестердің жылдамдықтары тең болады дегенбіз. Сондықтан сыртқы әсер екі жылдамдыққа бірдей әсер етпейді және жылдамдықтардың теңдігі бұзылады да, химиялық тепе-теңдік бір жаққа қарай ығысады. Біраз уақыт өткен соң жүйе жаңа тепе-теңдік күйге келіп, тағы да кері және тура процестердің жылдамдықтары өзара теңеседі, бірақ ол жылдамдықтар бастапқы тепе-теңдік күйінің жылдамдығынан өзгеше болады.

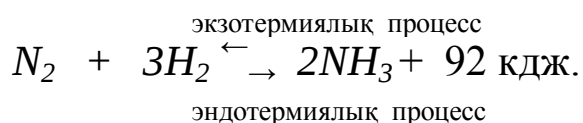
Жоғарыда көрсеткен аммиактың синтезделу реакциясын ескере отырып:



осы реакцияға қатысатын ең негізгі сыртқы факторлардың (қысым, температура, қоюлық) әсерлерін қарастырайық.

1. *Температура өзгерісінің тепе-теңдікке әсері.* Аммиактың синтезделу процесі - экзотермиялық процесс, яғни процесс барысында жылу бөлініп шығады. Керісінше, аммиактың ыдырауы - эндотермиялық процесс.

Жоғарыда айтылған Лө-Шателье ережесі бойынша егер жүйені қыздырсақ, яғни температураны арттырсақ, химиялық тепе-теңдік сол температураны төмендететін жаққа (аммиактың ыдырауына) қарай ығысуы керек. Керісінше, егер температураны азайтса, химиялық тепе-теңдік аммиактың түзілу жағына қарай ығыстырады, ал сыртқы әсер әлсізденеді. Сонымен температураның артуы эндотермиялық реакцияны, ал температураның төмендеуі экзотермиялық реакцияны қуаттайды екен, оны сұлба түрінде былайша көрсетуге болады:



2. *Қоюлық өзгерісінің тепе-теңдікке әсері* Химиялық тепе-теңдіктің ығысуы ережесіне сәйкес, егер бір заттың қоюлығы артса,

онда тепе-теңдік сол заттың қоюлығын кемітетін жаққа қарай ығысады. Керісінше, егер заттың қоюлығы кемісе, онда тепе-теңдік сол заттың қоюлығын арттыратын жаққа қарай ығысады.

Аммиактың синтезделу процесінде азоттың қоюлығын кемітуден тепе-теңдік аммиактың ыдырау жағына - кері процесс жағына қарай ығысады.

Дәл осы сияқты реакция жүйесіндегі басқа заттардың (сутек, аммиак) қоюлық өзгерістері тепе-теңдікті қалай ығыстыратынын да айтуға болады.

3. *Қысымның тепе-теңдікке әсері.* Тағы да аммиактың синтезделу реакциясын мысалға алып, қысымның тепе-теңдікке әсерін қарастырайық. Қысымның әсерін білу үшін алдымен көлемнің өзгеруін білу керек. Аммиактың синтезделу реакциясында тепе-теңдік жүйеде жалпы молекулалар саны (2) азаяды. Керісінше, аммиактың ыдырау процесінде жалпы молекулалар саны (4) көбейеді. Аммиак түзілу кезінде көлем азаяды, өйткені 4 моль алғашқы заттардан (оның бір моль азот, үш моль сутек) 2 моль аммиак түзіледі. Егер жүйенің қысымын көбейтсек (әрине тұрақты температура мен заттардың тұрақты қоюлықтарында), онда тепе-теңдік осы қысым азайтылған жаққа яғни аммиактың түзілу жағына қарай ығысады. Сонымен қысымның көбеюі аммиактың түзілуіне, ал қысымның азаюы, керісінше, аммиактың ыдырауына әкеп соғады.

Жалпы алғанда-қысымның көбеюі тепе-теңдік жағдайда аз көлем алатын заттардың түзілуін, ал қысымның азаюы көп көлем алатын заттардың түзілуін қамтамасыз етеді.

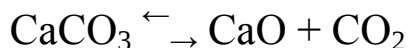
Әрине, қысымның әсері сол реакцияда газ заттары болғанда ғана білінеді. Егер әрекеттесуші заттар сұйық немесе қатты болса, онда қысымның тепе-теңдікке әсері шамалы-ақ болады немесе тіпті болмайды да.

Егер қайтымды реакциялар кезінде жалпы молекулалар саны өзгермесе, онда да қысымның тепе-теңдікке әсері болмайды. Мысалы,

$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$  реакциясында молекулалардың саны өзгермейді. Сол себепті қысымның бірнеше рет өзгергеніне қарамастан, йодты сутектің диссоциациялау (ыдырау) дәрежесі тұрақты болып қалады.

Жоғарыда біз химиялық тепе-теңдіктің ығысу ережесін біртекті гомогендік жүйелер үшін қарастырдық. Бұл ережені әртекті (гетерогендік) жүйелерде де пайдалануға болады.

Мысал үшін кальций карбонатының ыдырауын қарастырайық. Жабық кеңістікте, жоғары температурада кальций карбонаты кальций оксиді мен көміртек (IV) оксидіне диссоциацияланады.



Бұл реакция әрі қатты фаза ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), әрі газ фазаларынан ( $\text{CO}_2$ ) тұратындықтан, гетерогендік жүйеге жатады. Бұл реакция экзотермиялық реакция болғандықтан, температураны арттыру - тепе-теңдікті кальций карбонатының ыдырау жағына қарай ығыстырса, керісінше жүйені салқындату, яғни температураны азайту - тепе-теңдікті кері процесс жағына қарай ығыстырады.

Қысымды арттырудан тепе-теңдік - солға, ал қысымды азайтудан тепе-теңдік оңға қарай ығысады.

Егер кальций карбонатының ыдырауы гомогендік реакция сияқты тек газ фазасында жүрсе, біз мынадай өрнек жазған болар едік:

$$K_p = P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CaCO}_3}$$

Мұндағы  $P$   $P_{\text{CaCO}_3} > P_{\text{CaO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  -  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  және  $\text{CaO}$  буларының қысымы. Алайда қатты денелердің ( $\text{CaCO}_3$  және  $\text{CaO}$ ) бу қысымдары тұрақты шама. Сондықтан:

$$P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CaCO}_3} = K_1 \quad \text{Ендеше} \quad K_p = K_1 P_{\text{CO}_2} \quad \text{болады.} \quad (22)$$

Бұдан:

$$P_{\text{CO}_2} = K_p / K_1 = K_{\text{өп}} \quad (23)$$

23-теңдеу диссоциациялану қысымы, яғни  $P_{\text{CO}_2}$  қысымы берілген температурада тұрақты бір мәнге сәйкес келеді, ол жүйедегі  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  концентрацияларына тәуелсіз болады. Егер жүйені газдың бір құрамдас бөлігінің фазасында, ал қалғандары конденсацияланған (қатты немесе сұйық) фазаларда болса, онда мұндай мәлімет басқа да гетерогендік жүйелерден байқалады.

Егер гетерогендік жүйеде химиялық реакция газ фазаларының мольдер санын өзгертпесе, онда жалпы қысымның өзгеруі тепе-теңдікке әсер етпейді, яғни тепе-теңдікті ығыстырмайды. Мысалы, төменгі реакция үшін  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$  қысым тепе-теңдікті өзгертпейді.

Тағы айта кететін бір жайт, ол-катализаторлардың әсері жөнінде. Катализатор тепе-теңдікті ығыстырмайды. Оның себебі: катализатор қатысында тура және кері реакциялардың

жылдамдықтары бірдей өзгеріп, тепе-теңдік еш жаққа да ығыспайды.

### 5. Температураның химиялық тепе-теңдік тұрақтысына әсері. Реакция изохорасы мен изобарасының теңдеулері.

Тепе-теңдік тұрақтысы температураға байланысты болатынын айттық. Оның температураға байланысты өзгеруін реакцияның изохорасы мен изобарасының теңдеулері арқылы табуға болады.

Реакция изохорасының теңдеуі былай жазылады:

$$d\ln K_c/dT = \Delta U/RT^2 \quad (24)$$

Тұрақты көлемде ішкі энергиясының өзгеруі жылу эффектісіне тең ( $\Delta U = Q_v$ ), ендеше:

$$d\ln K_c/dT = -Q_v/RT^2 \quad (25)$$

Тепе-теңдік тұрақтысының температураға байланысты өзгеруін және реакцияның жылу эффектісінің арасындағы байланысты көрсететін теңдеу (25) - *реакция изохорасының теңдеуі* деп аталады.

Егер реакция тұрақты қысымда жүретін болса, онда жоғарыдағы теңдеуге ұқсас мынадай теңдеулер жазуға болады:

$$d\ln K_p/dT = \Delta H/RT^2 \text{ немесе } d\ln K_p/dT = -Q_p/RT^2 \quad (26)$$

26-теңдеу *реакция изобарасының теңдеуі* деп аталады. Ол реакцияның тұрақты қысымдағы жылу эффектісі мен температураға байланысты өзгеретінін және тепе-теңдік тұрақтысы өзгерісінің байланысын көрсетеді.

25- және 26-теңдеулерден тепе-теңдік тұрақтысы температура артқан сайын экзотермиялық реакциялар үшін өседі де, эндотермиялық реакциялар үшін кемиді деген қорытындыға келеміз.

25-теңдеудің екі жағын да  $dT$ -ға көбейтіп жазсақ:

$$d\ln K_c = -(Q_v / RT^2)dT \quad (27)$$

Егер жылу эффектісінің температурадағы байланыстылығы белгілі болса, онда теңдеуді (27) интегралдауға болады.

Егер реакцияның жылу эффектісінің аздаған температуралар аралығындағы байланысын ескермей-ақ, ол аралықта тұрақты шама бар деп есептеп теңдеуді (27) интегралдасақ, мынадай теңдеу шығады:

$$d\ln K_c = Q_v/RT + B \quad (28)$$

Изобаралық процестер үшін дәл осындай жолмен мына өрнекті жазуға болады:

$$Q_v/RTK_p = Q_p/RT + B \quad (29)$$

Соңғы екі теңдеудегі В-интегралдау тұрақтысы,  $T_1$  және  $T_2$  температуралары үшін теңдеулерді (28 және 29) былай жазуға болады:

$$\ln K_{C2}/K_{C1} = Q_v/R(1/T_2 - 1/T_1) \quad (30)$$

және

$$\ln K_{P2}/K_{P1} = Q_p/R(1/T_2 - 1/T_1) \quad (31)$$

30 және 31-теңдеулердегі  $K_{C2}$ ,  $K_{C1}$ ,  $K_{P2}$ ,  $K_{P1}$  - тепе-теңдік тұрақтылары.  $Q_v$  тұрақты көлемдегі, ал  $Q_p$  тұрақты қысымдағы сол көрсетілген температуралар арасындағы реакция-жылу эффектісінің орташа мәндері.

Егер бір температура үшін тепе-теңдік тұрақтысының және реакцияның жылу эффектілері  $Q_v$  немесе  $Q_p$  белгілі болса, онда осы соңғы екі теңдеу арқылы тепе-теңдік тұрақтысы басқа бір температурадағы мәнін есептеп табуға болады. Егер екі температура үшін тепе-теңдік константалары белгілі болса, онда 30 және 31-теңдеулер реакцияның жылу эффектілерін ( $Q_v$  немесе  $Q_p$ ) есептеуге мүмкіндік береді. КС мен КР -ны есептеу үшін тәжірибе арқылы емес, анықтамалардан  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta F^0_{298}$  және  $\Delta S^0_{298}$  қалыпты мәндерін пайдалануға да болады.

Термодинамикадан мынадай өрнектер:  $\Delta F = RT \ln K_c$  немесе  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  белгілі. Олай болса 30 және 31-теңдеулер арқылы температура үшін КС мен КР -ны есептеуге мүмкіндік бар.

## 6. Фазалық тепе-теңдік. Гиббстің фазалар ережесі

Фазалар ережесін тұжырымдамай тұрып, біраз анықтамаларға тоқталайық.

Химияда қарастырылатын жүйелер *гомогендік* және *гетерогендік* болып бөлінеді. *Гомогендік жүйе* тек бір фазадан тұрады, ал *гетерогендік жүйе* екі немесе одан да көп фазалардан тұрады. *Фаза* деп бөлу беті арқылы басқа бөліктерден бөлінген жүйенің бір бөлімін айтады. Фазаның кез-келген нүктесінде физикалық, химиялық қасиеттері бірдей болады. Жүйені құрайтын заттар *құрамдасдастар (компоненттер)* деп аталады.

Жүйеден бөлек өзінше де өмір сүре алатын химиялық жеке заттар *тәуелсіз құрамдасдастар* деп аталады. Мысалы, ас тұзының ерітіндісін алып қарасақ, онда  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  және  $\text{OH}^-$  бар. Оның тәуелсіз құрамдас бөліктері тек екеу-ақ:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ .

Заттың бір фазадан екінші фазаға өтуі *фазалық түрлену*, *фазалық ауысу* деп аталады. Тепе-теңдік жүйені құрайтын барлық фазалардың түзілуіне қажетті құрамдас бөліктердің ең аз саны- *тәуелсіз құрамдас саны (K)* деп аталады. Мысалы, мына реакцияны алып қарасақ:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ , мұнда үш құрамдас бөлік бар, олар:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  және  $\text{CO}_2$ . Ал тәуелсіз құрамдасдастар екеу (кез келген екеуі). Олай болса жүйені *екі құрамдасты жүйе* деп те қарастыра аламыз.

Сонымен, химиялық жүйедегі тәуелсіз құрамдас бөліктер саны- жүйені құрайтын құрам бөліктерден олардың арасында болатын реакциялар санын алып тастағанға тең. Егер құрамдасдастар арасында реакция болмаса, онда құрамдасдастар саны сол құрамдасдастар санына тең болады.

Негізгі түсініктердің бірі- *тәуелсіздік (еркіндік, дербестік) дәрежесінің саны, варианттылық*. Тәуелсіздік дәрежесінің саны деп жүйедегі фазалар болатын күй-жағдайдың термодинамикалық қарқындылық параметрлерінің (мысалы, қысым, температура және қысым сияқты) санын айтады. Оны  $C$  әрпімен белгілейді.

Тепе-теңдіктің гетерогендік жүйедегі фазалар санын сақтайтын жағдайды анықтайтын ережесі *фазалар ережесі* деп аталады.

Дербестілік дәрежесінің саны ( $C$ ), құрамдасдастар саны ( $K$ ) және фазалар саны ( $\Phi$ ) арасындағы математикалық байланыс *фазалар ережесімен* немесе *фазалар теңдеуімен* анықталады:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (32)$$

Конденсацияланған жүйелерде, яғни тек қатты және сұйық фазалардан тұратын жүйелерде қысымның тепе-теңдікке әсерінің мардымсыз болатынын жоғарыда айтқанбыз. Ондай жүйелер үшін қысымды тұрақты деп қарастырып, теңдеуді (32) былай жазуға болады:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (33)$$

32-теңдеудегі 2 тепе-теңдік күйдегі гетерогендік жүйеге сыртқы факторлардан тек температура мен қысым әсер ететінін көрсетеді.

Фазалар ережесін алғаш 1876 жылы Д. Н. Гиббс ашқандықтан, ол *Гиббстің фазалар ережесі* деп аталады.

Бұл ереже гетерогендік жүйелерді жіктеудің және ондай жүйелерді зерттеудің негізі болып табылады.

Жүйелер фаза санына байланысты бір фазалық, екі фазалық, үш фазалық т.с.с. болып бөлінеді. Тәуелсіз құрамдасдастар санына байланысты жүйелер бір құрамдасты, екі құрамдасты, үш құрамдасты т.с.с. болып бөлінеді.

Жүйелердің тәуелсіздік дәрежесінің саны бойынша да жіктеуге болады. Егер  $C=0$  болса - вариантсыз немесе тұрақты,  $C=1$  болса - бір вариантты,  $C=2$  болса - екі вариантты немесе бивариантты,  $C=3$  болса - үш вариантты т.с.с. болады.

Мысалы, мына төменгі жүйені қарастырсақ:



Бұл жүйеде үш фаза бар: екі қатты фаза:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrO}$  және бір газ фазасы -  $\text{CO}_2$ . Бұл жүйенің жоғарыдағы фазалар ережесі бойынша екі тәуелсіз құрамдас бөлігі болады. Сондықтан  $C=2-3+2=1$ , яғни жүйе бір вариантты болып шығады.

Фазалар ережесі химияның әр түрлі салаларында: химиялық технологияда, әсіресе металлургияда (қорытпалар теориясы) және галургияда (тұздарды алу) кең қолданылады.

Бұл тақырыпта қатты заттардың және сұйықтықтың сұйықтықта еруі екі және құрамдас бөлікті конденсацияланған фазалық тепе-теңдігі болатын жүйелер үшін қарастырылады. Гиббс энергиясы ең аз мәніне жететін тепе-теңдіктегі біртекті жүйелер де ерітінділерге жатады.

Ерітіндінің қоюлығы артқан сайын оның бөлшектерінің арасындағы әрекеттесу күшейіп, жүйенің құрылымы күрделеніп, қасиеттері өзгереді.

Жеке заттық фазаның бір күйден басқа бір күйге өтуіне байланысты оның құрылымы және қасиеттері, көлемі мен  $\Delta H$  (энтальпия) өзгереді.

Егер қатты дененің ерітіндіге өтуі жылу сіңіре жүретін болса ( $\Delta H \rightarrow 0$ ), онда мына теңдеуге сәйкес болады:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (34)$$

Еру процесі болу үшін энтропия өзгерісі көбеюі керек ( $\Delta S$ ). Бұл жағдайда еру процесі өздігінен жүру үшін  $T \Delta S$  өрнегінің абсолюттік мәні энтальпия өзгерісінен  $\Delta H$  көп болу керек.

Кристалдың сұйықта еру кезіндегі фазалық түрленуде жылу бөліп шығарады. Сондықтан еру жылуы мынаған тең:  $\Delta H_{\text{еру}} = \Delta H_{\text{ф.т.}} - \Delta H_{\text{еру}}$  мұндағы ф.т. – фазалық түрлену.

Ал энтропияның өзгерісін былай жазуға болады:

$$\Delta S_{\text{еру}} = \Delta S_{\text{ф.т.}} - \Delta S_{\text{солв.}}$$

Еру процесі ретсіздікті көбейтсе, сольватация процесі

жүйенің реттілігін көбейтеді, яғни:  $\Delta S > 0$  және  $\Delta S < 0$

Осы екеуінің алғашқысы басым болғандықтан, еру кезінде  $\Delta S$ -ның жалпы мәні әдетте көбейеді. Кристалдың сұйықтыққа өтуі  $\Delta G < 0$  болғанда, өту процесі өздігінен жүреді және қанықпаған ерітінді пайда болады.

Теңдеудегі энтропиялық және энтальпиялық факторлар өзара тең болғанда, яғни  $\Delta H = T\Delta S$  болса, онда  $\Delta G = 0$  болады да, бұл жағдайда ерітінді қаныққан болады.

Сұйықтықтың басқа бір сұйықтыққа еруі жоғарыдағыдай көп энергия жұмсауды қажет етпейді (мысалы, толуолдың бензолдағы еруі). Бұл жағдайда еру энтропияның артуымен, яғни ретсіздіктің артуымен сипатталады.

Егер еру полярсыз молекуланың ассоциацияланған еріткішінің ортасына енуі арқылы жүрсе, мұндай жағдайда да еру процесі жүру үшін энергия жұмсалу керек.

Егер еру кезінде құрамдастар молекулаларының арасында реакция жылу бөліну арқылы жүрсе, онда сұйықтықтың өзара ерігіштігі артады. Судың фазалық түрленуін: кристалл (мұз)- сұйық-газ күйінде қарастырайық.

Бұл 273 К мен 283 К аралығында болады. Мұз бен суды 273 К аралығында энтропия мен энтальпия мәні белгілі теңдеу арқылы есептеледі.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

273 К температурасында екі фазаның да (мұз бен су)  
 изобаралық потенциалдары нөлге тең, яғни жүйеде ешқандай  
 өзгеріс болмайды:

$$\Delta H = T \Delta S$$

(34)

Бұдан:  $\Delta S = \Delta H / T = - Q_{\text{көшу}} / T_{\text{көшу}}$  (35)  
 Соңғы тендеуден (35) фазалық ауысу энтропиясының

өзгеруін кез келген температурада есептей алмаймыз, ол үшін  
 сол температурадағы энтальпияны білу керек.

Буланған кездегі көптеген сұйықтықтардың қайнау температурасындағы энтропияның өзгеруі 84-92 Дж /моль К болады.

Бұл *Трутон ережесіне* сәйкес келеді. Ол ереже бойынша көптеген заттардың сұйық күйден газ күйіне өтудегі реттіліктің өзгеруі шамамен бірдей болады. Бұл ереже көбінде ассоциацияланбаған сұйықтық үшін қолданылады. Ассоциацияланған сұйықтықтың энтропиясының өзгеруі жоғарырақ болады, өйткені ассоциацияланған молекулаларды ажырату үшін де қосымша энергия жұмсау қажет.

## 7. Клаузиус-Клапейрон тендеуі

Бірдей қысым және температурадағы кез келген  $\alpha$  және  $\beta$  екі фазаның тепе-теңдігінің шарты- олардағы әрбәр компоненттің екі фазадағы химиялық потенциалдардың теңдігі:  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ . Егер жүйенің дербестігінің ең болмағанда дәрежесі бір болса, онда осы денелердің тепе-теңдігін сақтай отырып, аздап температураны немесе қысымды өзгертуге болады. Бұл кезде әрбір компоненттің химиялық потенциалы  $d\mu_i$ -ге өзгереді. Сондықтан,  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ -ден басқа да бір теңдік сақталады:

$$\mu_i^\alpha + d\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta + d\mu_i^\beta \quad (36)$$

$$\text{Ендеше:} \quad d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta \quad (37)$$

$$\begin{aligned} d\mu_i^\alpha &= -S_i^\alpha dT + V_i^\alpha dp \\ d\mu_i^\beta &= -S_i^\beta dT + V_i^\beta dp \end{aligned} \quad (38)$$

болғандықтан,  $\alpha$  фазадан  $\beta$  фазаға тек  $i$  компоненті өтеді деп есептесек:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{nj \pm i} = \frac{S_i^\beta - S_i^\alpha}{V_i^\alpha - V_i^\beta} = \frac{\Delta S_i}{\Delta V_i} \quad (39)$$

мұндағы:  $\Delta S_i$  және  $\Delta V_i$  екі фазадағы  $i$  компонентінің үлесінің мольдік энтропияларының және көлемдерінің айырмашылығы. Бір компоненттік жүйеде (39) теңдеу мынадай қарапайым түрде оқылады:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (40)$$

Осы теңдеуді **Клаузиус-Клапейрон теңдеуі** деп атайды. Изотермиялық қайтымды фазалық ауысу үшін:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{ф.а.}}{T} \quad (41)$$

Мұндағы:  $\Delta H_{ф.а.}$  - ауысу жылуы (энтальпия өзгерісі). 41-теңдеуді 40-теңдеуге қойсақ, мынадай өрнек аламыз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.а.}}{T \Delta V} \quad (42)$$

Клаузиус-Клапейрон теңдеуі осы көрсетілген түрде қолданылады. Бұл  $T, p$  координаталарындағы кезкелген екі фаза тепе-теңдік қисығының дифференциалдық теңдеуі. Қисықтың кез келген еңкею бұрышының тангенсі  $\Delta H_{ф.а.}/T \Delta V$  өрнегіне тең. Бұл теңдеуді интегралдау үшін  $\Delta H_{ф.а.}/\Delta V$ -шамасының  $T$ -ға байланысты өзгерісін білу керек. Ал  $\Delta H_{ф.а.}/\Delta V = \varphi T$  тәуелділігі әртүрлі фазалық ауысуда әртүрлі болғандықтан Клаузиус-Клапейрон теңдеуін жалпы түрде емес, әрбір нақты жүйелерде ғана интегралданады.

Ондай интегралдаудың түрлерін келесі тақырыптарда қарастырамыз.

## 8. Термиялық талдау

Кристалдық заттар мен сұйық фазаның арасындағы тепе-теңдікті анықтау үшін әр түрлі физикалық-химиялық әдістер қолданылады. Солардың ішінде көбірек таралғаны - термиялық талдау әдісі. Бұл әдістің қарапайым түрі ерітінділерді жай көзбен бақылауға негізделген. Қоюлығы белгілі ерітіндіде кристалдың пайда болатын және оның жоғалатын температураларын анықтайды.

Бұл тәсіл қалыпты (орташа) температураларда және құрамдастары түссіз жүйелер үшін қолданылады.

Егер жүйеде түсті құрамдастар болса немесе жүйе өте жоғары температурада болса, онда жүйелер үшін термиялық талдаудың басқа түрін қолданады.

Термиялық талдаудың ол түрі бірқалыпты салқындатуға немесе бірқалыпты қыздыруға негізделген кварцтық термометр немесе термиялық жұптар (термопаралар) арқылы өзгереді.

Балқыған металы (немесе басқа заты) бар ыдысқа термиялық жұпты салып, жүйені бірқалыпты салқындатады да, белгілі бір уақыт өткен сайын температураны белгілеп отырады. Металл салқындағанша температурасын бірқалыпты азайта береді, бірақ ол сұйық күйінде қалуы керек. Металдың температурасы белгілі бір температураға ауысқанда, ол кристалдана бастайды да, оның температурасының азаюы тоқтап, біраз уақыт тұрақты болады. Металл тұрған ыдыс салқындай береді, ал кристалдану кезіндегі бөлінген жылу ыдыстың салқындануын теңгереді (компенсациялайды), сондықтан температура тұрақты болады. Кристалдану үдерісі аяқталғанда жүйенің температурасы қайтадан төмендейді.

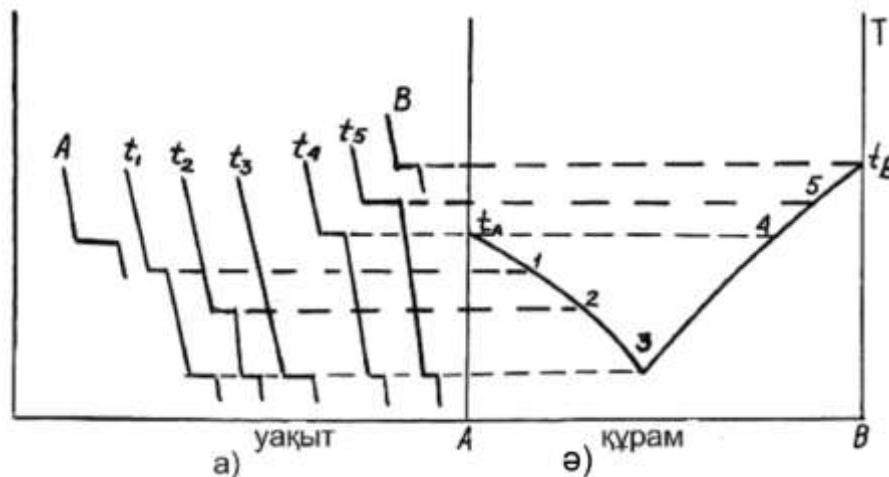
Ордината өсіне температураны, ал абцисса өсіне уақыттың өзгерісін белгілеп 3.2-суретте көрсетілгендей қисық сызық (график) алуға болады. Температураның өзгеруі уақытқа байланысты екенін көрсететін қисықтарды *суыту (салқындау) қисықтары* деп атайды (3.2<sup>a</sup>-сурет).

*A* және *B* қисықтары таза екі түрлі *A* және *B* металдарының қиыршықтануын (кристалдануын) көрсетеді. Олардың қоспасының - салқындау қисықтары күрделірек болады.

Егер  $A$  жәнс  $B$  қисықтарында бір ғана жерде температура тұрақтылығын байқасақ, басқа жағдайларда (1,2,4,5) температура тұрақтылығы әр қисықта екі рет кездеседі. 1, 2 - жағдайларда қисықтардың жоғары жағында температура тұрақтылығы қоспаның бірінші құрамдасының ( $A$ ) кристалдануына, ал 4, 5-жағдайларында қисықтардың жоғары жағындағы температура тұрақтылығы  $B$  құрамдасының кристалдануына (қиыршықтануына) сәйкес келеді.

Егер  $A$  жәнс  $B$  қисықтарында бір ғана жерде температура тұрақтылығын байқасақ, басқа жағдайларда (1,2,4,5) температура тұрақтылығы әр қисықта екі рет кездеседі. 1, 2 - жағдайларда қисықтардың жоғары жағында температура тұрақтылығы қоспаның бірінші құрамдасының ( $A$ ) кристалдануына, ал 4, 5-жағдайларында қисықтардың жоғары жағындағы температура тұрақтылығы  $B$  құрамдасының кристалдануына (қиыршықтануына) сәйкес келеді.

Егер қоспадағы екі құрамдас та кристалданса, онда қисықта тағы да температура тұрақтылығы байқалады (екінші горизонталды бөлік). Үшінші жағдайда ( $t_3$ ) қоспадағы екі құрамдас та бірдей кристалданады (қиыршықтанады). Оны қоспаның *эвтектикалық құрамы* деп атайды. Бұл жағдайда таза металдардағы сияқты қисықта бір-ақ горизонталдық бөлік болады.



3.2-сурет. Салқындау қисықтары (а) арқылы балқығыштық диаграммасын (ә) құру

Салқындау қисықтары бойынша температура жүйенің құрамдастарына байланысты өзгеру графигін - *күй диаграммасын* құруға болады (3.2<sup>ә</sup>-сурет).

Жүйенің күй диаграммасы арқылы қорытпалардың ішкі құрылымын, құрам бөліктері арасында қосылыстар түзілген-

түзілмегенін, жеке құрам бөліктерге бөліп алудың тиімді жолын білуге болады.

Термиялық талдау тәсілін жетілдіруде Н. С. Курнаков жұмыстарының үлкен рөл атқарғанын айта кеткен жөн. Өлшеудің дәлдігін арттыру үшін Курнаков 1903 жылы дифференциалдық тіркеуші *пирометр* деген құрал қолданды.

Құрамдастары (компоненттері) бір, екі және үш болып келетін жүйелерді қарастырайық.

### 8.1. Біркомпонентті жүйелер

Біркомпонентті жүйеде әрбір фаза күй теңдеуінің  $\varphi(p, v, T)$  теңдеуімен сипатталуы мүмкін. Сондықтан екі параметр (мысалы,  $p$  және  $T$ ) фазалар күйін анықтай алады. Басқаша айтқанда  $p$  және  $T$  координаталардағы әрбір нүкте біркомпонентті жүйенің қандай-да бір күйіне сәйкес келеді.

Фазалардың ережесіне сәйкес мұндай жүйелер бір фаза болғанда еркіндік дәрежесі екіге тең болады ( $f=1-1+2=2$ ), яғни жүйе бивариантты болады; тепе-теңдік екі фаза болса, еркіндік дәрежесі бірге тең болады ( $f=1-2+2=1$ ), яғни жүйе моновариантты болады; тепе-теңдік үш фаза болса, еркіндік дәрежесі нөлге тең болады ( $f=1-3+2=0$ ), ендеше жүйе инвариантты болады. Біркомпонентті жүйеде үштен артық фаза тепе-теңдікте болмайды. Бұл айтылғандарды геометриялық түрде көрсетсек, диаграммада ( $p, T$  координаталарда) фазаға - аймақ, екі фазаның тепе-теңдігіне – сызық, ал үш фазаның тепе-теңдігіне нүкте сәйкес келеді. Біркомпоненттік жүйенің мысалы ретінде судың диаграммасын (3.3 – суретті қара) қарастырайық. Мұндағы ОА, ОВ және ОС қисықтары диаграмманы үш ауданға бөледі, олар газ, сұйықтық және қатты күйлерге сәйкес келеді. Осы тәрізді үш аймақтың кез келгенінде жүйенің фазалық күйін өзгертпей отырып екі параметрді ( $p, T$ ), белгілі бір мәнге өзгертуге болады.

ОС қисығы сұйықтық үстіндегі қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі, ОА-мұз үстіндегі қаныққан бу қысымының температураға тәуелділігі (возгонкалау қисығы), ал ОВ – балқу қисығы. ОА, ОВ және ОС қисықтарындағы кез келген нүкте екі фазалық жүйеге сәйкес келеді. Мысалы, ОВ қисығындағы кез келген нүкте қатты және сұйық фазалардың тепе – теңдігіне, ал ОА қисығындағы нүктелер мұз бен бу, және ОС қисығындағы сұйықтық су мен бу тепе-теңдігіне сәйкес келеді. Осы қисықтардың

кез келген нүктелерінде тұрып, жүйенің фазалық күйін бұзбайтындай етіп, екі параметр ( $p, T$ ) өзгертуге болмайды, ал кез келген бір параметрдің белгілі мәнін өзгертуге болады. Екі фазалық жүйе моновариантты. Мысалы, ОС қисығының кез келген нүктесінде болып температураны өзгертпей қысымды арттыратын болсақ, онда тепе-теңдік бұзылады да, барлық бу сұйықтыққа айналады. Осыған ұқсас ОА қисығындағы температураны өзгертпей қысымды арттыру барлық буды мұзға айналдырады, ал ОВ қисығында  $T=const$  болып, қысымды арттыру мұзды ерітеді. Алайда, мысалы, ОС қисығындағы кез келген нүктеде температураны арттырып және оған сәйкес жаңа күйге осы бір нүкте сәйкес келетіндей етіп қысымды да арттырсақ, онда жүйе екі фазалық болып қалады (сұйық су+қаныққан бу), және екі фаза тепе теңдікте болады. Сонымен, екі фазалық жүйе тепе-теңдікте болып қалуы үшін тек бір параметрді ғана өзгертуге болады екен. О нүктесі (температура  $-0,0076^{\circ}\text{C}$ , қысымы  $613,28 \text{ Па}$ ) – үш ОА, ОВ және ОС қисықтарының қиылысу нүктесі, ол барлық фазаның: қатты, сұйық және газ – тепе-теңдігіне сәйкес келеді. Температураны және қысымды кез келген түрге өзгерту тепе-теңдікті бұзады. Жүйе инвариантты (вариантсыз). Бұл нүктені *үштік нүкте* деп атайды. Егер, бұл нүктеде бола тұрып, тұрақты қысымда температураны жоғарылатса немесе тұрақты температурада қысымды төмендетсе, онда екі конденсирленген фаза да буланады да, тек бу ғана қалады. Егер  $p=const$ , болғанда температураны төмендетсе, онда бу да, сұйық су да жоғалып, тек мұздың кристалы қалады. Егер  $T=const$  болғанда қысымды жоғалтса, онда барлық жүйе сұйық су күйіне айналады.

Диаграммадан төменгі қысымдарда ( $p < 613,28 \text{ Па}$ ) мұзды қыздырғанда сұйыққа айналмай тікелей буға айналады. Әрбір зат үшін оның үштік нүктесінен температурасынан төменгі температурада қатты дене қыздырғанда тікелей буға айналады. Мысалы, қатты Йод және көміртек (IV) оксиді атмосфералық қысымда бірден газға айналады. Өйткені ол заттардың үштік нүктедегі қысым атмосфералық қысымнан жоғары.

Сұйықтық-бу ОС қисығында да бір ерекше нүкте бар. Ол ОС қисығының аяқталатын С-нүктесі: одан жоғары температура мен қысымда бұл қысым болмайды. ОС қисығы бойынша температура артқанда сұйықтық тығыздығы төмендейді (жылулық ұлғаю), ал қаныққан бу тығыздығы оның қысымы көбейетіндіктен артады.

Сонымен, жанасушы екі фазаның барлық қасиеттері бір-біріне жақындайды, екі фаза бір-бірінен өзгермейтіндей температурада (екі фаза да амсорфты болады, олардың тығыздығы бірдей және олардың арасындағы бөлу жазықтығы болмайды) ауысу температурасы нөлге дейін төмендейді. Ол нүктені **кризистік температура** деп атайды. Ең алғаш рет оны Д. В. Менделеев көрсеткен, ол ол сұйықтықтың кризистік температурасы деп оның абсолюттік қайнау температурасын айтқан болатын. Әрбір рет үшін кризистік нүкте кризистік температура, кризистік қысым және кризистік мольдік көлем мәндерімен сипатталады. Мысалы, су үшін олардың мәндер мынадай болады:  $T_{кр}=647,31K$ ,  $p_{кр}=2,212*10Pa$ ,  $V_{кр}=56cm^3/моль$ .

Енді Клаузиус-Клапейрон теңдеуін бірккомпоненттік жүйедегі фазалық тепе-теңдіктерді сандық түрде сипаттау үшін қолданайық. Алдымен ОА және ОС қисықтарының, яғни кондинсирленген фазаканыққан бу тепе-теңдік қисықтарының теңдеуін табамыз:  $p = \varphi T$ . Ол үшін Клаузиус-Клапейрон теңдеуін интегралдаймыз. Мынадай тепе-теңдік үшін:



Тепе-теңдік константасын ( $K_p$ ) қаныққан бу қысымына тең деп қарастыруға болады:

$$K_p = P_s \quad (44)$$

Еді дифференциалдық теңдеу бойынша жазамыз:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right) = \frac{\Delta H_{\Phi.m.}}{T (V_{гy} - V_c)} \quad (45)$$

Бұны тексеретін 2 жағдайды қабылдайық: 1) Біріншіден, жүйе кризистік температурадан төменгі температурада болсын; 2) Екіншіден, қаныққан бу Менделеев-Клапейрон теңдеуімен сипатталсын.

Бірінші жағдай бойынша  $V_{гy} \gg V_c$  (мысалы су үшін  $100^\circ C$  – да  $V_{гy}=27\,700\,cm^3/моль$ , ал  $V_c=18\,cm^3/моль$ ). Сондықтан сұйықтың көлемі бу көлеміне қарағанда аз болғандықтан елемеуге болады.

Екінші жағдайда  $v_{гy} = \frac{RT}{P_s}$ . Ендеше:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\Phi.m.} \cdot P_s}{RT^2} \quad (46)$$

немесе

$$d \ln p_s = -\frac{\Delta H_{\phi.m.}}{R} dT^{-1} \quad (47)$$

Осы теңдеуді температуралардың онша кең емес аралықтарында  $T_1$  деп  $T_2$  –ге дейін интегралдап,  $\Delta H_{\phi-m} \approx const$  деп есептесек, онда мынадай теңдеу алынады:

$$\ln \frac{P_{S2}}{P_{S1}} = \frac{\Delta H_{\phi.m.}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (48)$$

(47) теңдеуден анықталмаған интеграл жазатын болсақ, мынадай теңдеу аламыз:

$$\ln P_s = C - \frac{\Delta H_{\phi.m.}}{RT} \quad (49)$$

Мұндағы  $C$ -интегралдау константасы. (49) теңдеуден қысымның логарифмі кері температураға сызықтық функция екені көрініп тұр. Осы түзу сызықтың қисаю бұрышының тангенсі  $\Delta H_{\phi.m.}/R$  – ге тең, яғни бұл тангенс булану жылуына тең.

Кризистік температурадан онша қашық емес температуралар аймақтарында, сондай-ақ конденсирленген фазалардың арасындағы тепе-теңдік қисықтар үшін (49) теңдеу дұрыс орындалмайды. Соңғы жағдайда жуықпен есептеулер үшін  $\frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta H_{\phi.m.}}{T \Delta V}$  деп алуға болады, яғни туындыны  $p$  мен  $T$  – ның соңғы өзгерулерінің қатынасына ауыстыруға болады.

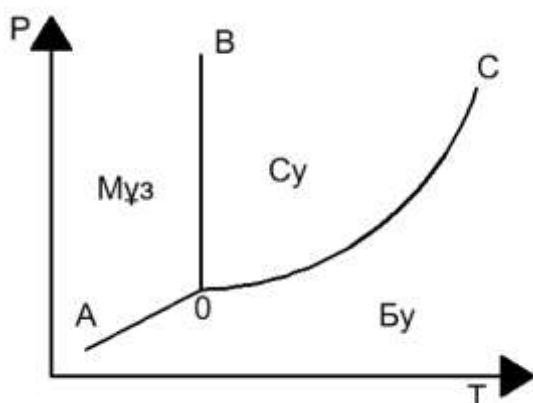
Енді су үшін балқу нүктесіндегі ОВ қисығының және қалыпты қайнау нүктесіндегі ОС қисығының қисаюларын бағалайық. Бастапқы мәліметтер мынадай: балқу нүктесінде  $\Delta H_{\phi.m.} = 6100 \text{ Дж/моль}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ,  $V_c - V_{\kappa} = 1,68 \text{ см}^3/\text{моль}$  (су мұздан тығыздау келеді, сондықтан  $\Delta V$  нің мәні теріс болып тұр). Ендеше:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{6100}{1,68 \cdot 10^{-6} \cdot 273} = -13,1 \cdot 10^6 \text{ ПаК}^{-1}$$

Қалыпты қайнау нүктесі үшін:  $T = 273 \text{ К}$ ;  $\Delta H = 40600 \text{ Дж/моль}$ ;  $V_{\text{бу}} - V_c = 27682 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Бұдан:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{40600}{27682 \cdot 10^{-6} \cdot 373} = 3,92 \cdot 10^3 \text{ ПаК}^{-1}$$

Екі жағдайдағы  $dP/dT$  шамасын сипаттаудан екі нәрсені аңғаруға болады. Біріншіден, балқудың тепе-теңдік қисығының қисаюы қайнау қисығының қисаюынан 35000 есе артық. Екіншіден, ол қисықтардың қисаюлары таңбасы бойынша бір-біріне қарама-қарсы болады. Бірінші қорытындыдан фазалық көшу неғұрылым көлемнің көбірек өзгеруімен болатын болса, соғұрылым қысым өзгеруі бойынша көшу температурасы күрт өзгередінін байқауға болады. Екінші қорытынды балқу қисығы ОВ қысымды арттырғанда неге солға (төменгі температуралар жағына)



**3.3 – сурет. Бір компонентті жүйенің – судың күй диаграммасы**

ауытқитынын түсіндіреді (3.3 -сурет).

Қысым артқанда мұз төменгі температурада балқиды. Бұл судың ерекшелігін көрсетеді. Әдетте қатты денелер балқығанда көлем ұлғаяды, сол себепті оларда балқу қисығы оң туындысы болатын қалыпты сипатта болады.

Суды мысалға алып, біркомпонентті жүйелердегі

фазалық тепе-теңдіктерге шолу жасағанда қатты дененің әртүрлі кристалдық модификациялануының пайда болу мүмкіндігі қарастырылған жоқ. Ондай құбылыс көп таралған. Мысалы, көміртек үшін графит пен алмаз және ромбылық және моноклиндік күкірттің болуы т.с.с көптеген мысалдар келтіруге болады. Мұндай жағдайларда әрбір модификацияның өз болмыстық аймағы болады. Бұл модификация-лардың осындай аймақтары басқа модификациялардан бөлек болады, сонымен бірге будан немесе судан бөлінген болып табылады. Сол себепті тепе-теңдікте үш фаза болатын бірнеше үштік нүктелер болуы мүмкін. Біркомпоненттік жүйеде төрттік нүктенің пайда болуы фазалар ережесі бойынша мүмкін емес.

Су үшін де әртүрлі кристалдық модификациялар болады. Мысалы,  $T=251\text{K}$  және  $p=207\text{ МПа}$  мұздың жана модификациясы пайда болады. Қысымды әрі арттырғанда мұздың бір модификациясы басқа модификацияларға ауысуы болады. Мұздың жеті кристалдық модификациясы болатыны бізге белгілі.

## 8.2. Екікомпонентті жүйелер

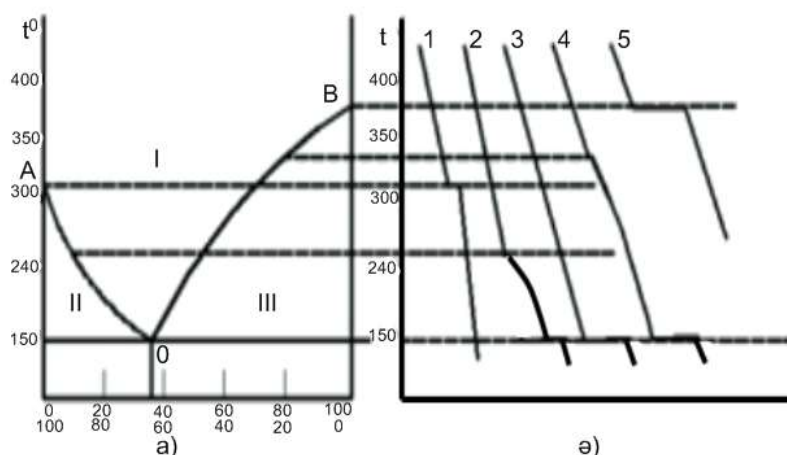
Көпкомпоненттік жүйелердің қасиеттерінің (бу қысымы, балқу температурасы, ішкі құрылысы мен құрылымы, қаттылығы, электрлік өткізгіштігі және т.б.) және олардың құрамға байланысты бар болу жағдайының тәуелділігі туралы ілім «**физика – химиялық талдау**» деп аталады. Бұл ілімнің негізін қалаған және оны одан әрі қарай дамытқан Н. С. Курнаков және оның мектебі. Физика-химиялық талдауда құрам мен қасиет диаграммалары түрінде берілетін графиктер, яғни геометриялық әдістер кен пайдаланылады.

Көпкомпонентті жүйелердегі қатты және сұйық фазалардың арасындағы тепе-теңдіктерді зерделеудің халық шаруашылығының металлургия, галургия, металтану, материалтану сияқты т.б салаларында маңызы өте зор.

Екі компоненттік жүйелерде күйлердің қосымша параметрлерін-компоненттердің концентрацияларын ескеру қажет. Компонентті жүйелердің қарапайымдары – екікомпоненттік жүйелер – үш тәуелсіз параметрлермен – температура, қысым және жеке компоненттердің бірінің концентрациясымен сипатталады. Көп жағдайда кристалдану немесе балқу сияқты құбылыстар қысымда жүзеге асады. Ендеше тәуелсіз параметрлердің саны бірге азайып екіге тең болады.  $P = \text{const}$  болғандықтан еркіндік дәрежесін бірге кемітеді, сол себепті мұндай жағдайларда фазалар ережесі мынадай болып жазылады:  $f = K - \Phi + 1$ .

Екі компоненттік жүйе күйіне тән диаграммаларды қарастырайық;

а) *Компоненттер сұйық күйінде бір-бірінде шексіз ериді, ал қатты күйінде қатты ерітінді де, химиялық қосылыстар да түзбейді.*



### 3.4 - сурет. Кадмий-висмут екікомпоненті жүйе күйінің диаграммасы (а) және оны құру (б).

Мысал ретінде кадмий-висмут Cd-Bi жүйе күйінің диаграммасын қарастырайық. АО және ОВ қисықтарының үстінде жатқан 1-аймақ кадмий мен висмуттың сұйық ерітіндісіне сәйкес келеді. ОА, ОВ қисықтары **ликвидус қисықтары** деп аталады. Бұл аймақта жүйе бірфазалық және оның еркіндік дәрежесі екіге тең:  $f=2-1+1=2$ . Белгілі бір шектер аралығында жаңа фаза түзілмейтіндей етіп температураны да, концентрацияны да өзгертуге болады.

ОА қисығы – температуралар қисықтарының висмуттың кристалдануының бастамасы, ал ОВ қисығы – кадмидің кристалдануының бастамасының температуралық қисығы. Бұл қисықтар бірфазалық жүйеге сәйкес келетін 1-аймақты екіфазалық аймақтардан (II және III) бөледі. II-аймақ гетерогендік жүйеге сәйкес келеді, яғни кристалдық висмут пен балқыма қосылыстарында және бұлар екіфазалық жүйеге сәйкес келеді. III-аймақ кристалдық кадмий мен балқымаға сәйкес келеді. ОА және ОВ қисықтарындағы әрбір нүкте температурада және висмут кристалы немесе кадмий кристалы мен балқыма құрамының арасындағы байланысты өрнектейді. Балқымада неғұрылым висмут аз болса, соғұрылым оның кристалдану температурасы төмен болады. Сол сияқты кадмийдің де кристалдану температурасы балқымадағы оның концентрациясы аз болған сайын төмен болады. II және III аймақтардағы нүктелерде жүйенің еркіндік дәрежесі бірге тең болады: (екі компонент және екі фаза болғандықтан)  $f=2-2+1=1$ .

ОА және ОВ қисықтарының қиылысуындағы О нүктесінде висмуттың да, кадмийдің де кристалдануы болады. Бұл нүктені **эвтектикалық нүкте** деп атайды. О нүктесі сұйық балқыма, қатты висмут және қатты кадмий (2 компонент, 3 фаза) арасындағы тепе-теңдікке сәйкес келеді. Бұл нүктеде жүйе инвариантты, яғни еркіндік дәрежесі 0-ге тең:  $f=2-3+1=0$ .

Ол дегеніміз параметрлердің біреуін өзгертсек, онда басқа параметрлерді өзгерту арқылы жүйені үш фазаның арасындағы тепе-теңдік күйіне алып келу мүмкін еместігін көрсетеді.

Егер О нүктесінен температураны тіпті азырақ төмендетсе, онда сұйық фаза болмайды да, тек висмут пен кадмий

кристалдарының қоспасы қалады. Эвтектикалық нүктеде кристалдану ерекше жағдайда жүреді. Балқыманың ең аз деген порциясында жүйенің екі компоненті де кристалданады. Ол өте ұсақ кристалшалардың араласқан қоспасын түзуге әкеп соғады. Жоғарыдисперстік кристалшалардың осындай қоспасын *эвтектикалық қоспа* немесе жай ғана *эвтектика* деп атайды.

Эвтектика жоғары дисперстікті болғандықтан жүйенің екі компонентінің ірі кристалшаларының жәй механикалық қоспасына қарағанда басқаша физикалық қасиеттер көрсетеді.

Висмут пен кадмийдің кристалдануы эвтектикалық кристалдану температурасына жеткенше температура төмендеген сайын біртіндеп жүреді, сондықтан салыстырмалы түрде ірі бөлшектер түзіледі. Оларды микроскоп өрісінде байқауға болады. Егер кристалдану АО қисығы бойынша жүрсе, онда микроскоп өрісінде эвтектикалық тұтас өрісінде висмут кристалдарын көруге болады. Висмуттың кристалдары зерттелетін балқымада висмуттың мөлшері көп болған сайын көбірек болады. Егер кристалдану ОВ қисығына сәйкес келетін құрамдардың аймақтарында болса, онда микроскоп өрісінде эвтектикалық тұтас өрісінде кадмийдің кристалдарын көруге болады. Онда да кадмий кристалдары бастапқы балқымадағы кадмий мөлшері көп болған сайын көбірек болады. Бұл микроскоптың зерттеу негізінде балқыма құрамын белгілі бір дәлдікпен анықтауға мүмкіндік береді.

3.4а-суретте келтірілген күй диаграммасын құру үшін висмут пен кадмий мөлшері бірітіндеп өзгертін, балқымалар дайындайды. Ондай балқымаларды (қорытпаларды) балқытады да, температураны уақыттың функциясы ретінде жазып отырып, жаймен суытады.

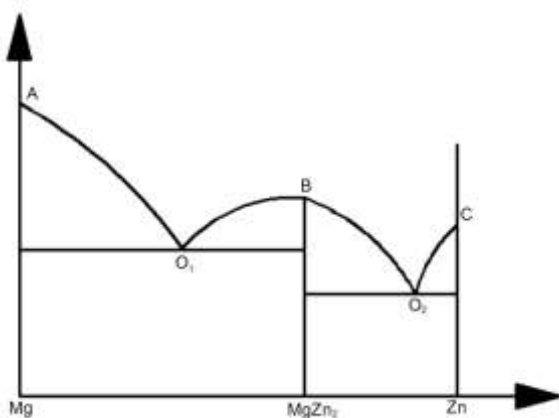
Осы өлшемдердің мәліметтері температура-уақыт координаттарында суыту қисықтары болады (3.4б-сурет). 1-қисық таза висмуттың кристаллизациясын көрсетеді. Бастапқы балқытылған висмуттың температурасы тұрақты жылдамдықпен төмендейді (бірінші учаскесі).  $271^{\circ}\text{C}$  – де висмуттың кристалдануы басталады. Бұл кезде температура біраз уақыт тұрақты болып сақталады (қисықтың екінші учаскесі). Бұл барлық балқыма қатайғанша болады. Одан соң қатты висмуттың сууы болады (үшінші учаске). 3.4а-суретте таза висмуттың кристалдану нүктесін белгілейміз А. Осындай мәліметті таза кадмий үшін де аламыз (5-қисық, кристалдану температурасы  $321^{\circ}\text{C}$ ). Таза кадмийдің

кристалдану нүктесін 3.4а-суретке В деп белгілейміз. 90% висмутты газ сұйық балқыма үшін (2-қисық) суу қисығының жүрісі (бірінші учаске) таза висмуттың суу қисығының жүрісіне ұқсас. Белгілі бір температурада висмуттың кристаллизациясы басталады. Бұл кезде сұйық балқыма кадмиймен қанығады да, висмуттың кристалдану температурасы төмендейді. Кристалданған сайын ол үздіксіз төмендей береді (екінші учаске). Кристалдану үдерісі энтальпияның азаюы (жылудың шығуы) арқылы жүретіндіктен сұйық балқыма суыған сайын суу жылдамдығы азая береді. Сондықтан суу қисығындағы кристалданудың басталу нүктесінде сыну болады. Ол сыну нүктесі температура-құрам диаграммасының өрісінде проэкцияланады (3.4а-сурет). Висмуттың кристалдануын сұйық фаза жоғалғанға дейін байқайды, оның жоғалуы эвтектикалық нүтеде болады. Эвтектиканың кристалдануы тұрақты температурада болады. Эвтектиканың кристалдануының басталуы қисықта сынудың болуымен және оның горизонтальды учаскеге айналуымен сипатталады (үшінші учаске).

Эвтектиканың кристалдануы біткенен кейін қисықтың жүрісі бірінші учаскеге ұқсас болады (төртінші учаске). Басқа құрамдардағы балқымалардың қисықтарының жүрісі (эвтектикалардан басқалары) 2-қисықтың жүрісіне ұқсас болады, тек висмуттың мөлшері аз болған сайын олардың кристалдануларының басталу температурасы төмен бола береді. Эвтектикаға дейін кадмий кристалданатын балқымалары (4-қисық) кадмийдің мөлшері аз болған сайын кристалданудың басталу температурасы төмендей береді. Кез келген құрамдағы балқымалар ең соңында эвтектиканың кристалдануы бірдей құрамда және бірдей температурада жүреді. Эвтектикаға сәйкес келетін осы құрам мен температураны, сондай-ақ кристалдаудың басталу температурасын әрбір зерттелетін құрамдар үшін өріске белгілеп, белгіленген нүктелерді қосу арқыла күйдің диаграммасын алады (3.4а-сурет).

ә) Сұйық күйінде шексіз еркі компоненттер қатты күйде химиялық қосылыстар түзеді.

Мысал ретінде магний-мырыш жүйесін қарастырайық. Онда компоненттер балқу

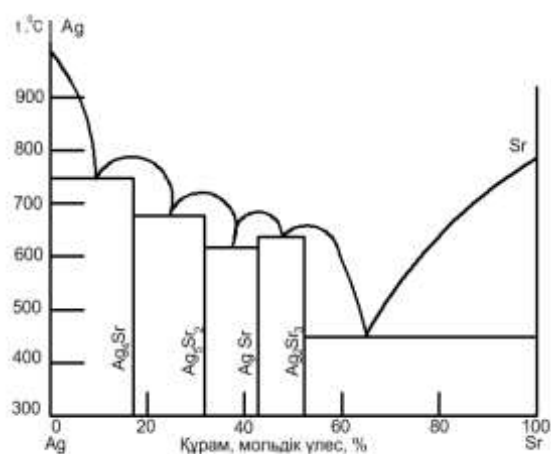


3.5 -сурет. Магний-мырыш екі-компонентті жүйе күйінің диаграммасы

температурасында тұрақты мықты химиялық қосылыс  $MgZn_2$  түзеді. Ондай қосылыстарды **конгруэнтті балқитын заттар** деп атайды. Ондай жүйе күйінің диаграммасын (3.5-сурет) 3.4-суретте көрсетілген диаграммаға ұқсас құрамның жалпы координаттары болатын етіп, екі жеке диаграмма ретінде көрсетуге болады.  $MgZn_2$  химиялық қосылысы өзін белгілі бір балқу температурада болатын жеке зат сияқты көрсетеді. Диаграмманың сол жағын магний және химиялық қосылыс  $MgZn_2$  түзеді. Диаграмманың оң жағын мырыш пен химиялық қосылыс  $MgZn_2$  түзеді. АО ликвидус қисығы бойынша магнийдің кристалдануы, ал ОВ қисығы бойынша  $MgZn_2$  кристалдануы болады.

О<sub>1</sub> нүктесінде эвтек-тика  $Mg + MgZn_2$  кристалданады. ВО<sub>2</sub> қисығы бойынша  $MgZn_2$  кристалданады, ал О<sub>2</sub>С қисығы бойынша Zn кристалданады. О<sub>2</sub> нүктесінде  $MgZn_2 + Zn$  эвтектикасын кристалдауы болады.

Егер екі компонент бірнеше конгруэнтті бал-қитын химиялық



**3.6-сурет. Күміс-стронций екікомпоненттік жүйе күйінің диаграммасы**

қосы-лыстар түзсе, онда диаграмма күрделірек болады (3.6 -сурет). Оны құрамдардың жалпы осі бар жеке диаграммалар ретінде қарастыруға болады. Диаграммадағы түзілетін максимумдар саны компоненттер түзетін химиялық қосылыстардың саны мен құрамын көрсетуге мүмкіндік береді.

*б) Сұйық күйде шексіз ерігіштігі болатын, қатты ерітінділер түзетін екікомпоненттік жүйелер*

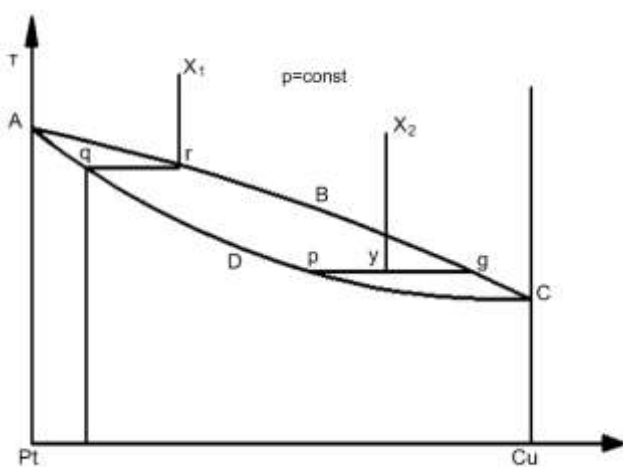
Мұндай жүйелерде компоненттер кристалданғанда **орынбасудың** және **енудің қатты ерітінділерін** түзеді. Енудің қатты ерітінділерін әдетте диаметрлері кіші элементтер (сутек, бериллий, бор, көміртек, азот) түзеді, олар метал-еріткіш кристалдарының түйіндерінің арасына ене алады. Олардың енуінің нәтижесінде кристалл деформацияланып, олардың физика-механикалық қасиеттері өзгереді. Мысалы, темір кристалдарына сутек, бериллий, бор, көміртек, азот сияқты элементтердің енуінің арқасында

олардың қаттылығы күрт артады екен. Бұндай қасиет қазіргі машина жасау технологиясында кеңінен пайдаланылады екен.

Орынбасудың қатты ерітінділерінде бір заттың атомдары, молекулалары немесе иондары кристалдық тордың түйіндеріндегі басқа заттың атомдарының молекулаларының немесе иондарының орнын басады. Мұндай қатты ерітінділерді құрылымдық элементтерінің геометриялық орналасуға ұқсас және кристалдық ұяшық өлшемі бірдей кристалдардың компоненттері түзіледі.

Қатты ерітінділерді кейде **аралас кристалдар** деп те атайды. Оларда ваканттық орынның алмасуы реттелмеген түрде де болуы мүмкін. Мысалы, алтын-мыс аралас кристалында бір кристаллографиялық жазықтықтар тегіс алтын атомдарымен алмасқан болса, басқалары тек мыс атомдарымен алмасқан болады.

Аралас кристалдарды балқытқанда сұйық фазаға балқу температурасы төменірек компоненттер басым көшеді. Бірдей құрамдағы қатты ерітінді басқа құрамдағы сұйық ерітінділермен тепе-теңдікте болады. Ондай жүйенің диаграммасы 12-суретте көрсетілген.



3.7 -сурет. Платина-мыс екі компонентті жүйе күйінің диаграммасы

1+1=2. А нүктесі платинаның ( $1773^{\circ}\text{C}$ ) балқу (және кристалдану) температурасы; С-нүктесі мыстың ( $1083^{\circ}\text{C}$ ) балқу (және кристалдану) температурасы. ABC қисығы кристалдану температурасының балқыма (сұйық ерітінді) құрамына тәуелділігін сипаттайды, ADC қисығы балқу температурасының қатты ерітінді құрамына тәуелділігін сипаттайды.

Егер балқыманы суытса (бастапқы күй  $x_1$  нүктесі) онда г нүктесінде қатты ерітінді кристалдана бастайды, оның құрамы ADC

ABC қисығы ликвидус қисығы, одан жоғары платина-мыс балқыма-сының аймағы орналасқан. ADC-қисығы солидус қисығы, одан төмен платина-мыс қатты ерітіндісінің аймағы орналасқан. Бұл аймақ-тарда жүйелер бірфазалық болады, ендеше еркіндік дәрежесі екіге тең болады ( $p=const$  екенін ескерген-де):  $f=2-1+1=2$ .

солидус қисығында жатқан сол температурадағыға – нүктесінің құрамына сәйкес келеді. Балқу және кристалдану температуралары тек жеке заттар үшін бірдей болады. Қарастырылған жағдайда тек таза металдарда ғана бірдей болады. Бірдей құрамдағы қатты ерітіндінің балқу температурасымен сұйық ерітіндінің кристалдану температурасы әртүрлі болады. Бірдей құрамдағы қатты ерітінді (мысалы  $q$  нүктесі) басқа құрамдағы сұйық ерітіндімен (балқымамен) тепе-теңдікте болады ( $r$  нүктесі).

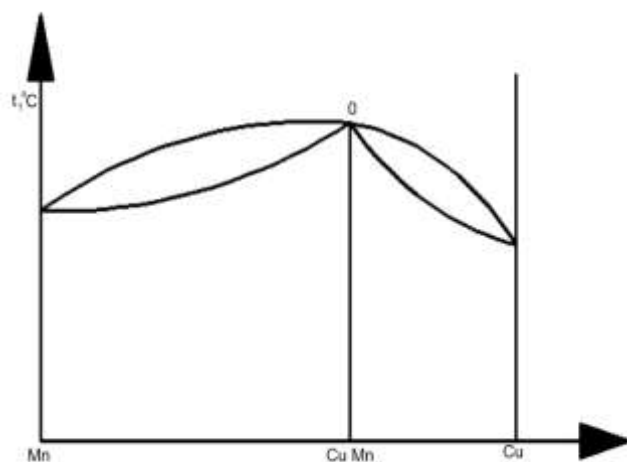
Температураны арттырғанда кристалдық тордағы атомдардың, молекулалардың және иондардың тербелу қарқындылығы артады. Олардың кристалдық энергиясы кристалдардағы байланыстырды үзуге жеткен кезде кристал балқиды. Атомдар, молекулалар және иондар арасындағы байланыстар мықтырақ болған сайын кристалды бұзуға қажет кинетикалық энергия да көбірек болу керек, ендеше балқу температурасы да жоғары болады. Қиын балқитын металдың атомдар арасындағы байланыстар мықтырақ болады. Қарастырылып отырған Pt-Cu жүйесінде балқыма кристалданғанда платинамен қаныққан қатты ерітінді түзіледі. Керісінше балқыма мыспен қаныққан болады және әрі қарай суытқанда кристалдану нүктесі ABC қисығы бойынша оңға қарай ығысады. Оған сәйкес  $q$  нүктесі де сол бағытпен ADC солидус қисығы бойынша ығысады.

ABC мен ADC қисықтары арасындағы аймақ екі фазаның болуына сәйкес келеді. Мысалы, екі диаграммада  $x_2$  нүктесімен белгіленген балқыманы  $t_1$  ( $y$  нүктесі) температурасына дейін суытса, онда ол « $p$ » құрамды қатты ерітінді мен « $y$ » құрамды балқымаға ыдырайды. Берілген температурадағы тепе-теңдікте болатын қатты және сұйық фазалардың молярлық мөлшерлерінің арасындағы қатынасты «күйенте ережесі» деп аталатын ережемен анықтауға болады:

$$— — (50)$$

Мұндағы  $m_k$ -қатты фазаның мөлшері,  $m_c$ -сұйық фазаның мөлшері,  $u_g$  және  $p_g$ -  $p_g$  түзуріндегі кесінділер. Бұл ережені кез келген диаграммадағы екіфазалық жүйеге сәйкес келетін өріске пайдалануға болады.

Аздап күрделілеу диаграмма 3.8-суретте көрсетілген.



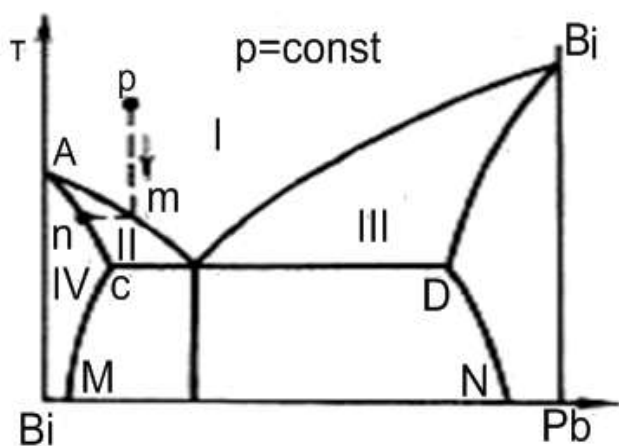
**3.8-сурет. Марганец-мыс  
екікомпоненттік  
жүйе күйінің диаграммасы**

Марганец пен мыс бір-біріне қатты күйде де, сұйық күйде де шексіз ериді. О нүктесінде ликвидус қисығы мен солидус қисығы қиылысады, бір-біріне сәйкес келеді. Марганец-мыс типті жүйелердің түзілуі компоненттердің ассоциацияланып, молекулалардың дипольдік әрекеттесуінен қосылыстар түзілуінен болуы мүмкін. Осындай максимумы бар

диаграммалардың түзілуі компоненттердің молекулаларының немесе атомдарының арасында қосылыстардың түзілуінен болады.

3.7-суретте көрсетілген жүйеден бұның айырмашылығы сол, онда екі компонентті фракциялық кристалдан-дыру арқылы бөлуге болатын болса, марганец-мыс жүйесінде компоненттер тек  $\text{Cu}_2\text{Mn}$  және мыс, немесе  $\text{Cu}_2\text{Mn}$  және марганец болып қана бөлінеді екен.

Жоғарыда қарастырылғаннан да күрделірек диаграмманың түрі 3.9-суретте көрсетілген. Ол - висмут-қорғасын екікомпоненттік



**3.9-сурет. Висмут-қорғасын екікомпоненттік  
жүйе күйінің диаграммасы**

жүйе күйінің диаграммасы.

Диаграмманың жоғарғы бөлігі (солидус қисығына дейін) 3.4 және 3.7-суреттегі диаграммалардың комбинациясы. I-аймақ қорғасын мен висмуттың сұйық ерітіндісіне (балқыма) сәйкес келеді, II-аймақ қорғасынның висмуттегі қатты ерітіндісі мен сұйық ерітіндісінің

гетерогендік қоспасы; III-аймақ сұйық балқыма мен қорғасындағы висмуттың қатты ерітіндісінің гетерогендік қоспасы; IV және V-

аймақтар жүйенің бірфазалық күйлеріне сәйкес келетін өрістер, алғашқысы висмуттегі қорғасынның қатты ерітіндісі, кейінгісі қорғасындағы висмуттың қатты ерітіндісі. ОВ және АО қисықтары ликвидус қисықтары, CD қисығы – солидус қисығы. А және В – висмут пен қорғасынның балқу (кристалдану) нүктесі. О-нүктесі – эвтектикалық нүкте. 3.4а-суреттегі диаграммалардың айырмашылығы, бұл жерде таза металдар емес, қатты ерітінділер кристалданады. Олардың құрамдары АС және ВD қисықтарымен анықталады. Мысалы, егер  $p$  нүктесімен белгіленген сұйық балқыманың температурасын төмендететін болсақ, онда кристалдану  $m$  нүктесінде басталады. Ол кезде түзілетін қатты ерітіндінің құрамы  $n$  нүктесімен анықталады. О нүктесінде эвтектика түзіледі. Ол қатты ерітінділердің кристалдарының қосылысынан тұрады, олардың құрылысы С және D нүктелерімен анықталады. Температураны солидус қисығынан төмендеткенде металдардың бір-бірінде еруі азаяды, оны CM және DN қисықтарынан байқауға болады.

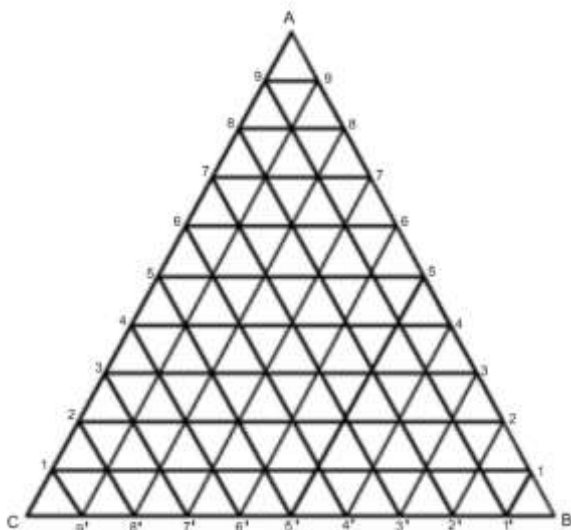
Компоненттер арасындағы сипаты (химиялық қосылыстардың түзілуі, қатты ерітінділердің түзілуі, жеке заттардың қосылысы) олардың қасиеттеріне және қасиеттердің құрамға байланысты өзгеруіне едәуір әсер етеді.

### 8.3. Үшкомпоненттік жүйелер

Үшкомпонентті жүйелердің диаграммасын құру үшін де, екі компоненттік жүйелердегі сияқты қосымша жағдай:  $p = \text{const}$  қабылданады. Айнымалы параметрлер температура мен компоненттердің екі концентрациясы болады. Сонымен,  $p = \text{const}$  болғанның өзінде үш тәуелсіз параметр қалады. Сондықтан ондай

жүйелердің күй диаграммаларын жазықтықта емес, кеңістікте көрсетуге тура келеді.

Үшкомпонентті жүйелердің құрамын көрсету үшін Дж. Гиббс теңқабырғалы үшбұрышты ұсынды, онда үшбұрыштың әр қабырғасына параллель сызықтардан құралған координаттық тор болады (3.10-сурет). А шыңы А компонентінің 100%-дық

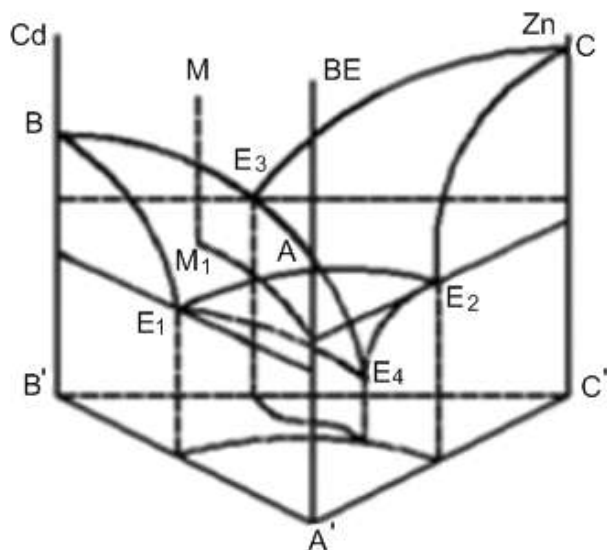


3.10-сурет. Гиббстің үшбұрышты диаграммасы

мөлшеріне сәйкес келеді, 9-9 сызығы А компонентінің 90%-мөлшеріне, 8-8 сызығы 80% мөлшеріне және тағы т.с.с. болып кете береді.

Осыған ұқсас В шыңы В компонентінің 100% мөлшеріне; 1-1' сызығы В компонентінің 90% мөлшерін; 2-2' сызығы В компонентінің 80% мөлшері және т.с.с. болады. С компоненті үшін 100% мөлшері С шыңында болса, 1-9' сызығы 90% мөлшері, ал 2-8' сызығы 80% мөлшеріне сәйкес келеді. Мысалы,  $p$  нүктесінде 5-5', 2'-8 және 3-3 сызықтарының қиылысында тұр. Ендеше жүйе В компонентінің 50%-ынан, С компонентінің 20%-ынан және А компонентінің 30%-ынан тұрады. Жүйенің әрбір құрамы үшбұрыштың тек бір нүктесі арқылы анықталады.

Үшкомпонентті жүйенің диаграммасын үшжақты тікбұрышты призманың көмегімен тұрғызады. Призманың негізі Гиббстің теңқабырғалы үшбұрышы болады. Берілген құрамды көрсететін нүктеге жүргізілген перпендикулярдың ұзындығы оның қасиетіне, мысалы, оның балқу температурасына сәйкес келеді. Zn-Cd-Bi (3.11-сурет) үшкомпоненттік жүйе күйінің қарапайым диаграммасын қарастырайық.



3.11-сурет. Мырыш-кадмий-висмут үшкомпоненттік жүйе күйінің диаграммасы

Бұл жүйенің үш компоненті сұйық күйде өзара шексіз араласады, ал қатты күйде қатты ерітінді де, химиялық қосылыстарды да түзбейді. Көрсетілген металдардан тұратын балқыманы суытқанда мырыштың, кадмийдің және висмуттың жеке кристалдары түзіледі. Диаграммадағы А, В және С нүктелері – висмуттың (271°C), кадмийдің (321°C) және мырыштың (419,4°C) кристалдану (балқу) температура-

ларлары. Әрбір вертикальды қатарға екіжүйелік жүйе күйінің диаграммасы:  $A'AE_1BB'$  қабырғасы- Bi-Cd жүйесінің,  $A'AE_2CC'$  қабырғасы Bi- Zn жүйесінің, ал  $B'BE_3CC'$  Cd- Zn жүйесінің күй

диаграммалары.  $E_1, E_2, E_3$  нүктелері сәйкесті екі жүйелік жүйелердің эвтектикаларына сәйкес келеді.

$AE_1E_4E_2, BE_2E_4E_3$  және  $CE_2E_4E_3$  беттері әртүрлі құрамдағы балқымалардан висмут, кадмий және мырыштың кристалдану беттері;  $E_1E_4$ -сызығы-  $Cd+Bi$  эвтектикалық кристалдану сызығы;  $E_3E_4$ -сызығы-  $Zn+Cd$  эвтектикалық кристалдану сызығы.  $E_4$ -нүктесі үшін эвтектикалық ( $Zn+Cd+Bi$ ) кристалдануына сәйкес келеді.

$E_1, E_2, E_4$  нүктелерінің проекциялары және  $E_1E_4, E_2E_4, E_3E_4$  сызықтары призманың (үшбұраштық аудыны) негізінде сәйкесті эвтектикалардың құрамдарын анықтауға мүмкіндік береді.

Бір мысал қарастырайық. М құрамды сұйық фаза  $M_1$  нүктесіне дейін суытылсын.  $M_1$  нүктесінде кадмийдің кристалдануы басталады. Әрі қарай суытқанда кристалдану температурасы  $M_2$  нүктесіне дейін кемиді;  $M_1M_2$  сызығы кадмийдің кристалдануына сәйкес келеді.  $M_2$  нүктесінде қос эвтектика ( $Cd+Bi$ ) кристалданады. Тағы одан әрі қарай суытқанда эвтектиканың кристалдануы  $E_4$  нүктесіне дейін жүреді.  $E_4$  нүктесінде үштік эвтектика ( $Zn+Cd+Bi$ ) кристалданады.

### **Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Химиялық потенциал дегеніміз не? Оның формуласын қалай қорытып шығаруға болады?
2. Идеалдық газдың химиялық потенциалының формуласын жазыңыз.
3. Химиялық тепе – теңдік деп нені айтады ?
4. Ле – Шателье ережесі нені анықтайды ? Мысал келтіріп түсіндіріңіз.
5. Реакцияның изобарасы мен изохорасының теңдеулері қалай жазылады?
6. Гиббстің ережесінің формуласын жазыңыз. Фаза, компонент (құрамдас) және еркіндік дәрежесінің саны деп нелерді айтады?
7. Термиялық талдау дегеніміз не?
8. «Эвтектикалық», «Эвтектикалық нүкте», «Эвтектикалық температура», «Ликвидус сызығы», «Солидус сызығы» түсініктеріне сипаттама беріңіз.
9. Салқындау қисықтары арқылы балқығыштық диаграммасын қалай құруға болады?
10. Төмендегі мәліметтерге сүйеніп 0-динитробензол (А) – п – динитробензол (В) балқу диаграммасын сызыңыз.

|           |   |    |    |    |    |    |     |
|-----------|---|----|----|----|----|----|-----|
| А, масс % | 0 | 20 | 40 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|-----------|---|----|----|----|----|----|-----|

|                   |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| В, масс %         | 100 | 80  | 60  | 30  | 20  | 10  | 0   |
| Кристалдану       |     |     |     |     |     |     |     |
| Температурасы, °С | 174 | 161 | 146 | 112 | 104 | 107 | 117 |

Эвтектикалық нүктенің координаттарын анықтаңыз. 15 п – динитробензолға оның қату температурасын  $112^{\circ}\text{C}$  дейін төмендету үшін неше граммо- динитробензол қосу керек екендігін есептеңіз.  $409^{\circ}\text{C}$  Кп – динитробензолда о- динитробензолдың ерігіштігін анықтаңыз.

11. Төмендегі мәліметтер бойынша Si – Mg системасының балку диаграммасын сызыңыз. Si Балку температурасы –  $1414^{\circ}\text{C}$ , Mg –  $650^{\circ}\text{C}$ , химиялық тұрақты қосылыс  $\text{Mg}_2\text{Si}$  –  $1102^{\circ}\text{C}$ . Бірінші эвтектиканың құрамы 42 мол. % Si балку температурасы  $950^{\circ}\text{C}$ , екінші эвтектика – 96 мол. % Si және балку температурасы  $651^{\circ}\text{C}$ .

• **III – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:**

Химиялық потенциалды, идеал газдың химиялық потенциалын; химиялық тепе – теңдікті және оның ығысуын, Лө – Шателье ережесін; тепе – теңдікке әртүрлі факторлардың әсерін; реакция изохорасы мен изобарасының теңдеулерін; фазалық тепе – теңдікті, Гиббстің фазалар ережесін; термиялық талдауды, физика – химиялық талдауды, сууту қисықтарын, эвтектикалық құрамды, күй диаграммасын **білуге тиістісіз**.

## IV-т а р а у

### ЕРІТІНДІЛЕР

#### 1. Ерітінділердің жалпы сипаттамасы

Ерітінділер деп екі немесе одан да көп құрамдастардан тұратын қатты, сұйық немесе газ тәрізді гомогендік (біртекті) жүйелерді айтады. Көбінесе сұйық ерітінділер, ал оның ішінде еріткіші су болып келетін ерітінділердің іс жүзінде маңызы зор.

Ерітінділер әр түрлі бөлшектердің жүзгіні түрінде және химиялық қосылыстардың аралық жағдайында болады. Олардың жай қоспалардан айырмашылығы ерітіндіні құрайтын молекулалар бүкіл көлемге бірдей таралады, ал химиялық қосылыстардан айырмашылығы - олар еселік қатынастар заңына бағынбайды, құрамы айнымалы болып келеді.

Еру процесі - бір заттың екінші бір затта тек механикалық түрде таралуы емес, еріген зат пен еріткіштің әрскеттесуімен сипатталатын күрделі процесс. Кей жағдайларда еру процесі жылу шығара жүреді. Ол еріткіш пен еріген заттың әрекеттесуін көрсетеді. Осы әрекеттесудің нәтижесінде түзілген зат, жалпы алғанда, *сольваттар*, егер еріткіш су болса, *гидраттар* деп аталады. Кей жағдайда оларды ерітінділерден бөліп алуға болады. Олай болса, ерітінді-екі немесе одан да көп заттардың тек біртекті қоспасы емес, олардың әрекеттесу өнімдері.

Еріткіш пен еріген заттардың арасында химиялық әрекеттесу болатынын алғаш Д. И. Менделеев көрсеткен болатын. Еріген кезде жылудың бөлінуін Д. И. Менделеев еріген зат пен су арасындағы әрекеттесу екенін түсіндіріп, әрекеттесу нәтижесінде тұрақсыз экзотермиялық химиялық қосылыс түзілетінін және оның кейбір бөлігі диссоциацияланған күйде болатынын айтты. Сондықтан бұл теория Д.И. Менделеев жасаған ерітінділердің гидраттық немесе химиялық теориясы деп аталады.

XIX ғасырдың жетпісінші жылдары В. Ф. Алексеев химиялық әрекеттесуге үлкен мән бере отырып, оның еру процесінде болуы міндетті емес дегенді айтты. Мысалы, көмірсутектердің қосылысы идеал газдардың қоспасындай қасиет көрсететін физикалық зандарға бағынады.

Сұйық ерітінділерді зерттей отырып, көптеген ғалымдар (Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд) еру процесін физикалық процесс деп қарастырды. Олар сұйытылған ерітінділердің сандық теориясын

жасады. Вант-Гофф идеал газ күйінің теңдеуін сұйық ерітінділерге қолдануға болатынын дәлелдеді. Аррениус электролит ерітінділерінің алғашқы сандық теориясын жасады. Осыған орай көп жылдар бойы Д.И. Менделеевтің гидраттық теориясы жалпыға бірдей қабылданылмады.

Алайда кейінгі зерттеулер Вант-Гофф, Аррениус теорияларының тек өте сұйылтылған ерітінділерде ғана дұрыс болатыны, ал қою ерітінділерде құрамдастардың химиялық әсерлерін ескеру керек екенін көрсетті. Міне Д. И. Менделеев көзқарасының дұрыс екені тәжірибелер арқылы осылай дәлелденді.

Н.К. Курнаков ерітіндіде айнымалы құрамды көрсететін қосылыстардың болатынын айтып, Д. И. Менделеевтің идеясын одан әрі дамытты.

Соңғы кездегі зерттеулер екі көзқарастың да еру кезінде болатынын дәлелдеді. Сонымен, еру процесінде химиялық та, физикалық та факторлар әсері болады.

Егер зат сұйықтықта ерісе, онда мөлшері көп сұйықтықты еріткіш деп қарастырады. Егер газ немесе қатты заттар сұйықтықта ерісе, олардың мөлшеріне байланыссыз еріткіші сұйықтық болады.

Ерітіндінің ең негізгі сипаттамасы - оның сапалық және сандық құрамы.

Ерітіндінің белгілі бір мөлшелеріндегі еріген заттың мөлшерін *ерітіндігінің қоюлығы (концентрациясы)* деп атайды. Егер еріген заттың мөлшерін ерітінді немесе еріткіштің белгілі бір массасына шағып есептесе, онда *салмақтық қоюлық*, егер көлемге шағып есептесе, *көлемдік қоюлық* деп атайды. Қоюлықты анықтаудың мынадай тәсілдері бар:

1) салмақтық үлес ( $A$ ) - ерітіндінің бірлік массасындағы еріген заттың массасы ( $a_i$ ):  $A = a_i / \sum a_i$ ;

2) салмақтық пайыз  $P_i$  - ерітіндінің 100 бірліктегі еріген заттың массасы:  $P_i = 100A_i$

3) мольдік үлес  $X_i$  - 1 моль ерітіндідегі берілген құрамдастың моль саны  $n_i$  яғни:  $X_i = n_i / \sum n_i$  мұндағы  $\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + ...n_k$  - ерітіндінің барлық құрамдастардың мольдер саны;

4) құрамдастың мольдік пайызы:  $B_i = 100X_i$ ;

5) ерітіндінің нормальдылығы (қалыптылығы):  $N = n_i / V$ ; мұндағы  $N$  - нормальдылық,  $n_i$  - еріген заттың грамм-эквиваленті,  $V$  - ерітіндінің литрмен өлшенген көлемі.

6) ерітіндінің молярлығы:  $M = m_i / V$  ( $m_i$  - еріген заттың мольінің саны);

7) мольдік қатынас ( $r_i$ ) - еріген заттың мольінің санын басқа құрамдас бөліктің (көбінесе еріткіштің) 1 мольіне қатынасы:  $r_i = n_i/n_0$ , мұндағы  $n_i$  және  $n_0$  - еріген зат пен еріткіштің мольдерінің саны;

8) молярлық ( $m$ ) - 1000 г еріткіштің ішіндегі еріген заттың моль саны:  $m = 1000 n_i / n_0 \cdot m_0$  мұндағы  $n_0$  және  $m_0$  - еріткіштің моль саны мен молекулалық массасы;

9) ерітіндінің титрі - 1 см<sup>3</sup> (1 мл) ерітіндідегі еріген заттың граммен алынған концентрациясы (қоюлығы).

Ерітіндінің қоюлығы басқа да шамалармен сипатталады. Алайда біз жоғарыда ең көп тараған тәсілдерін көрсеттік. Шешетін мәселеге байланысты жоғарыда көрсетілген сипаттамалардың ыңғайлысын ғана алу керек. Олардың бірінен екіншісіне ауысуы өте оңай және олар аса сұйылтылған ерітінділерде бір-біріне пропорционал шамалар.

## 2. Сұйылтылған ерітінділер. Рауль заңы

Ерітінділердің ішінде еріткіші сұйықтық болып келген ерітінділердің іс жүзінде маңызы зор. Оның ішінде ең жақсы зерттелгені - сұйылтылған ерітінділер. Енді солардың қасиеттеріне тоқталайық.

Сұйылтылған ерітінділерде еріген заттың молекулалары бір-бірінен еріткіштің көптеген молекулаларымен бөлінген, яғни олар өзара нашар әрекеттеседі. Сұйылтылған ерітінділердің қасиеттеріне әсер ететін факторлар: еріткіш пен еріген заттың табиғаты және ерітіндінің қоюлығы (концентрациясы) негізінде осы екеуі болады. Бұған орай ерітінділердің мынадай қасиеттері бар: 1) ерітінді буының қысымы еріткіш буының қысымынан кем болуы; 2) ерітінділердің таза еріткіштерден төменгі температурада катуы; 3) ерітінділердің еріткіштерден гөрі жоғары температурада қайнауы.

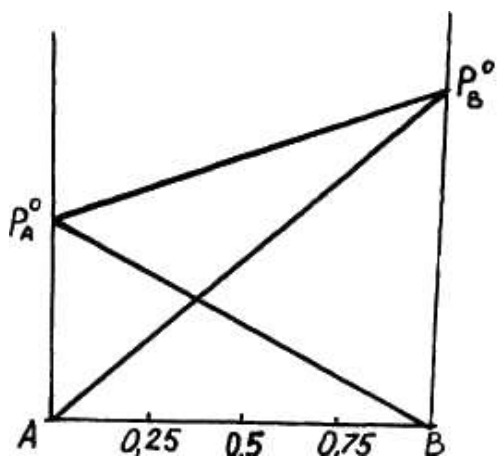
Егер ерітіндінің құрамдастары ұшқыш болса, онда белгілі бір уақытта сұйық пен газға айналған құрамдастар арасында тепе-теңдік орнығады, сөйтіп қаныққан бу түзіледі. Ерітінді бетіндегі қаныққан будың жалпы қысымы ( $P$ ) құрамдастардың үлестік қысымдарының қосындыларына тең, яғни:  $P = \sum P_i$ .

Қарапайым бинарлық ерітіндіні қарастырсақ, ондағы еріткіштің үлестік қысымы ерітінді құрамына мынадай байланыста болады:

$$P_1 = P^0 x_1 = P^0 (1 - x_2) \quad (1)$$

Мұндағы  $P_1$  - еріткіштің үлестік қысымы,  $x_1$  - оның мольдік үлесі  $P_0$  - таза еріткіш буының қысымы;  $x_2$  - еріген заттың мольдік үлесі.  $P$ - $x$  диаграммасындағы (4.1-сурет) екі құрамдастан тұратын (А және В ерітіндісінің жалпы және үлестік қысымдарының өзгерісі көрсетілген. Ерітінді бетінде бұрын жалпы қысымы құрамдастардың үлестік қысымдарының қосындысына тең, яғни аддитивтік шама:

$$P^0 - P' / P_0 = x_2 \quad (2)$$



4.1- сурет. Құрам-мольдік үлес диаграммасы

2-тендеу бу қысымының салыстырмалы түрде азаюын көрсетеді, яғни еріткіштің бу қысымының салыстырмалы түрде азаюын көрсетеді, яғни еріткіштің бу қысымының салыстырмалы кемуі еріген заттың мольдік үлесіне тең болып шығады. Осы жоғарыда көрсетілген екі тендеу (1 және 2) Рауль заңының математикалық өрнегі болып табылады. Қаныққан бу идеал газ сияқты қасиет көрсететін

ерітінділерге 1-тендеу қолданылады. Жоғары температурада қаныққан бу қысымы өте үлкен мәнге ие болады, оның идеал газы қасиеттерінен ауытқуы көбейіп, 1-тендеуге сәйкес келмейді, Мұндай жағдайларда газдардың термодинамикалық қасиеттерін (қысым арқылы емес) ұшқыштық ( $f$ ) арқылы байланыстырып, Рауль заңын былай көрсетуге болады:

$$f = f^0 x_1 = f^0 (1 - x_2) \quad (3)$$

Егер ерітінді Рауль заңына кез келген қоюлық пен температурада 1 -тендеуге бағынса, онда ерітінділер *идеал ерітінділер* деп аталады. Мысалы, бензол мен толуол, гексан мен октан, бензол мен дихлорэтаннан тұратын қоспалар идеал ерітінділерге жатады.

Белгілі бір  $i$  құрамдастың тепе-теңдік жағдайда ерітінді мен бу арасында таралуы ол құрамдас химиялық потенциалы мен өзара тең болуымен сипатталады:

$$\mu_i (ер) = \mu_i (бу)$$

Егер ерітінді Рауль заңына бағынатын идеал ерітінді болса, жаңағы құрамдастың химиялық потенциалы мынаған тең:

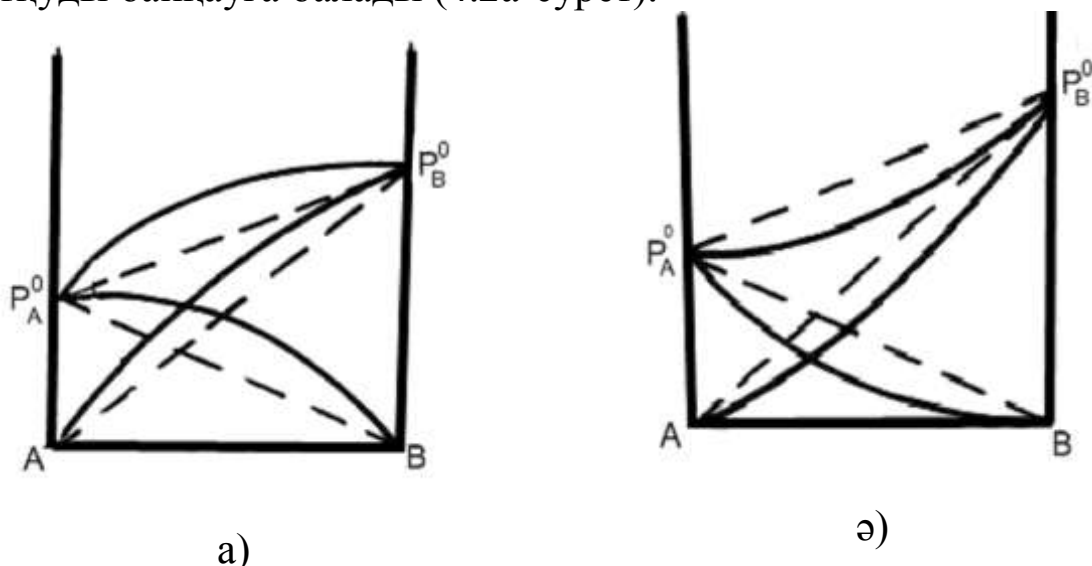
$$\mu_i = \mu_1(T) + RT \ln x_i \quad (4)$$

Мұндағы  $\mu_i(T)$  - белгілі бір температура ( $T$ ) мен қысымдағы ( $P$ ) химиялық немесе изобарлық потенциал.

Кейбір өте сұйылтылған ерітінділер идеал болмаса да Рауль заңына бағынады. Оларды *шектеі сұйылтылған ерітінділер* деп атайды.

Реал ерітінділер Рауль заңына бағынбайды. Ерітінді буының жалпы және оның құрамдастарының үлестік қысымдары идеал ерітіндінің жалпы және үлестік қысымдарынан көп немесе аз болады (4.2-сурет).

4.2 а-суреттегі жағдайда - оң, ал 4.2б-суреттегі жағдайда *теріс ауытқу* болады. Рауль заңынан оң және теріс ауытқуларды әр түрлі ерітінділерден байқауға болады. Мысалы, ацетон-күкіртті көміртек, ацетон-этанол, су-метанол және т.б. оң ауытқу болса, су-азот қышқылы, су-хлорлы сутек, хлороформ-ацетон, хлороформ-бензол т.б. ерітінділерде теріс ауытқуларды байқауға болады. Біртекті молекулаларға қарағанда әртекті молекулалардың ерітіндідегі өзара тартылуы әлсіздеу келеді. Ендеше ондай жағдайда молекулалардың сұйық буға айналуы оңайырақ болғандықтан, Рауль заңынан оң ауытқуды байқауға балады (4.2а-сурет).



4.2-сурет. Реал ерітінді (үздіксіз қисық) мен идеал ерітіндінің (үзік қисық) буларының жалпы және үлестік қысымдары

Әр түрлі молекулалардың өзара әрекеттесуі күштірек болса (химиялық қосылыс, сутектік байланыстар түзілу, сольватация),

онда молекулалардың газ фазасына ауысуы қиындау болғандықтан, Рауль заңынан теріс ауытқуларды байқаймыз (4.2 ә-сурет). Молекулалардың сұйықтан буға ауысының жылулық эффектісі болады. Бірдей молекулалардың буға айналуы - теріс, ал әр түрлі молекулалардың әрекеттесуі кезінде оң жылулық эффектілер пайда болады. Алайда кейбір ерітінділерде оң және теріс ауытқуларды тудыратын факторлар бірдей әсер ететіндіктен, жылулық эффектілер мен ауытқулар таңбасы сәйкес келмеуі де мүмкін.

### 3. Бинарлық жүйелердегі сұйықтық-бу тепе-теңдігінің диаграммасы. Коноваловтың бірінші заңы

Көптеген тәжірибелер сұйық ерітінді құрамы мен оған тепе-теңдікте болатын будың құрамы бірдей болмайтынын көрсетті. Егер ордината өсіне ерітінді буының жалпы қысымын, ал абцисса өсіне будың немесе бумен тепе-теңдікте тұрған сұйық ерітіндінің құрамын мольдік үлес түрінде қойып, күйдің диаграммасын жасасақ, онда тепе-теңдік изотермалары бір-біріне сәйкес келмейді. Диаграммада екі қисық алынады (4.3-сурет): біріншісі - *бу қисығы*, ал екіншісі - *сұйықтық қисығы* деп аталады. Осы екі қисық диаграммамен жазықтық үш алаңға бөлінеді. Жүйенің құрамын көрсететін диаграмма жазықтығында кез келген нүкте *фигуративтік нүкте* деп аталады. Диаграмманың ең жоғары алаңы айнымалы құрамдағы ерітіндіге, яғни тек сұйық фазаға сәйкес келеді. Ең төменгі алаң айнымалы құрамдағы газдардың қоспасына (бу фазасына) сәйкес келеді. Сол сұйық және бу қисықтарының арасындағы алаң екі фазалық (сұйық және бу) жүйеге сәйкес келеді. Осы үшінші алаңдағы кез келген фигуративтік нүкте екі фазаның (ерітінді мен қаныққан бу) тепе-теңдігін анықтайды. Тепе-теңдікте тұрған фазалардың құрамдары осы фигуративтік нүкте арқылы жүргізілген изобара түзуімен сұйық және бу қисықтарының қиылысу нүктелерімен анықталады. Мысалы, К нүктесі арқылы сипатталатын жүйе тепе-теңдікте тұрған екі фазадан тұралы, ал ол фазалардың құрамдары *a* жәнс *в* нүктелерімен анықталады (4.3-сурет): *a* - қаныққан будың құрамын, ал *в* - ерітінді құрамын анықтайды.

Тепе-теңдіктегі сұйық және бу фазаларының мөлшері (массасы) күйенте ережесі бойынша графиктік түрде анықталады:

$$m/(1-m)=(x_2-x_0)/(x_0-x_1) \quad (5)$$

Мұндағы  $m$  - будың массасы (мольдер саны);  $(1 - x)$  - сұйықтықтың массасы (мольдер саны);  $x_0$  -  $B$  -ның ерітіндідегі мольдік үлесі;  $x_1$  және  $x_2$  -  $B$ -ның тепе-теңдіктігі тұрған бу мен сұйықтықтағы мольдік үлесі.

$x_2 - x_0$  және  $x_0 - x_1$  айырмашылықтары фазаларды қосып тұрған  $ав$  қисығының (4.3-сурет)  $K$  фигуративтік нүктелері арқылы бөлінген кесінділеріне ( $ак$  және  $кв$ ) тең. Күйенте ережесін былай айтуға болады: *тепе-теңдіктегі фазалардың массалары фазалардың фигуративтік нүктелерін қосатын түзуді жүйенің фигуративтік нүктесі бөлетін кесінділерге кері пропорционал болады.* Бұл ереже механикадағы *бірінші текті күйенте ережесіне* сәйкес келеді және әр түрлі гетерогендік жүйелер күйінің диаграммасы бойынша фазалардың массасын анықтауға жиі қолданылады.

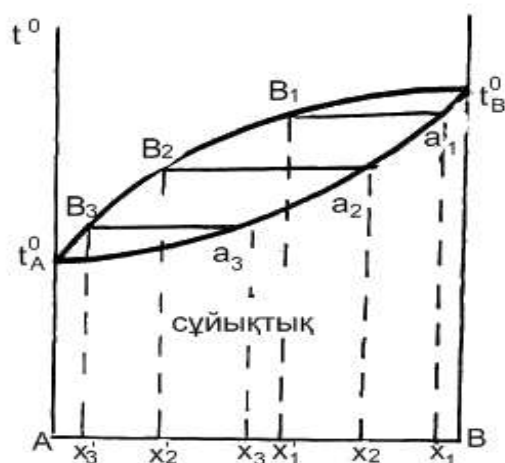
Күй-диаграммасы арқылы (4.3-сурет) қанықпаған буды изотермиялық сығылу кезінде жүйедегі өзгерістерді білуге болады. Егер  $x_1$  құрамы бар қанықпаған буды қыссақ (фигуративтік) нүкте жоғары қарай көтеріледі), онда  $a$  нүктесінде,  $p_1$  қысымда будың конденсациясы басталады. Буға тепе-теңдікте сұйықтың ( $e$  нүктесі) құрамы  $x_2$  болады. Бұдан түзілген сұйықтың  $A$  құрамдас бөлігі конденсацияланатын будың құрамына қарағанда аз болады. Сондықтан, буда онымен тепе-теңдіктегі сұйыққа қарағанда құрамдас бөлігі көбірек  $A$  болады, ал  $A$  құрамдас бөлігін жүйеге қоссақ, ол будың жалпы қысымын арттырады.

Әр түрлі ерітінділерді зерттей отырып, 1881 ж. Д. П. Коновалов мынадай қорытынды жасады: *жүйеге енгізгенде оның жалпы қысымын арттыратын құрамдасдас қаныққан будың құрамында онымен тепе-теңдіктегі сұйыққа қарағанда көбірек болады.* Мұны Коноваловтың *бірінші заңы* дейді. Коноваловтың *бірінші заңы* сұйық ерітінділерді бастапқы құрамдастарға фракциялық айдау арқылы анықтаудың теориялық негізі болып табылады.

Енді сұйық ерітінді үшін қайнау температурасы-құрам ( $t_{\text{кайн}}^0 - x$ ) координаталары бойынша күйінің диаграммасын қарастырайық. Мұндай диаграмманы тәжірибелік мәліметтер бойынша жасауға болады. (4.4-сурет). Мұндағы ең жоғарғы алаң - буға, ал төменгі алаң сұйықтыққа сәйкес келеді. Сол себептен қарастырып отырған жағдайда жоғары қисық - *бу қисығы*, ал төменгі қисық *сұйықтық қисығы* болады.



**4.3-сурет. Бинарлық жүйедегі қысым-құрам диаграммасы**



**4.4-сурет. Бинарлық жүйедегі қайнау температурасы-құрам диаграммасы**

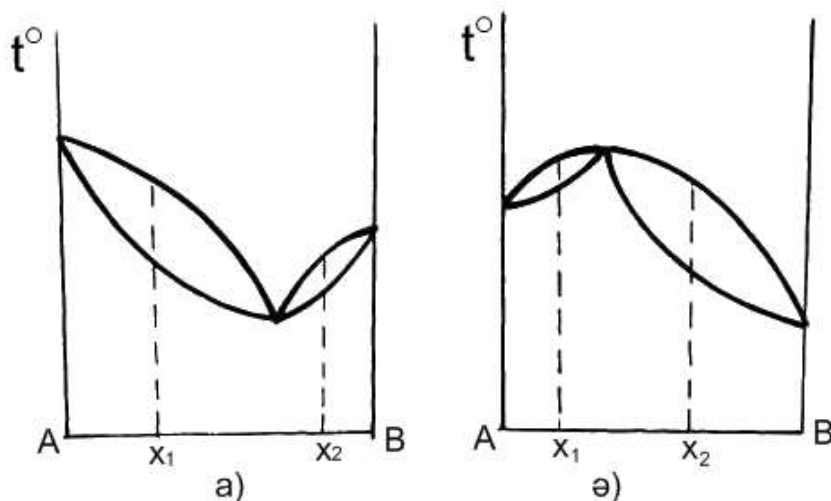
Алғашқы құрамы  $x_3$  болатын екі сұйықтың ( $A$  және  $B$  -дан тұратын ерітіндінің) фракциялық айдауын қарастырайық. Ерітіндіні тұрақты қысымда қайнағанға дейін қыздырамыз ( $a_3$  нүктесі). Бұдың алғашқы құрамы  $X$  болатын ерітінді әрі қарай буланған да (қайнағанда) сұйықтықтың да ( $a_2, a_1$ ), бұдың да ( $b_2, b_1$ ) нүктелері біртіндеп өзгере береді. Ал бұдың конденсациялануынан алынған сұйықтың құрамдары  $x_2, x_1$  т.б. нүктелермен және  $A$ -ның мөлшерімен анықталып,  $x_3$ -тен 0-ге дейін өзгереді. Әрбір конденсацияланған фракцияларды қыздыра отырып, оларға сәйкес бұлардың сериясы алынады. Бұларды біртіндеп айдаудың нәтижесінде жеке таза  $A$  немесе  $B$  құрамдастарын алуға болатынын көреміз. Дефлегмациялық және ректификациялық бағаналарда тізбектеп айдау бір автоматталған процеске біріктірілген. Онда сұйық ерітінділердің құрамдастарын бөліп алуға болады. Лабораториялық жағдайда дефлегматорды қарапайым ректификациялық колонка ретінде қарастыруға болады.

#### **4. Азеотроптық ерітінділер. Коноваловтың екінші заңы**

Кейбір ерітінділерде оң және теріс ауытқулар идеал ерітінділер заңынан көбірек болады. Ондай жағдайда жалпы бу қысымының қисығында максимум немесе минимум кездеседі. 1881 ж. Д. П. Коновалов бұдың жалпы қысым қисығында немесе бұдың қайнау температурасы қисығындағы экстремумда (максимум немесе минимумда) қаныққан бу мен онымен тепе-теңдікте ерітінді

құрамының бірдей болатынын анықтады. Бұл тұжырымдама *Коноваловтың екінші заңы* деп аталады.

Бұл заңға бағынатын сұйық ерітінділерде бу қисығы мен сұйықтық қисығы экстремумдық нүктеде қиылысатын болады. Осы экстремумдық нүктелердегі ерітінділердің құрамы айдау кезінде өзгермейді. Олар жеке сұйықтар сияқты тұрақты температурада қайнайды. Сондықтан оларды *азеотроптық (бөлінбей қайнайтын) ерітінділер* деп атайды.



**4.5-сурет. Қайнау температурасы-құрам диаграммасы. Қайнау температурасы минимум (а) және максимум (э) болатын жағдайлар**

4.5-суретте *A* және *B* заттарынан тұратын, қайнау температурасы минимум (а) және максимум (э) болып келетін азеотроп көрсетілген. Айдау кезінде айдалған ерітінді азеотроптың құрамына сәйкес келеді, ал бастапқы ерітінді құрамы минимумдық нүктенің қай жағында жатуына байланысты ( $x_1$  немесе  $x_2$ ) қалған ерітіндіде *A* немесе *B* құрамдас бөліктер концентрациясы көбейеді.

Егер қайнау температурасы максимум болып келетін азеотропты алсақ (э жағдайы), онда фракциялық айдау кері мәліметтер береді, яғни бөлінбей қайнайтын ерітінді (азеотроп) құтыда қалып қояды да, қабылдағышта таза *A* немесе *B* құрамдас бөліктері жиналады. Кейбір азеотроптық ерітінділер 4.1-кестеде көрсетілген.

Көп жағдайда азеотроптық ерітінділерді химиялық жолмен бөледі. Азеотроптық құрамдастардың бөліктері бөлінуін төмен немесе жоғары қысымда айдау арқылы жеңілдетуге болады, мысалы,  $C_2H_5OH-H_2O$  ерітіндісінің бетіндегі қысымды сынап бағанасы бойынша 100 мм кеміткенде, азеотроптағы спирттің

мөлшері 99,6 мольдік пайызға дейін көтеріледі де, оның қайнау температурасы 34,2 °С-ге дейін төмендейді.

#### 4. 1- кесте. Азеотроптық (бөлінбей қайнайтын) ерітінділер

| Құрамдастар                      |                                   | Қайнау температурасы, °t |       |          | Азеотроптың құрамы, % В |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------|----------|-------------------------|
| А                                | В                                 | А                        | В     | азеотроп |                         |
| Максимумдық қайнау температурасы |                                   |                          |       |          |                         |
| CH <sub>3</sub> Cl               | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 61,2                     | 56,25 | 64,5     | 20,5                    |
| H <sub>2</sub> O                 | HCl                               | 100                      | -85   | 110      | 20,3                    |
| H <sub>2</sub> O                 | HNO <sub>3</sub>                  | 100                      | 85    | 120      | 68,0                    |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> | HCl                               | -23,65                   | -84   | -1,5     | 40,0                    |
| Максимумдық қайнау температурасы |                                   |                          |       |          |                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>     | 100                      | 78,3  | 78,13    | 95,53                   |
| CS <sub>2</sub>                  | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 46,25                    | 56,25 | 56,25    | 34,0                    |
| CHCl <sub>3</sub>                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 61,2                     | 78,2  | 59,3     | 6,7                     |
| H <sub>2</sub> O                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 100                      | 78,30 | 78,15    | 95,57                   |

Қазіргі кезде азеотропты ерітіндіні бөлу үшін айдау алдында оған үшінші құрамдас қосады. Ол басқа бір температурада қайнайтын екі қабаттық жүйе түзеді. Мысалы, абсолюттік (сусыз) спирт алу үшін кәдімгі сатылатын ректификатқа химиялық заттар қосады. Олар кальций оксиді, металдық кальций, сусыз тотияйын сияқты спиртпен әрекеттеспейтін, суды жақсы сіңіретін заттар. Осыған байланысты сусыз таза спирт қайтадан айдағанда алынады.

#### 5. Сұйықтықтардың өзара еруі

Кез келген екі сұйықтықты араластырсақ, олар өзара үш түрлі жағдайда ериді: 1) екі сұйық өзара өте жақсы еритіндіктен, кез келген қатынаста араласып, гомогендік ерітінді береді (мысалы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O-ацетон, H<sub>2</sub>O-глицерин, т. б. ); 2) екі сұйықтық бір-бірінде аздап қана ериді (мысалы, су-эфир, су-анилин, т.б.); 3) екі сұйықтық бір-бірінде іс жүзінде ерімеуі мүмкін (мысалы, су-сынап, су-бензин т.б.)

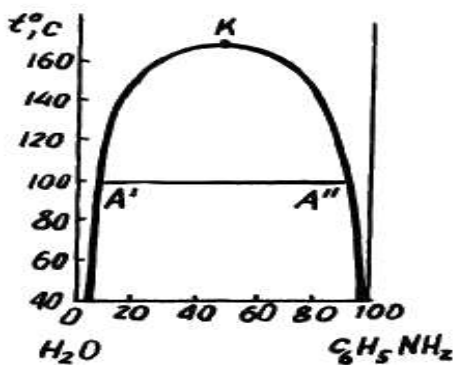
Бұл үш жағдайдың біріншісі - кәдімгі ерітінді, ал үшінші жағдайдың іс жүзінде маңызы жоқ болғандықтан, тек екінші жағдайға тоқталайық. Бұл жағдай ерітінді буының үлестік қысымының Рауль заңынан оң ауытқуы өте көп болған кезде байқалады. Сұйықтықтардың өзара еруін жүйелі түрде алғаш рет В. Ф. Алексеев зерттеді. Өзара еруі нашар болатын екі сұйықтық

анилин мен суды қарастырайық. Егер анилинге су қосатын болсақ, олар бір-бірінде нашар еритіндіктен, екі қабат түзіледі. Оларды әбден шайқап, біраз қойғаннан соң қайтадан екі қабатқа бөлінеді: жоғары қабаты-анилинге қаныққан су қабаты, ал төменгісі суға қаныққан анилиннің қабаты. Осы екі қабаттың құрамы температураға байланысты өзгереді және әр қабаттың құрамында екінші еритін сұйықтық мөлшері көбейеді. Оны мына мәліметтерден көруге болады.

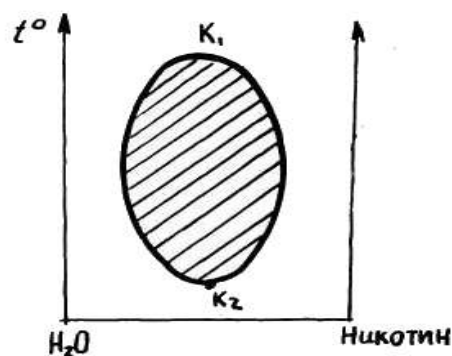
#### 4.2 – кесте

| Температура $^{\circ}\text{C}$                                 | 20  | 60  | 100  | 140  | 160  | 168  |
|----------------------------------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| 100 г ерітіндіде 1 г $\text{H}_2\text{O}$ бар анилиннің қабаты | 5,0 | 5,8 | 8,5  | 11,9 | 28,8 | 51,4 |
| 100 г ерітіндіде 1 г анилин бар су қабаты                      | 3,1 | 3,8 | 7,21 | 10,5 | 24,9 | 48,6 |

4.2-кестеден температура артқан сайын анилин қабатында біртіндеп су мөлшерінің, ал су қабатында анилин мөлшерінің көбейетінін көреміз.  $168^{\circ}\text{C}$  температураға дейін әр қабаттың құрамдарының айырмашылығы кемиді, ал  $168^{\circ}\text{C}$  температурада екі сұйықтық бір-бірінде шексіз ериді. Осы нашар ерудің шексіз (өте жақсы) еруге ауысатын температурасы *дағдарыстық температура* деп аталады. Бұл терминді алғаш В. Ф. Алексеев енгізген.



4.6-сурет. Су-анилин жүйесінің диаграммасы



4.7-сурет. Никотин-су жүйесінің диаграммасы

Су-анилин жүйе күйінің диаграммасы 4.6-суретте көрсетілген. Өзара еру қисығы *бөліну қисығы* немесе *бинодальдық қисық* деп аталады. Осы қисықтың сыртқы алаңы гомогендік әр түрлі құрамдағы сұйық ерітіндіге сәйкес келеді. Ал қисықпен шектелген алаң екі сұйықтықтың тепе-теңдікте болатын гетерогендік аймағы

болып табылады. Қисықтағы кез келген нүкте белгілі бір температурадағы тепе-теңдік қабаттарының құрамын сипаттайды. Бір температура сәйкес келетін осындай екі нүктені қосатын түзу  $A'A''$  нода немесе коннода деп аталады. Сұйықтықтың шексіз еруіне сәйкес келетін нүкте (К) *ерудің дағдарыстық температурасы* болады.

Өзара шектеле еритін фенол-су, күкіртті көміртек-метил спирті сияқты қоспаларда да температура артқан сайын өзара ерігіштік көбейіп, жоғары бір температурада яғни дағдарыстық температурада шексіз ерігіштікке айналады.

Кей жағдайда температура артқан сайын екі сұйықтықтың өзара ерігіштігі кемиді. Мұндай жағдайлар үшін екі сұйықтықтың шексіз ерігіштігі ең төменгі температурада яғни *төменгі дағдарыстық температурада* болатыны байқалады. Мысалы, коллидин мен су үшін төменгі дағдарыстық температура -  $57^{\circ}\text{C}$ . Коллидин дегеніміз - триметилпиридин  $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Төменгі дағдарыстық температураны триметиламин-су ( $12,5^{\circ}\text{C}$ ), метилпиперидин-су ( $48^{\circ}\text{C}$ ) сияқты басқа да жүйелерден байқауға болады. Шексіз ерігіштіктері жоғары және төменгі температураларда байқалатын жүйелер бар. Олардың жоғары және төменгі дағдарыстық температуралары болады.

Мысалы, су-никотин жейсінде 2 дағдарыстық температура бар (4.7-сурет).

Мұндағы жоғары дағдарыстық температураға ( $K_1$ ) -  $207^{\circ}\text{C}$ , ал төменгі дағдарыстық температураға ( $K_2$ ) -  $60,8^{\circ}\text{C}$  сәйкес келеді. Төменгі дағдарыстық температурада шексіз еріген ерітінді құрамында - 29%, ал жоғарғы дағдарыстық температурада 32% никотин болады. Жүйеге үшінші бір затты енгізгенде екі сұйықтың өзара еруі өзгереді. Егер осы үшінші зат екі сұйықтықта да еритін болса, онда екі сұйықтықтың өзара еруі артады. Мысалы, егер жүйеге LiI-тың қажетті мөлшерін енгізсе, онда су мен анилиннің кез келген температурада, кез келген қатынаста бір-бірінде шексіз еритінін байқаймыз. Еріткіштің тұз қатысында артуын *ерімталдану* деп атайды. Егер үшінші құрамдас бөлік екі сұйықтықтың біреуінде ғана ерісе, онда олардың өзара ерігіштігі әдетте кемиді. Мысалы, фенол су жүйесінде 3% KCl ерітсе, ол жүйенің дағдарыстық температурасы  $30^{\circ}\text{C}$ -ға артады. Кейбір жағдайларда жүйеге үшінші құрамдасты енгізгенде біртекті ерітінді екі қабатқа бөлінеді. Мысалы, су-спирт біртекті ерітіндісі кальций карбонатын

қосқанда екі қабатқа бөлінеді: біреуі - сусыз этил спирті, ал екіншісі -  $K_2CO_3$ -тің судағы ерітіндісі. Ерігіштіктің тұз қатысуында кемуін *ерімталданбау* деп атайды.

Егер өзара ерігіштік өте аз болса (мысалы, су-бензол тәрізді бір-бірінде іс жүзінде ерімейтін сұйықтықтар), онда әр сұйықтықтың қоспа бетіндегі қысымы сол таза сұйықтық бетіндегі қысымға, ал жалпы қысым таза сұйықтықтың сол температурадағы қысымдарының қосындысына, яғни  $P = P_1^0 + P_2^0$  -ға тең болады.

Өзара ерімейтін сұйықтықтар қоспасының қайнау температурасы жеке сұйықтықтың қайнау температурасынан төмен болып кетеді. Бу қысымының құрамы сұйықтықтар қоспасының құрамына тәуелсіз болады, өйткені құрамдастардың мольдік үлестері  $X$  және  $(1-X)$  сол температурада тұрақты шамалармен ( $P_1^0$  және  $P_2^0$ ) анықталады:

$$X = P_1^0 / (P_1^0 + P_2^0) \text{ және } (1-X) = P_2^0 / (P_1^0 + P_2^0) \quad (6)$$

Аздап ұшатын сұйықтықты басқа ұшқыш, бірақ ерігіштігі аз, химиялық әрекеттеспейтін сұйықпен араластырып қайнатқанда, оның қайнау температурасының кемуі сұйық қоспаларды су буымен айдауда жиі қолданылады. Аса қыздырылған су буын қолдана отырып, сумен араласпайтын сұйықтықты қаныққан буының қысымын арттыру арқылы, белгілі бір жоғарырақ температураға дейін ыдыратпай қыздыру арқылы айдау кезінде заттың еруін арттыруға болады. Бұл тәсіл органикалық технология мен лабораторияларда жиі пайдаланылады. Мысалы, эфир майларын осы тәсілмен айдайды. Сұйықтарды сипаттайтын термодинамикалық тендеулерде реал ерітінділердің  $i$  құрамдасының химиялық потенциалын жазғанда, оның мольдік үлесінің орнына сол құрамдастың активтілігі қолданылды:

$$\mu = \mu_i^o = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i \quad (7)$$

Тендеуді (7) кез келген идеал емес ерітінділерге қолдануға болады. Реал ерітінділердегі әрекеттесуді есепке алу үшін қолданылатын активтілік ерітіндісінің идеал ерітінді заңынан ауытқуын түсіндірмесе де, ерітінді термодинамикасын математикалық түрде көрсетуге мүмкіндік береді. *Активтік* немесе активтілік коэффициентін ( $a_i$ ) бу мен идеал газ қысымының қатынасымен бу және реал газ ұшқыштықтарының қатынасы арқылы табуға болады:  $a_i = P_i / P_i^o$  (8<sup>a</sup>)  $a_i = f_i / f_i^o$  (8<sup>ә</sup>)

Активтілікті тек осы формулалар арқылы ғана емес, сонымен қатар қайнау температурасы мен қату температурасын, электр

қозғаушы күшті өлшеу т.б. арқылы да табуға болады. Ол тәсілдерді кейінірек қарастырамыз.

## 6. Заттың өзара араласпайтын екі еріткіште таралуы

Егер өзара ерімейтін екі сұйықтықты араластырсақ, онда таза сұйықтықтардан екі қабат түзіледі. Енді осы жүйеге екі сұйықтықта да еритін үшінші бір құрамдасты қоссақ, онда тепе-теңдік орныққанда, ол сұйықтықтардағы ерігіштігі бірдей болмағандықтан екі түрлі концентрация (қоюлық) көрсетіп, таралады. Тепе-теңдіктің орнығу жағдайы - сол заттың екі фазадағы химиялық потенциалының теңесуі, яғни:  $\mu_3' = \mu_3''$ , ендеше:

$$\mu_3^{0'} + RT \ln x_3' = \mu_3^{0''} + RT \ln x_3'' \quad (9)$$

9-теңдеу  $x_3'$  және  $x_3''$  - үшінші заттың бірінші және екінші фазадағы мольдік үлестері. Осы теңдеуді (9) түрлендіріп, мынадай өрнек алуға болады:

$$\ln(X_3'/X_3'') = (\mu_3^{0''} - \mu_3^{0'})/RT = f(T) = \text{const} \quad (10)$$

10-теңдеу белгілі бір температурада заттың әр фазадағы мольдік үлесінің көрінісі болып табылады. Демек:

$$X_3'/X_3'' = K_{m-y} \text{ болады.} \quad (11)$$

Мұндағы  $K_{m-y}$  таралу тұрақтысы деп аталады. Ол температураға байланысты шама және белгілі бір температурада тұрақты болады. Жоғарыда айтылғандай, егер ерітінді идеал емес болса, онда 11-теңдеудегі мольдік үлестердің орнына заттың активтілігін, ал ерітінді сұйытылған болса, онда заттың концентрациясын (қоюлығын) пайдаланып, таралу тұрақтысын табуға болады:

$$a_3'/a_3'' = K_{m-y} \quad (12^a)$$

$$C_3'/C_3'' = K_{m-y} \quad (12^b)$$

Сұйылтылған ерітінділерде бірнеше зат болса, олардың әрқайсысы екі фазада әр заттың таралу коэффициентіне байланысты таралады. *Жеке заттың таралу коэффициенті-басқа заттардың болу-болмауына тәуелсіз шама.* Бұл тұжырымдаманы 1890 ж. Нернст айтқан болатын. Таралу коэффициенттерін өлшеу арқылы еріген заттың активтілігін анықтауға болады.

Таралу заңы сол ерігін затты бөліп жиып алуға мүмкіндік береді. Егер еріген заттың екінші еріткіштен ерігіштігі көп болса, ерітіндіге сол еріткішті қоса отырып, барлық затты осы еріткішке ауыстыруға болады. Кендерді байытудың бір тәсілі - *экстракция*

осы таралу заңына негізделген. Мысалы, суда еріген органикалық заттарды эфирмен экстракциялағанда оған күшті қышқыл немесе күшті негіз қосады. Сонда оның ерігіштігі артады. Себебі органикалық қышқылдар мен оның тұздары суда аздап болса да иондарға диссоциацияланады. Ал эфирде тек диссоциацияланбаған молекулалар ғана ериді. Өте күшті қышқыл, не негіз қосқанда органикалық қышқылдар мен оның тұздарының диссоциациялануы кеміп, эфирде еруі артады. Сулы ерітіндіге тұздарды қосып та экстракцияның тиімділігін арттыруға болады. Қазіргі кезде экстракция кендерге өте аз тараған элементтерді байытып, өсімдік материалдарынан қажетті заттарды бөліп алуда кең қолданылып жүр.

## 7. Газдардың сұйықтықтардағы ерітінділері

Көптеген газдардың сұйықтықтарда еритіні белгілі. Олардың сұйықтықтарда еруі сол газдар мен еріткіштердің табиғатына, қысым мен температураға байланысты (кестені қараңыз):

4.3-кестеде газдардың судағы 18°C температурадағы ерігіштіктері көрсетілген. Инертті газдар сумен әрекеттеспейді, олар өте нашар ериді, ал HCl мен NH<sub>3</sub> суда жақсы ериді. Бұлардың жақсы еритін себебі - олар сумен химиялық әрекетке түседі, мысалы:



### 4.3-кесте. Кейбір газдардың судағы ерігіштігі

| Газдар                  | 1 көлем судағы еріген зат мөлшері | Газдар                                   | 1 көлем судағы еріген зат мөлшері |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|
| Гелий (He)              | 0,0139                            | Хлор (Cl <sub>2</sub> )                  | 2,40                              |
| Азот (N <sub>2</sub> )  | 0,0169                            | күкірттің (IV) оксиді (SO <sub>2</sub> ) | 42,30                             |
| Сутек (H <sub>2</sub> ) | 0,0186                            | Хлорлы сутек (HCl)                       | 427,90                            |
| Оттек (O <sub>2</sub> ) | 0,0322                            | аммиак(NH <sub>3</sub> )                 | 748,80                            |

Газдардың ерігіштігі еріткіштің табиғатына тәуелділігін аммиактың әр түрлі еріткіштерде еруінен (4.4-кестеден) көруге болады.

#### 4.4-кесте. Аммиактың 0 °С және 1атм-да 100 г ерігіштегі ерігіштігі

| Газ                          | Ерігіштігі |              |             |               |        |
|------------------------------|------------|--------------|-------------|---------------|--------|
|                              | Су         | Метил спирті | Этил спирті | Диэтил спирті | Толуол |
| Аммиак<br>(NH <sub>3</sub> ) | 87,5       | 42,00        | 25,0        | 2,0           | 0,048  |

Егер газдардың сұйықтықтағы және сол сұйықтықтың ерітіндісіндегі ерігіштіктерін салыстырсак, олардың ерітінділерінің ерігіштіктері таза сұйықтыққа қарағанда аз болады. Бұл тұжырымды алғаш 1892 ж. физиолог ғалым И. М. Сеченов көрсеткен болатын. Сондықтан тұздардың немесе басқа электролиттердің судағы ерітіндісіне газды ерітсек, оның ерігіштігі И. М. Сеченов көрсеткен формуламен анықталады:

$$X=X_0e^{-KC} \text{ немесе } \lg X/X_0=-KC \quad (13)$$

Мұндағы  $X$  және  $X_0$  газдың ерітіндідегі және таза еріткіштеп мольдік үлесі;  $K$  - берілген тұзға (электролитке) тән константа;  $C$  - тұздың (электролиттің) концентрациясы (қоюлығы).

Тұздар қатысында газдардың ерігіштігінің кемуі *ерімталданбау* деп аталады. Электролит иондарының ерімталданбау әсерлері зарядтар өскен сайын артып, радиустары өскен сайын кемиді. Оның себебі иондар су молекулаларын өздеріне тартып, полярсыз газдардың ерігіштіктері азаяды, яғни ерімталданбау құбылысын байқауға болады.

Газдардың ерігіштіктерінің қысымға тәуелділігі Генри (1803 ж.) заңымен анықталады. Бұл заң бойынша берілген газдың тұрақты температурадағы ерігіштігі сұйықтық бетіндегі газдың қысымына тура пропорционал болады:

$$C=K.P \quad (14)$$

Мұндағы  $C$  - газдың сұйықтықтағы концентрациясы (қоюлығы);  $P$  - газдың сұйықтық бетіндегі қысымы;  $K$  - *тұрақты шама немесе пропорционалдық коэффициент*.

Генри заңынан мынадай екі салдар шығады:

1. Газдың қысымы оның газ фазасындағы концентрациясына пропорционал болғандықтан,  $C = K.C_2$  болады. Демек:

$$C/C_2=K \quad (15)$$

Сұйыққа еріген газ концентрациясының ерітінді бетіндегі газдың концентрациясына қатынасы әрқашанда тұрақты шама.

2. Еріген газдың көлемі сыртқы қысымға байланыссыз болады, өйткені қысым артқан сайын еріген газдың да, ерітінді бетіндегі газдың да қысымдары бірдей санға артады.

Газдардың ерігіштіктері температураға да тәуелді. Әдетте газдар ерігенде жылу бөлінеді. Ендеше Лө-Шателье принципі бойынша температура артқанда тепе-теңдік эндотермиялық процесс жағына ығысуы керек, яғни газдардың ерігіштігі температура артқан сайын кемиді. Оны 4.5-кестедегі мәліметтерден де көре аламыз.

#### 4.5-кесте. Газдардың судағы ерігіштіктерінің температураға тәуелділігі

| температура<br>°C | 100 г суда ерігіштігі |                |                 |                |                |
|-------------------|-----------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
|                   | O <sub>2</sub>        | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
| 0                 | 0,0489                | 0,0215         | 1,710           | 4,67           | 79,8           |
| 20                | 0,0155                | 0,0182         | 0,878           | 2,58           | 39,4           |
| 40                | 0,0118                | 0,0164         | 0,530           | 1,66           | 18,8           |
| 60                | 0,0102                | 0,0160         | 0,359           | 1,19           | 10,6           |

Идеал немесе шексіз сұйылған ерітінділер үшін ерігіштіктің температураға тәуелсізділігін, егер  $\lambda$  тұрақты болса, мынадай өрнекпен көрсетуге болады:

$$\ln(X_2/X_1) = -\lambda/R(1/T_2 - 1/T_1) \quad (16)$$

Мұндағы  $\lambda$  - қаныққан ерітіндідегі еріген газдың жылу эффектісі;  $X_1$  және  $X_2$  -  $T_1$  және  $T_2$  температураларына сәйкес ерігіштік, мольдік үлеспен көрсетілген.

Өте таза сұйықтықтарда кейбір газдар аса қаныққан ерітінді түзеді. Алайда ондай ерітінділер өте тұрақсыз болады. Ерітінділердің қанығуын ерітіндіге қатты бөлшектер қосу немесе қыздыру арқылы кетіруге болады.

### 8. Қатты дененің сұйықтықтағы ерітінділері

Газ сияқты қатты денелердің сұйықтықтардағы еруі олардың өздерінің және сұйықтықтың табиғатына байланысты болады. Мысалы, 1000 г суда 25°C температурада 15,1 моль  $AgNO_3$  ерісе,  $1 \cdot 10^{-21}$  моль  $HgS$  ериді, ал нафталин суда іс жүзінде тіпті ерімейді.

Қатты денелердің газдардан айырмашылығы - олардың ерігіштіктеріне қысым нашар әсер етеді.

Еру процесі кезінде де көп таралған “ұқсас ұқсасты жақсы көреді” принципі сақталады. Мысалы, органикалық қысылыстар органикалық еріткіштерде жақсы ериді де, бейорганикалық еріткіштерде нашар ериді. Керісінше, бейорганикалық заттар бейорганикалық еріткіштерде жақсы ериді де, органикалық еріткіштерде нашар ериді. Дәл осы сияқты полярлы заттардың полярлы еріткіштерде, ал полярсыз заттардың полярсыз еріткіштерде жақсы еритінін көптеген мысалдар арқылы көрсетуге болады.

Қатты денелердің сұйықтықта еруін бір-біріне жалғасқан екі процестен: а) қатты дененің балқуынан (сұйылуы) және ә) екі сұйықтықтың араласуынан тұрады деп қарастыруға болады. Қатты денені сұйықтыққа қосқанда молекулаларының байланыстары балқу кезіндегі сияқты кристалдық тордың иондары немесе байланыстары бұзылады. Егер осы байланыстарды бұзуға кеткен энергия көп болса, ондай қатты дене қиындықпен ериді және керісінше, аз энергия арқылы бұзылатын қатты дене жылдамырақ, жақсы еритін болады. Еруге кеткен энергия қатты дененің еріткішпен әрекеттесуінің нәтижесінде (иондар мен молекулалардың сольватациясы) бөлінеді. Егер еріткіш молекулаларының бір-біріне деген ынтықтылығы еритін заттың молекуласына деген ынтықтылықтан көп болса, онда еру аз болады, тіпті болмауы да мүмкін.

Қатты дененің еруі жылу сіңіре немесе жылу бөле жүреді. Жылу эффектісінің таңбасы жоғарыда айтылған екі процестегі жылу эффектілерінің қарым-қатынасына байланысты. Кристалдық торды бұзуға кететін энергияны  $Q_1$ , ал еритін заттың бөлшектерінің еріткішпен әрекеттесуінің энергиясын  $Q_2$  деп белгілесек, онда еру процесінің жылу эффектісі мынаған тең болады  $Q_{\text{еру}}$ :

$$Q_{\text{еру}} = Q_2 - Q_1 \quad (11)$$

Егер  $Q_1 > Q_2$  болса, онда қатты дене жылу сіңіре арқылы ериді, керісінше, егер  $Q_2 > Q_1$  болса, онда еру кезінде жылу бөлініп шығады. Осыған орай қатты дененің ерігіштігі температураға байланысты өсуі де, кемуі де мүмкін. Кристаллогидраттардың суда еруі жылу сіңіре жүреді, ал сусыз тұздардың еруі жылу бөле жүреді. Сондықтан кристаллогидраттардың ерігіштіктері температура артқан сайын өседі. Температураға байланысты ерігіштік өте жылдам өзгерсе, тұздарды қайта кристалдандыру үшін қолданады.

Су - ең жақсы еріткіш. Бұл судың ең көп таралғандығымен және оның молекулаларының полярлығымен түсіндіріледі. Сондықтан суда көбінесе полярлы бөлшектер жақсы ериді. Су тау-кен жыныстарымен, топырақпен, өсімдіктер мен жануарлардың тіршілікке қажет өнімдерімен әрекеттесіп, оларды табиғи ерітіндіге айналдырады. Табиғи ерітінділердің құрамында әр түрлі тұздар, еріген газдар (оттек, күкіртті сутек, көмірқышқыл газы, радон т.б.) және тірі организмдердің өміріне қажет әр түрлі заттар болады. Сол себепті көптеген табиғи сулар (ал шын мәнінде олар ерітінділер) адам организмдеріне қажетті физиологиялық әсер беретіндіктен, оларды науқас адамдарды емдеу үшін қолданады. Мұндай табиғи суларға теңіз, көл, өзен сулары да, жер асты сулары да жатады.

## 9. Ерітінділердің коллигативтік қасиеттері

Ұшқыш емес еритін заттары бар ерітінділерді қарастырайық. Ұшқыш емес зат деп бу қысымы еріткіш буының қысымынан әлдеқайда төмен болатын заттарды айтады. Осындай ерітінділердің мынадай қасиеттерін байқауға болады:

- 1) ерітінді бетінде еріткіш бу қысымының салыстырмалы төмендеуі;
- 2) ерітіндінің қайнау температурасы еріткіштің қайнау температурасына қарағанда жоғарылауы;
- 3) ерітіндінің қату температурасының еріткіш қату температурасынан төмендеуі;
- 4) осмостық қысым.

Ерітіндінің осы қасиеттерін *коллигативтік қасиеттер* деп атайды. Коллигативтік қасиеттер еріткіштің табиғаты мен еріген заттың қоюлығына (концентрациясына) тәуелді болады, яғни еріген заттың бірлік көлемдегі бөлшектер санына байланысты болады да, бөлшектердің қасиеттеріне байланыссыз болады. Әдетте коллигативтік қасиеттер бір-біріне тепе-теңдікке тұрған екі фаза (атап айтқанда, еріген зат пен еріткіштен тұратын фаза және таза еріткіштен тұратын фаза) болғанда байқалады.

Еріген зат ұшқыш болғанда, яғни оның молекулалары еріткіштің молекулалары сияқты бу құрамында болғанда, еріткіштің бу қысымынан төмендеуін жоғарыда айттық. Егер еріген зат ұшқыш болмаса, онда  $P_B \ll P_A$  ерітінді бетіндегі будың жалпы қысымы таза еріткіш бу қысымына тең болады:  $P = P_A = P_A^0$  Ендеше:

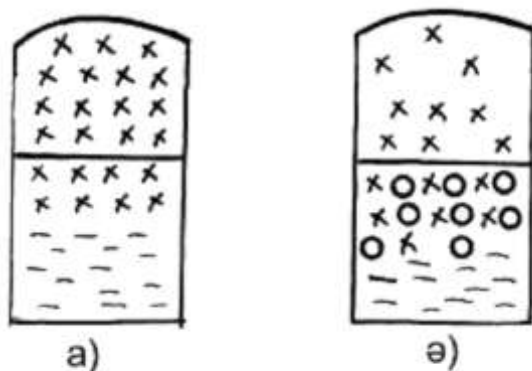
$$\Delta P / P_A^0 = (P_A^0 - P) / P_A^0 = B \cdot N_B \quad (18)$$

Сонымен бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың қасиетіне тәуелсіз болып шықты.

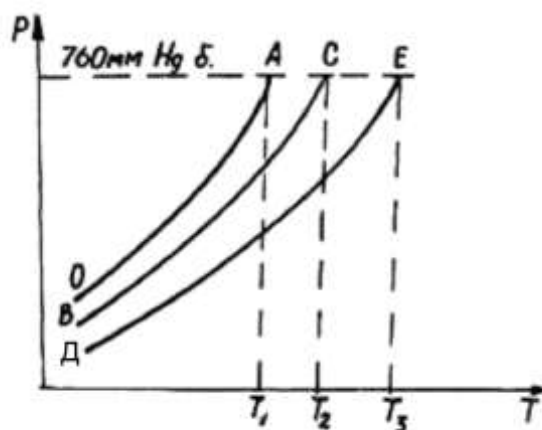
Ерітінділердің осы айтылған коллигативтік қасиеттеріне жеке-жеке тоқталайық.

### 9.1 Ерітінді бетіндегі еріткіштің бу қысымының салыстырмалы төмендеуі. Ерітіндінің қайнау температурасының таза еріткіштің қайнау температурасынан жоғарылауы

Егер сұйықтықта қатты дене ерісе, онда ерітінді бу шекарасында еріткіштің молекулаларының мөлшері еріткіш газ шекарасындағы мөлшерінен аз болады. Сондықтан ерітінді бетіндегі бу қысымы таза еріткіштің бетіндегі бу қысымынан кем болады. Оны мына 4.8-суреттегі еріткіштің булануын көрсететін сұлбадан байқай аламыз. Зат ерігенде бірлік көлемдегі еріткіштің қоюлығы (концентрациясы) азаяды, сондықтан газ фазасында ұшатын еріткіш молекулаларының саны да азаяды.



4.8-сурет. Таза еріткіштен (а) және ерітіндіден (ә) еріткіштің булануы



4.9-сурет. Бу қысымының азаюын және қайнау температурасының жоғарлауын көрсететін диаграмма

Еріген зат ұшқыш болса да, ұшқыш емес болса да, осы айтылған жағдай байқалады. Ерітіндінің қоюлығы артқан сайын оның бу қысымы кемуі түседі. Бу қысымының температураға тәуелділігін 4.9-суреттен көре аламыз. Мұндағы *OA* қисығы-таза сұйықтық үшін, ал *BC* мен *DE* қисықтары қоюлықтары бірдей бейэлектролит және электролиттің ерітінділері үшін берілген. Рауль заңына сәйкес *OA* қисығы екі қисықтан жоғары орналасады.

Қаныққан бу қысымы сыртқы ортаның қысымына теңелгенде, кез келген сұйықтық қайнайды. Егер сыртқы қысым  $p^{\circ} = 760$  мм Нг бағанасына тең болса, онда таза сұйықтық  $T_1$  (4.9-суретті қараңыз) температурасында қайнайды. Бейэлектролиттің ерітіндісі -  $T_2$ , ал электролит ерітіндісі  $T_1$  температурасында қайнайды. Бейэлектролиттің қайнау температурасының жоғарылауы ( $\Delta T$ ) мынаған тең:  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Ол ерітіндінің қоюлығы артқан сайын өседі. Температурасының жоғарылауы мен қоюлық арасындағы байланысты былай көрсетуге болады:

$$\Delta T_E = E_{KH} m \quad (19)$$

Мұндағы  $\Delta T_E$  - қайнау температурасының жоғарылауы (өзгеруі),  $E_{KH}$ -пропорционалдық коэффициент, оны еріткіштің *эбулиоскопиялық тұрақтысы* немесе қайнау температурасының молярлық жоғарылауы деп атайды. Ол 1000 г еріткіште 1 моль еріген зат бейэлектролит зат болғанда ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауын көрсетеді. Теңдеудегі (19)  $m = 1$  моль болса:

$$T_{KH} = E_{KH} \quad (20)$$

Эбулиоскопиялық тұрақтылық еріген бейэлектролиттің қоюлығы мен табиғатына байланыссыз, тек еріткіштің табиғатына байланысты болады және оның өлшем бірлігі-град-моль.

Кейбір еріткіштердің эбулиоскопиялық тұрақтыларының мәндері төмендегідей болады:

су-0,5; бензол - 2,6; этил спирті-1,2 хлороформ-3,8; этил эфирі-2,1; төртхлорлы көміртек-5,3.

Вант-Гофф  $E_{KH}$ -ды анықтау үшін мынадай формуланы қолдануға болатынын көрсетті:

$$E_{KH} = RT^2/1000 \cdot \lambda_{KH} \quad (21)$$

Мұндағы  $\lambda_{KH}$  - еріткіштің меншікті қайнау жылуы;  $T$  - еріткіштің қайнау температурасы (K).

Егер  $Q$  - еріткіште  $n$  моль зат ерісе, онда:

$$m = n \cdot 1000 / Q_1 \quad (22)$$

Енді  $n = m / M$  өрнегін еске алып жазатын болсақ:

$$m = q \cdot 1000 / M \cdot Q \quad (23)$$

Мұндағы  $q$  - заттың граммен алынған мөлшері;  $M$  - сол заттың молекулалық массасы. Ендеше  $m$ -нің мәнін формулаға (19) қойсақ:

$$\Delta T_{KH} = E_{KH} \cdot q \cdot 1000 / M \cdot Q \quad (24)$$

Ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауын тәжірибе арқылы өлшеп, еріген заттың молекулалық массасын табуға болады:

$$M = E_{\text{қн}} \cdot q \cdot 1000 / \Delta T_{\text{қн}} \cdot Q \quad (25)$$

Молекулалық массасын табатын осы әдісті *эбулиоскопиялық тәсіл* деп атайды.

Рауль заңын еске алып ерітінді бетіндегі еріткіштің бу қысымының салыстырмалы төмендеуінен және теңдеуден (25) мына өрнекті аламыз:

$$\Delta T_{\text{қн}} \cdot P^0 / DP = E_{\text{қн}} \cdot 1000 / M \quad (26)$$

Бұдан:

$$\Delta T_{\text{қн}} = \Delta P \cdot E_{\text{қн}} \cdot 1000 / P^0 \cdot M \quad (27)$$

27-теңдеу ерітінді бетіндегі еріткіштің бу қысымының төмендеуі бойынша ерітіндінің қайнау температурасын табуға мүмкіндік береді.

Егер 27-теңдеудегі  $E_{\text{қн}}$  мәнін 21-теңдеу бойынша қойсақ, онда:

$$\Delta T_{\text{қн}} = \Delta P \cdot RT^2 / P^0 \cdot M \cdot \lambda_{\text{қн}} \quad (28)$$

Алайда эбулиоскопиялық тәсіл еріген заттардың массасын табуда криоскопиялық тәсілдерге қарағанда аз қолданылады. Өйткені эбулиоскопиялық тәсілдің дәлдігі төмен және көптеген заттар ерітіндінің қайнау температурасында ыдырайтын болады. Енді сол криоскопиялық тәсілді қарастырайық.

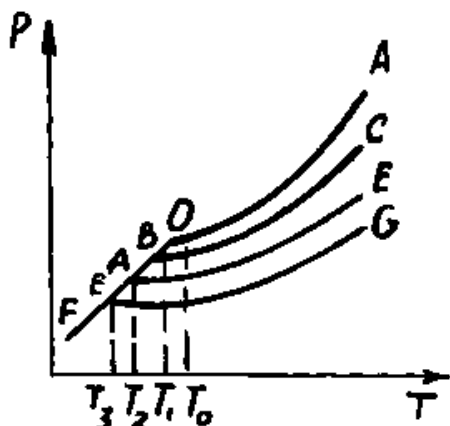
## 9.2 Ерітіндінің қату температурасының таза еріткіштің қату температурасынан төмендеуі

Таза еріткішке қарағанда ерітіндінің қату температурасының төмен болатыны ертеден-ақ белгілі. Мысалы, 1764 жылдың өзінде-ақ М. В. Ломоносов былай деп жазған еді: «Аяз тұзды суды тұщы су сияқты оп-оңай мұзға айналдыра алмайды».

Ерітіндінің қату температурасының төмендеуі ерітінді бетіндегі еріткіш бу қысымының азаюымен түсіндіріледі. Ерітіндінің қоюлығы неғұрлым көп болса, оның қайнау температурасы да соғұрлым төмен болады (4.10-сурет). Мұндағы *OA* қисығы таза еріткіштің бу қысымының температураға байланыстылығын көрсететін қисық. *BC* қисығы бейэлектролит ерітіндісі үшін жоғарыда айтылғандай байланысты көрсетті.

*DE* қисығы ерітіндінің концентрациясы бірдей, бірақ еріген зат электролит болғандағы айтылған тәуелдікті, ал *FG* қисығы электролиттің концентрациясы жоғары болғандағы бу қысымы мен

температура арасындағы байланысты көрсетсе,  $FO$  қисығы (түзуі) таза қатты еріткіштің үстіндегі айтылған байланысты көрсетеді. Қату басталған кездегі температурада ерітінді мен қатты еріткіш (яғни мұз) тепе-теңдікте және осы фазалардың қаныққан бу қысымдары бірдей болады.



4.10-сурет. Еріткіштің бу қысымының төмендеуі мен ерітіндінің қату температурасының төмендеуін түсіндіретін диаграмма

4.10-суреттегі  $O$ ,  $B$ ,  $D$  нүктелері таза еріткіш ( $T_0$ ) пен ерітінділердің ( $T_1$ ;  $T_2$ ;  $T_3$ ) қата бастағанын көрсетеді. Сұйылтылған ерітінділерден көрсетілген температураларда алғаш рет еріткіш кристалданады. Бұл жағдайдың биологияда мәні зор, өйткені теңіздің тұзды суын қатыру арқылы таза (тұщы) су алуға болады.

$T_{\text{қт}} = T_0 - T_1$  ерітіндінің қоюлығына байланысты және қоюлық артқан сайын температураның төмендеуі де көбейе түсетінін көруге болады.

Олардың арасындағы тәуелділікті термодинамикалық жолмен былай көрсете аламыз:

$$\Delta T_{\text{қт}} = K_{\text{қт}} \cdot m \quad (29)$$

Мұндағы  $\Delta T_{\text{қт}}$  - қату температурасының төмендеуі;  $m$  - ерітіндінің молярлық қаныққан;  $K_{\text{қт}}$  - криоскопиялық тұрақтылық,  $K_{\text{қт}}$  эбулиоскопиялық тұрақты сияқты еріткіштің табиғатына байланысты болады.

Кейбір еріткіштердің теориялық есептелген және тәжірибе арқылы табылған криоскопиялық константаларының мәндері 4.6-кестеде көрсетілген.

Егер ерітіндідегі таза емес еріткіш пен еріген зат бірігіп (қатты ерітінді) кристалданса, онда қатты ерітіндінің қату температурасы таза еріткіштің қату температурасынан төмен де, жоғары да болуы мүмкін.

Электролиттік диссоциацияның нәтижесінде бөлшектердің (иондардың) саны көбейетіндіктен, электролит ерітінділерінің қату

температурасының төмендеуі 29-формула бойынша есептегеннен де көп болады.

#### 4.6 – кесте. Кейбір еріткіштердің криоскопиялық константалары

| Еріткіш     | Қайнау температурасы, Т | $K_{қт}$ , есептелген | $K_{қт}$ , тәжірибе бойынша табылған |
|-------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| су          | 373,2                   | 0,51                  | 0,5                                  |
| этил спирті | 351,7                   | 1,21                  | 1,2                                  |
| бензол      | 353,3                   | 2,63                  | 2,6                                  |
| хлороформ   | 334,4                   | 3,76                  | 3,8                                  |

Ерітінділерді қату температурасын өлшеуге негізділген тәсіл *криоскопиялық тәсіл* деп аталады. Ол еріген заттың молекулалық массасын анықтауға жиі қолданылады. Бұл мақсатқа қолданылатын термометр (Бекман термометрі) температураны 0,01 град. дәлдікпен өлшей алады. Ол термометрдің құрылысы мен қолдану әдістемесі туралы лабораториялық практикумдарда толығырақ көрсетілген.

Эбулиоскопиялық тәсілдегі сияқты криоскопиялық тәсілде де заттардың молекулалық массасын анықтау үшін төмендегі формулалар қолданылады:

$$K_{қт} = RT^2 / 1000 \cdot \lambda_{бқ} \quad (30)$$

Мұндағы  $\lambda_{бқ}$  - еріткіштің меншікті балқу жылуы; Т- еріткіштің абсолюттің қату температурасы.

Егер Q еріткіште n моль зат ерісе, онда

$$m = n \cdot 1000 / Q; n = m^2 / M; m = 100q / M \quad Q$$

Мұндағы q - еріген заттың мөлшері, г; М - оның молекулалық массасы.

Ендеше:

$$\Delta T_{қт} = K_{қт} \cdot q \cdot 1000 / MQ \quad (31)$$

Бұдан:

$$M = (K_{қт} \cdot q \cdot 1000) / Q \cdot \Delta T_{қт} \quad (32)$$

Бұл формуладағы барлық шамалар тұрақты және белгілі, ал ( $\Delta T_{qm}$ ) шамасын тәжірибе арқылы тауып, 1 моль заттың массасын, яғни молекулалық массаны есептеуге болады.

Теңдеуден Рауль заңын еске алып, мынадай өрнек аламыз:

$$\Delta T_{qm} \cdot P^0 / \Delta P = K_{qm} \cdot 1000 / M \quad (33)$$

Бұл теңдеуден:

$$\Delta T_{qm} = \Delta P \cdot K_{qm} \cdot 1000 / P^0 \cdot M \quad (34)$$

34-теңдеу еріткіш бу қысымының салыстырмалы төмендеуі

бойынша ерітіндінің қату температурасының төмендеуін анықтауға мүмкіншілік береді.

Егер теңдеудегі (34)  $K_{qm}$  шамасының мәнін 30 - теңдеу бойынша тауып қойсақ, онда:

$$\Delta T_{qm} = \Delta P \cdot RT^2 / P^0 \cdot M \cdot \lambda \quad (35)$$

Заттардың молекулалық массасын табатын осы екі тәсіл

(криоскопиялық және эбулиоскопиялық) ішінде криоскопиялық тәсілдің артықшылығы көп екені жоғарыда баяндалды.

### 9.3 Осмостық қысым

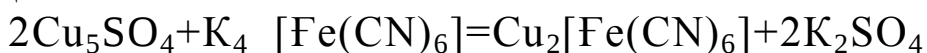
Осмостық қысымды түсіндіру үшін алдымен ерітінділердегі диффузияны қарастырайық. Мысалы, көк түсті мыс сульфатының бетіне жайлап айдалған су қоссақ, су молекулалары төменгі қабатқа, ал мыс сульфатының молекулалары жоғары қабатқа өтіп, бүкіл көлемде ерітіндінің қоюлығы (концентрациясы) теңескенге дейін диффузия құбылысы жүреді. Әрине бұл құбылыс еріген зат молекулаларының жылулық қозғалысының нәтижесінде энтропиялық фактордың әсерінен өздігінен жүреді. Ерітіндінің барлық жерінде химиялық потенциалы теңескенге дейін, яғни

ерітінді көлемінде олардың құрамдастарының бірдей болып таралуына дейін құрамдастар химиялық потенциал көп жерден аз жеріне қарай диффузияланады.

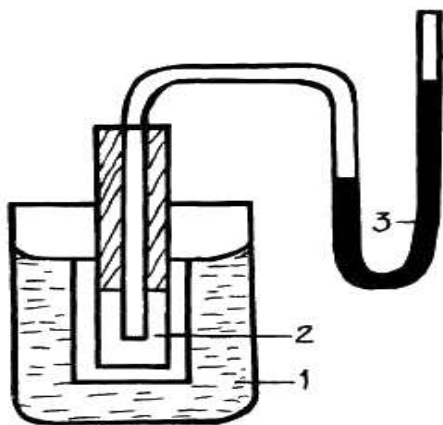
Енді жүйенің бір бөлігі екінші бөлігінен жартылай өткізгіш мембрана (жарғақ) арқылы бөлінетін жағдайды қарастырайық. Жартылай өткізгіш мембранада ерітіндінің бір құрамдасы өте алады (мысалы, су), ал екінші бір құрамдасы (мысалы, еріген зат) өтпейтін болғандықтан, бір бағытта жүретін яғни еріткіштің ерітіндіге қарай жүретін диффузияны байқауға болады. Міне осы бір бағытты диффузияны *осмос* деп, ал оны болдыратын мембрананың бірлік ауданына түсетін күшті *осмос қысымы* деп атайды.

Бұдан осмос кезінде де, диффузия кезіндегі сияқты, ерітіндінің қоюлығы көлемде толық теңесуге мәжбүр болатыны байқалады. Осмос кезінде бұл теңесу тек қана еріткіш молекулаларының мембранада өтуінен болады. Мембранада еріткіш молекулалары ғана өтіп, еріген зат молекулалары өтпейтін тесік ретінде қарастыруға болмайды, осмостың механизмі әр түрлі болуы мүмкін. Кейбір жағдайда мембранада тек еритін заттар ғана өтеді, кейбір жағдайда мембрана еріткішпен әрекеттесіп, оңай ыдырайтын аралық тұрақсыз заттар түзеді, сондай-ақ басқа да әр түрлі жағдайлар болуы мүмкін.

Жартылай өткізгіш мембраналарды үш түрлі топқа бөлуге болады. Біріншісі - жануарлар мен өсімдіктердің қабыршақтары, мысалы ішек немесе қуық қабыршақтары т.б., екінші топқа жасанды түрде органикалық заттардан алынған мембраналар (мысалы, коллодий, желатина, целлофанның қабыршақтары), үшінші топқа бейорганикалық заттардан алмасу реакциясы арқылы алынған тұнбалық мембраналар (мысалы, мыстың гексациано (II) ферраты  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). Оны ең алғаш 1877 ж. В. Пфеффер қант ерітіндісінің осмостық қысымын өлшеуге қолданды. Мыстың гексациано (II) ферратын мыс сульфаты мен калий гексациано (II) ферратын (сары қан тұзы) әрекеттестіріп алады:



Мыс гексациано (II) ферраты тұрақсыз болғандықтан, оны осмосқа қолдану үшін өте майда тесіктері бар затқа тұндырады (мысалы, саз балшықтан жасалған ыдысқа мыс сульфатын құйып, оны  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ерітіндісіне біраз уақыт батырады).



4.11-сурет. Осмометр: 1-еріткіш бар ыдыс; 2-ерітіндісі бар жартылай өткізгіш мембранамен бөлінген осмометр, 3-монумент

Ерітіндінің осмос қысымын өлшеу үшін жартылай өткізгіш қабырғасы бар осындай ыдысқа зерттейтін ерітіндіні құйып, оны тығыздап тығындайды да, тығынға түтікше енгізеді, ал түтікше монументрге жалғастырылады. Осмос қысымын өлшейтін осындай құралды *осмометр* деп атайды. Қарапайым осмометрдің құрылысы 4.11-суретте

көрсетілген.

Қант ерітіндісінің әр түрлі концентрациясының тағы басқа да заттардың осмос қысымын өлшеуді В. Пфеффер және Д. Фриз жасады. Олардың мәліметтеріне сүйене отырып Я. Вант-Гофф (1885 ж.) ерітіндідегі заттың күйі мен сол заттың газ күйіндегі жағдайының ұқсастығын айтты. Оны *Вант-Гофф заңы* деп те атайды. Заң былай тұжырымдалады: *ерітінді-еріткіш шекарасындағы ерітіндінің осмостық қысымы сол зат газ күйінде болып, ерітінді көлеміндей көлем және ерітіндінің температурасындағыдай температурада болса, сол газдың қысымына тең болады:*

$$P_{\text{осм}} \cdot V = n \cdot RT \quad (36)$$

Мұндағы  $P_{\text{осм}}$  - осмостық қысым,  $n / \text{м}^2$ ;  $V$  - ерітінді көлемі,  $\text{м}^3$ .

36-тендеуден:

$$P_{\text{осм}} = n/V \cdot RT = C \cdot R \cdot T \quad (37)$$

Вант-Гофф заңын тек сұйықтылған идеал ерітінділерге қолдануға болады, өйткені ондай ерітінділерде еріген зат молекулаларының өзара әрекеттесуі болмайды.

Вант-Гофф заңынан берілген температурадан осмостық қысым ерітінді қоюлығына тура пропорционал екенін көре аламыз:

$$P_{\text{осм}} = K m$$

мұндағы:  $K = RT$

Жоғарыда ерітіндінің қату температурасы төмендеген кезде де оның қоюлығына тура пропорционал болатыны баяндалды, сонда:

$$\Delta T_{\text{қт}} = K_{\text{қт}} \cdot m$$

Ендеше ерітіндінің осмостық қысымы мен оның қату температурасының арасында да өзара байланыс бар, оны былай көрсете аламыз:

$$P_{\text{осм.1}}/P_{\text{осм.2}} = \Delta T_{\text{қт.1}}/\Delta T_{\text{қт.2}} \quad (38)$$

Мұндағы  $P_{\text{осм.1}}$  және  $\Delta T_{\text{қт.1}}$  - бірінші ерітіндінің осмостық қысымы мен қату температурасының кемуі, ал  $P_{\text{осм.2}}$  -  $\Delta T_{\text{қт.2}}$  екінші ерітіндінің осмостық қысымы мен қату температурасының кемуі. Сонымен 38-теңдеуден мынадай тұжырым шығаруға болады: *екі ерітіндінің осмостық қысымдарының арақатынасы сол ерітінділердің қату температурасының кемуінің арақатынасындай болады.*

Қолданылатын мембрананың табиғатына байланысты осмостық қысымды өте дәл өлшеу оңай емес. Сондықтан осмостық қысымды өлшеуге қосымша тәсіл ретінде криоскопиялық тәсілді қолдануға болады. Криоскопиялық тәсілде ерітіндінің қату температурасының кемуін өте дәл өлшеуге болатынын жоғарыда айтылды.

О с м о с т ы қ қ ы с ы м н ы ң б и о л о г и я д а ғы м а ң ы з ы. Осмостық қысымның жануарлар мен өсімдіктердің тіршілігінде маңызы зор. Организмдерге керекті заттарды қорыту, заттардың алмасуы және т.б. су мен еріген заттардың организм қабыршақтарынан әр түрлі өту бейімділігіне байланысты. Организм торлары әр түрлі заттардың сулы ерітіндісінен (торлық шырын) тұратын протоплазмалық қышқылдардан құралған. Олардың осмостық қысымы су шекарасында 4-20 атм-ға тең. Егер ондай организм торларын суға немесе қоюлығы аз ерітіндіге батырсақ, онда су торға еніп, гидростатикалық қысым тудырады. Оны *тургор* деп атайды, басқаша айтқанда, ол тордың серпімділігін сипаттайды. Міне бұл қысым өсімдіктер мен жануарлар қабыршықтарының мықтылығы мен тұрақтылығын анытқай түседі.

Егер организм торларын таза айдалған суға батырсақ, онда олар алдымен ісініп, кейін олардың қабыршықтары жарылып кетуі мүмкін. Оны *лизис* деп атайды. Мысалы, эритроциттер суды қызыл түске бояйды (гемолиз). Ал егер организм торларын ондағы ерітіндіден қою (концентрлі) ерітіндіге салсақ, онда су протоплазмалық қабыршақтардан сыртқа шығатындықтан, торлар жиырылады. Бұл құбылыс *плазмолиз* деп аталады. Бұл құбылыс

кейбір тамақтарды, тұз немесе қантты өте көп мөлшерде қосып, консервірлеу үшін қолданылады. Сонда микроорганизмдер плазмолизге ұшырап, өмір сүруі нашарлайды.

Әр түрлі зерттеулер қызыл қан түйіршіктерінің осмостық қысымы (0,9% NaCl-дің немесе 0,15 м NaCl-дың) судағы ерітіндісінің осмостық қысымындай болатынын көрсетті. Сол себептен “физиологиялық ерітінділер” дегеніміз - сол 0,9% NaCl ерітіндісінің осмостық қысымын көрсететін ерітінділер. Бірдей осмостық қысым көрсететін ерітінділер *изотондық ерітінділер* деп аталады.

Олай болса, гемолиз бен плазмолиздің сол ерітінділердің изотондық қасиетіне негізделеді. Берілген изотондық ерітінділерден қоюлығы (концентрациясы) жоғары ерітінді - *гипертондық*, ал қоюлығы аз ерітінді - *гипотондық* ерітінді деп аталады.

Медицинада көп жағдайда изотондық ерітінділер қолданылады. Кейбір жағдайда гипертондық ерітінділер де (мысалы, көздің ішкі қысымы жоғарылайтын *глаукома* деген ауруға) қолданады. Оны күретамырға енгізгенде ол көздің алдыңғы жағындағы судың артық мөлшерін өзіне тартып алады.

Хирургияда гипертондық дәкелер қолданылады. Оларды NaCl-дың гипертондық ерітіндісіне батырып, жараның үстіне қойса, жараның іріңін осмостың заңына сәйкес дәкенің сыртына шығарады. Сол арқылы дененің жаралы жерлерін микроорганизмдерден тазартады. Осмостық қысымның өсімдіктер бойындағы суды таратуда әсері зор. Жапырақтар суды жоғалтқанда оны өсімдік бұтақтарынан осмостық сору арқылы алса, ал бұтақтар оны өсімдік тамырларынан, өсімдік тамырлары топырақ құрамынан алады.

Кейбір жануарлар мен адам организмдерінде осмостық қысым қалыпты температурада 7,7 - 8,1 атм аралығында болады. Оның өзгеруі сілекей, тер, су буы т.б. сияқты бөлінетін заттардың мөлшері арқылы әр түрлі жолдармен реттеледі.

Тұзды тамақ ішкенде шөлдеу, осмостық қысыммен түсіндіріледі, су ішкен кезде оның шамасы сол 8 атм-ға жақындап реттеледі. Осы сияқты көптеген мысалдар осмостық қысымның биологиядағы маңызының зор екенін көрсетеді.

#### 9.4. Коллигативтік қасиеттерді өлшеуге негізделген тәсілдерді салыстыру

Жоғарыда осмостық қысымның шамасы еріген заттың молекулалар санына тура пропорционал және еріген заттың табиғатына тәуелсіз екенін көрсеттік. Осыны сұйылған ерітіндінің басқа қасиеттерін (мысалы, еріткіштің бу қысымының төмендеуі, ерітіндінің қату температурасының төмендеуі, ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы) де айтуға болады.

Ендеше ерітіндінің коллигативтік қасиеттері бір-біріне тура пропорционал болып келеді. Олардың кез келгені еріген *заттың молекулалық массасын анықтауға* қолданылады.

Осы тәсілдердің дәлдігін (сезімталдығын) салыстырып көрейік. Сулы ерітіндіде еріген заттың концентрациясы  $m = 0,001$  болсын. Сонда будың қысымы мынадай болады:

$$(P^\circ - P) / P = N; N = 0,001 / (55,6 + 0,001) \approx 0,00002,$$

$$P^\circ - P = P \cdot 0,00002 \approx 0,0004 \text{ торр. (20}^\circ\text{C, } P^\circ = 17 \text{ торр).}$$

Ерітіндінің қату температурасының төмендеуі:

$$\Delta T_{\text{қт}} = K_{\text{қт}} m \approx 0,002^\circ (\text{KH}_2\text{O} = 1,86)$$

Ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы:

$$\Delta T_{\text{қн}} = E_{\text{қн}} m \approx 0,0005^\circ (\text{EH}_2\text{O} = 0,51)$$

Бұдан эбулиоскопиялық тәсілдің сезімталдығы криоскопиялық тәсілден аз екенін көреміз.

Ерітіндінің осмос қысымы:  $P_{\text{осм}} = 0,0082$  л атм/моль.  $K \cdot 293$   $K \cdot 0,001 \cdot \text{моль/л} \approx 0,024 \text{ атм} \approx 18 \text{ торр} \approx 240 \text{ мм } H_{\text{q.б}}$

Осыларды өзара салыстыра отырып, осмос қысымына негізделген тәсілдің дәлірек екенін айта аламыз. Алайда  $\Delta T_{\text{қт}}$  өте оңай өлшенеді, тек төменгі температурада заттардың ерігіштіктерінің азаюына байланысты болатындықтан көп қолданыла бермейді.

Қайнау температурасына сыртқы атмосфералық қысымның өзгеруінің де әсері болады. Бу қысымының төмендеуін анықтаудың да бір артықшылығы бар, оны  $T_{\text{қт}}$  және  $T_{\text{қн}}$  аралығындағы кез келген температурада анықтауға болады, бірақ бұл тәсілдің дәлдігі (сезімталдығы) аз.

Осмостық қысым арқылы еріген заттың молекулалық массасын анықтау үлкен молекулалық заттарға қолданылады. Басқа тәсілдер үлкен молекулалық заттардың массасын анықтау үшін қолданылмайды, өйткені еріген заттың қоюлығы аз болғандықтан, олардың дәлдігі де өте аз болады. Оның үстіне тек үлкен

молекулалық заттар өтпейтін мембрананы қолданып кіші молекулалық заттар қоспасының әсерін де жоюға болады.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Ерітінді дегеніміз не?
2. Ерітіндінің концентрациясы (қоюлығы) деп нені айтады? Концентрацияның қандай түрлерін білесіз?
3. Сұйықтық қандай жағдайда қайнайды ?
4. Еріткішке қарағанда ерітінді жоғары температурада қайнауға тиіс екенін график түрінде көрсетіңіз. Оны қалай түсіндіруге болады ?
5. Рауль заңын тұжырымдаңыз . Одан оң және теріс ауытқулар не себепті болады ? Мысал келтіріңіздер.
6. Д. П. Коноваловтың бірінші заңы қалай тұжырымдалады ?
7. Д. П. Коноваловтың екінші заңы нені көрсетеді? Азеотроптық ерітінділер деп нені айтады ?
8. Дағдарыстық температура дегеніміз не?
9. Ерімталданбау деп нені айтады ?
10. Өзара араласпайтын екі еріткіште қандайда-бір зат қалай таралады ?
11. Газдың сұйықтықтағы еруіне қандай факторлар қалай әсер етеді ?
12. Ерітіндінің коллигативтік қасиеттері деп нені айтады ? Оларға нелер жатады?
13. Эбулиоскопия дегеніміз не ?
14. Криоскопиялық әдіспен еріген заттың молекулалық массасын қалай анықтауға болады?
15. Криоскопиялық және эбулиоскопиялық әдістердің қайсысы тиімді? Неге?
16. Осмостық қысым дегеніміз не? Вант-Гофф заңы бойынша осмос қысымының формуласын жазыңыз.
17. 10 % қант ерітіндісінің қайнау температурасын есептеңіз.
18. 2,5 г электролит емес затты 100 г суда еріткенде алынған ерітінді – 1,55<sup>0</sup>С қатады. Еріген заттың молекулалық салмағын есептеңіз.
19. 2,7 г электролитті 100 г суда еріткенде алынған ерітінді 100,1<sup>0</sup>С қайнайды. Еріген заттың молекулалық салмағын есептеңіз.
20. 250 г судан және 54 г глюкозадан тұратын ерітінді қандай температурада қатады және қайнайды?
21. Азеотропты қоспа дегеніміз не? Мысалдар келтіріңіз.
22. Диаграмма бойынша сұйықтық пен бу мөлшері арасындағы қатынасты қалай есептеуге болады?
23. Қоспа 30% бензолдан және 70% ацетоннан тұрады. Қоспадағы компоненттерді көлемдік, мольдік және массалық мольдік үлестерін есептеңіз.
24. Төмендегі мәліметтер бойынша А және В заттарынан тұратын қоспаның  $t$  – құрам диаграммасын сызыңыз, А затының қайнау

температурасы  $50^{\circ}\text{C}$ , ал В –  $90^{\circ}\text{C}$ ; Азеотропты қоспаның қайнау температурасы  $68^{\circ}\text{C}$ , ал құрам 72 моль А және 28 моль В заттарынан тұрады. 10 моль А және 40 моль В затынан тұратын қоспаның қайнау температурасын және буының құрамын диаграмма бойынша анықтаңдар. Бұл қоспаның буы қай компонентте қаныққан?

25. Фенолды судан амил спиртімен экстракциялауға болады. Таралу коэффициенті 0,05. Су қабатындағы фенолдың концентрациясы 0,4 моль/л. 10 мл амил спиртімен бір және 5 рет экстракцияланған соң суда қанша фенол қалады?

26. 50 г анилинді 50 г сумен қосып, араластырғанда қоспа екі қабатқа бөлінеді. Олардың біреуіндегі анилиннің мөлшері 6 %, ал екіншісінде – 88%. Әрбір қабаттың массасын анықтаңыз.

27. Егер  $25^{\circ}\text{C}$  температура иодтың судағы ерігіштігі 0,35 г/л, ал  $K = 225$  болса, иодтың амил спиртіндегі ерігіштігі қандай?

- ***IV – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:***

Ерітінділерді және олардың жалпы сипаттамаларын; ертінділердің коюлығын және оларды анықтау тәсілдерін; сұйылтылған ерітінділердің қасиеттерін; Рауль заңын; бинарлық жүйедегі сұйықтық – бу тепе – теңдігінің диаграмасын; Коноваловтың бірінші және екінші заңдарын; азеотроптық ерітінділерді; сұйықтықтардың өзара еруін; заттың өзара араласпайтын екі еріткіште таралуын, таралу тұрақтысын; газдардың сұйықтықтағы ерітінділерін, еруге әртүрлі факторлардың әсерін; «ерімталданбау»-ды; И.М. Сеченов формуласын; қатты дененің сұйықтықтардағы ерітінділерін, олардың қасиеттерін, ерітіндінің коллигативтік қасиеттерін; молекулалық массасын анықтаудың эбулоскопиялық және криоскопиялық әдістерін; осмостық қысымды, осмостық қысымның биологиядағы маңызын; коллигативтік қасиеттерді өлшеуге негізделген әдістердің салыстырмалы сипаттамасын ***білуге тиістісіз.***

## V-тарау

### ЭЛЕКТРХИМИЯ. ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІ (ИОНИКА)

*Электрхимия* - химиялық энергия мен электрлік энергияның бір-біріне ауысу заңдылықтарын зерттейтін физикалық химияның үлкен бір саласы. Электрхимия электролиттердің қасиеттерін (*ионика*), электродтық процестердің кинетикасы мен термодинамикасын зерттейді (*электродика*).

Электрхимияның дамуы Л. Гальвани, А. Вольта, В.В. Петровтың еңбектерінен басталады. 1791 жылы көл бақаның жүйке жүйелерін зерттей отырып, Л. Гальвани көл бақаның аяғы мен екі металдан тұратын электрлік тізбекті пайдаланған. Ол электрді тек тірі организмде болады деп ойлаған. Ал 1799 жылы А. Вольт ғылымда бірінші рет гальваникалық элементтерден тұратын «*вольттық бағаналар*» деп аталатын батарея жасады. Бұл батареяның элементтері бір-бірінен бөлінген электролиттердің ерітіндісі мен өңделген мыс және мырыш табақшаларынан тұрады.

1807-1808 ж. Г. Дэви электролизді пайдалана отырып, сілтілік металдарды алды. 1834 ж. М. Фарадей электрхимияның негізі болған электролиздің екі заңын ашты. Бұл заңдар электрхимияның одан әрі дамуына мүмкіндік берді. Осы заңдарға негіздей отырып Д. Стоней электрді материя деп қарастыру керек екенін айтып, 1891 ж. электрлік зарядтың бірлігін “электрон” деуді ұсынды.

Электрхимияның жылдам дамуына 1887 ж. С. Аррениустың ашқан электролиттік диссоциация теориясының маңызы зор болды. XIX ғасырдың аяғы мен XX ғасырдың басында электрхимия физикалық химияның жеке бір саласы болып бөлінді. Мұнда С. Аррениус, Ф. Кольрауш, В. Оствальд сияқты ғылымдар еңбектерінің әсері мол болды.

Кеңес Одағында электрхимияның дамуына А.Н. Фрумкин, В.А. Кистяковский, Н.А. Изгарышевтардың мектептері үлкен үлес қосты. Академик А.Н. Фрумкиннің басшылығымен Кеңес ғылымы электрхимияның жаңа саласы - электрхимияның кинетикасының негізін салды.

Қазіргі кезде ғылым мен техникада зерттеулер мен өндірістік процестерді бақылауда электрхимиялық тәсілдер кеңінен қолданылуда. Атап айтқанда, олар - полярография, кондуктометрия, электрлік талдау, потенциометрия, поляризация және т.б.

## 1. Электролит ерітінділерінің ерекшеліктері

*Электролит* деп иондық өткізгіштік (II текті өткізгіштер) көрсететін ерітінділер мен таза заттарды айтады. Электрондық өткізгіштік (I текті өткізгіштер) көрсететін қатты заттар мен сұйықтықтардан электролиттердің айырмашылығы, оларда электр тоғы - оң (катиондар) немесе теріс (аниондар) - иондардың ағынынан болады. Электролиттерді *ионогендік* және *ионофорлық* деп екіге бөледі. Ионогендік электролиттер таза күйінде диссоциацияланбаған молекулалардан тұрады (мысалы,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$  және т.б.). Ионофорлық электролиттер ерімегеннің өзінде де олардың құрамында иондар болады. Бұған көптеген тұздар жатады.

Электролит ерітінділерін зерттеу - олардың қасиеттері бейэлектролиттер ерітінділерінің қасиеттерінен өзгеше екенін көрсетті. Мысалы, электролиттер (қышқыл, сілті, тұздар) ерітінділердің Рауль және Вант-Гофф заңдарына сүйеніп, олардың қайнау, қату температурасын, осмостың қысымын есептесек, қайнау температураның жоғарылауы, қату - температурасының төмендеуі, осмостық қысым электролит ерітінділерде дәл сондай концентрациядағы бейэлектролит ерітіндісінен көп болады. Вант-Гофф өзінің заңын электролит ерітінділеріне қолдану үшін заңның математикалық өрнегін көрсететін теңдеудің оң жағына *изотондық* деп аталатын коэффициент ( $i$ ) енгізді. Бұл коэффициенттің мәні тәжірибе арқылы анықталған электролиттер ерітінділері қасиеттерінің сандық мәндерін Рауль және Вант-Гофф заңдары арқылы табылған мәндеріне бөлгенге тең, яғни:

$$i = \Delta P' / \Delta P = \Delta t_{\text{қат}}' / \Delta t_{\text{қат}} = \Delta t_{\text{қайн}}' / \Delta t_{\text{қайн}} = P_{\text{осм}}' / P_{\text{осм}} \quad (1)$$

Мұндағы  $\Delta P'$ ;  $\Delta t_{\text{қат}}'$ ;  $\Delta t_{\text{қайн}}'$ ;  $P_{\text{осм}}'$  - тәжірибе жүзінде анықталған электролит ерітінділерінің бу қысымының төмендеуі, қайнау температурасының жоғарылауы, қату температурасының төмендеуі және осмостық қысымы.

Табылған изотондық коэффициенттің мәндерін Рауль және Вант-Гофф заңдарының математикалық теңдеулеріне қою арқылы олардың барлық сұйылтылған электролиттердің ерітінділеріне қолдануға болады:

$$P_C = (P_0 - P) / P_0 = i \cdot n / (n + n_0) \quad (2)$$

Мұндағы  $\Delta P_C$  - бу қысымының салыстырылмалы төмендеуі;  $P_0$  - еріткіштің қаныққан бу қысымы  $P$  - ерітінді бетіндегі еріткіштің

бу қысымы;  $n$  және  $n_0$  - ерітіндідегі еріген затпен еріткіштің мольдік үлестері:

$$\Delta T_{\kappa n} = iE C_m \quad (3)$$

$$\Delta T_{\kappa m} = iK C_m \quad (4)$$

$$P_{осм} = iC_m RT \quad (5)$$

Мұндағы:  $E$  - эбулиоскопиялық тұрақтылық;  $K$  - криоскопиялық тұрақтылық;  $C$  - моляльдік,  $C_m$  - молярлық концентрациялар (қоюлықтары).

Бұл теңдеулердегі изотондық коэффициенттің мәндері бейэлектролиттер үшін әрқашанда бірге тең ( $i=1$ ), ал электролиттер үшін ол бірден көп ( $i>1$ ) болады. Изотондық коэффициенттің мәні электролиттер үшін олардың табиғаты мен концентрациясына байланысты. Ал бір электролиттің белгілі бір концентрация үшін оның мәні 2-5 - теңдеулердің бәрінде бірдей.

Электролит ерітінділеріндегі жоғарыда айтылған ерекшеліктер тек С. Аррениустың электролиттік диссоциация теориясы ашылғаннан кейін ғана түсіндірілді.

## 2. Электролиттік диссоциация теориясы

Ең алғаш 1805 ж. Ф.И. Гроттус электролит ерітінділерде электр тоғы бос иондардың тасымалдануы деп түсіндірді. Еріген заттың ионға айналуын ол тек электр тоғының әсерінен болады деді.

1878 ж. Р.Э. Ленц еріген заттың молекулалары еріген кезде ыдырайды, өзара немесе еріткіш молекулаларымен жиынтық қосылыстар түзеді деген тұжырым жасады. 1881 ж. Н.Н. Кояндер қышқылдардың судағы ерітінділерінің химиялық активтілігі мен олардың электрөткізгіштіктерінің арасында параллелизм болатынын тапты.

Осы аталған және т.б. ғалымдардың зерттеулері 1887 ж. электролиттік диссоциация болжамының тууына себеп болды. С. Аррениус жасаған ол болжам бойынша электролиттердің молекулаларының суда ерігенді оң (катиондарға) және теріс зарядты иондарға (аниондарға) ыдырайды. Бұл болжамды одан ары тексеру нәтижесінде Аррениус ғылымға *электролиттік диссоциация теориясын* енгізді.

Алайда бұл теория бойынша электролит ерітіндісі еріген заттың молекулалары мен иондары және еріткіш молекулалары механикалық қоспа ретінде қаралды, яғни осы айтылған бөлшектердің өзара әрекеттесуі қарастырылмады. Электролиттік

диссоциация кезінде барлық молекулалар емес, тек олардың диссоциациялану дәрежесіне тең бөлігі ғана иондарға ыдырайды деп қарастырылды.

Диссоциациялану процесін былай жазамыз:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ . Бұл массалардың әрекеттесу заңына бағынып, диссоциациялану тұрақтысымен ( $K_D$ ) сипатталады, яғни:

$$K_D = [H^+][A^-]/[HA]$$

Ал молекулалардың иондарға ыдырауы диссоциациялану дәрежесімен ( $\alpha$ ) анықталады. Диссоциациялану дәрежесі деп иондарға ыдыраған молекулалар санының ерітіндіге енген молекулалардың жалпы санына қатынасын айтады:

$$\alpha = \frac{\text{диссоциацияланған молекулалар саны}}{\text{молекулалардың жалпы саны}}$$

Әдетте  $\alpha$ -ның мәні 0 мен 1-дің ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) аралығында болады. Егер молекулалар толық диссоциацияланса  $\alpha = 1$  болады.

Д. М. Менделеевтің гидраттар теориясына сүйеніп 1891 ж. А. Каблуков иондар су молекулаларымен әрекеттесіп, ауыспалы құрамдағы гидраттар түзетінін айтты.

Электролиттік диссоциация теориясын дамытуда В. А. Кистяковский, Л. В. Писаржевский және олардың шәкірттері еңбектерінің маңызы зор болды.

Электролиттік диссоциация құбылысы тек су ерітіндісінде ғана емес, басқа да, әсіресе диэлектрлік тұрақтылығы жоғары еріткіштерде де (тіпті органикалық еріткіштерде) байқалды. Әдетте жоғары диэлектрлік тұрақтылықты молекулалары күшті полярлы болатын сұйықтықтар көрсетеді.

Электролит иондарының салдарынан болатын электр өрісінің әсерінен полярлы молекулалар белгілі бір бағытпен иондарға бағытталып, оларды өздеріне тартып, арасындағы байланыстарды азайтады.

Иондар арасындағы тартылу электростатикалық күшпен Кулон заңы бойынша анықталады:

$$f = \kappa \cdot q_1 \cdot q_2 / \epsilon r^2$$

Мұндағы:  $f$  - Кулон күші (электростатикалық күш);  $q_1, q_2$  - иондардың зарядтары;  $\epsilon$  - диэлектрлік тұрақтылық;  $r$  - иондардың арақашықтығы.

Молекулалар ионға ыдырағанда олар еріткіш молекулалармен әрекеттесіп *сольваттар* (су болған жағдайда *гидраттар*) түзетіні анықталды. Ерігенде иондардың түзілуі олардың сольваттануының

арқасында жүйенің Гиббс энергиясын азайтады. Сонымен, диссоциациялану кезінде иондардың еріткіш молекулаларымен әрекеттесуінің маңызы зор екені айқындалды.

Су ерітінділеріндегі иондардың гидраттануы (гидратациялануы) И.А. Каблуков және Джоульдың еңбектерінде көрсетілді. Иондардың гидратациялануы олардың бір-біріне қайта қосылып (қарама-қарсы иондардың), молекула түзілуіне кедергі болады.

Әрине, әр түрлі иондардың гидратациялану дәрежелері де әр түрлі болады. *Гидратациялану дәрежесі* деп берілген ионмен байланысқан су молекулаларының санын айтады. Егер еріткіш судан басқа сұйық болса, онда *сольватациялану дәрежесі* деп аталады.

Әдетте гидратациялану кезінде жылу бөлінеді. Ол *гидратациялану жылуы* деп аталады. Гидратациялану жылуы деп ионның газ күйінен ерітіндіге айналу процесіне сәйкес келетін жылуды айтады.

Гидратациялану жылуы мен гидратациялану дәрежесіне иондардың зарядтары мен радиустары, ерітіндінің концентрациясы (қоюлығы) әсер етеді. Бір валентті катиондар мен аниондар үшін, олардың радиустары мен гидратациялану жылуларының арасында төмендегідей қатар болатынын К.П.Мищенко көрсеткен болатын:

|                       |                        |                         |                        |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Катиондар: ккал/моль: | Li <sup>+</sup><br>127 | >Na <sup>+</sup><br>101 | >K <sup>+</sup><br>81  | Rb <sup>+</sup><br>75 | >Cs <sup>+</sup><br>67 |
| Аниондар: ккал/моль:  | Г <sup>-</sup><br>116  | >Cl <sup>-</sup><br>84  | >Br <sup>-</sup><br>76 | J <sup>-</sup><br>67  |                        |

Ал зарядтары өскен сайын олардың гидратациялану жылуы да өседі. Мысалы, мырыш катионының (Zn<sup>2+</sup>) гидратациялану жылуы 496 ккал/моль болса, литий катионының (Li<sup>+</sup>) гидратациялану жылуы - 127 ккал/моль.

Фтор анионы (F<sup>-</sup>) = 116 ккал/моль болса, ал сульфат анионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 256 ккал/моль болады.

Әдетте ерітіндінің концентрациясы азайған сайын гидратациялану дәрежесі артады. Гидратациялану кезінде иондардың электрондық қабаттары деформацияланып, олардың қасиеттері де өзгертін жағдайлар кездеседі. Мысалы, кобальт, мыс иондарының гидратациялануына олардың түстері өзгереді.

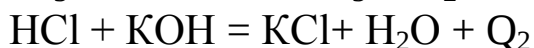
Сонымен гидратациялану кезінде бөлінетін энергия электролиттің диссоциациясына және иондардың өзара қайта қосылмауына көп әсер етеді, ал электролиттердің ерітінділерінде болатын ерекшеліктер электролиттік диссоциация кезінде пайда болатын иондардың салдарынан ерітіндіде жалпы бөлшектер саны бейэлектрлиттің ерітіндідегі санынан көп болуымен түсіндіріледі. 2-5-теңдеулеріндегі  $i$ -дің мәні осы санның қанша есе көп екенін көрсетеді.

Әлсіз электролиттердің ертінділері үшін  $i$  еріген заттың жалпы бөлшектері санының диссоциация болмаған жағдайдағы санына қатынасын көрсетеді:

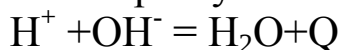
$$i = [(1-\alpha)N - \alpha nN] / N = [1 + \alpha(n-1)N] / N = 1 + \alpha(n-1)$$

Мұндағы  $N$ -еріген заттың молекулаларының саны;  $\alpha$  - диссоциациялану дәрежесі;  $(1-\alpha)N$  -диссоциацияланбаған молекулалар саны;  $n$ -бір молекула диссоциацияланғанда пайда болатын иондар саны.

Электролиттік диссоциациялану теориясы күшті қышқылдар күшті негіздермен әрекеттескенде бөлінетін бейтараптану жылуы олардың табиғатына байланыссыздығы, тұздардың ерітінділерін қосқанда іс жүзінде жылу эффектісінің болмайтыны сияқты фактілер бар. Мысалы, мына төмендегі реакцияларды қарастырсақ:



Бұл екі реакцияның тұз түзу жылулары бірдей, яғни:  $Q_1 = Q_2$ . Бұл осы қарастырылған екі жағдай да іс жүзінде сутек ионы гидроксид иондарының әрекеттесуінен судың түзілу реакциясы екенімен түсіндіріледі. Сондықтан жоғарыдағы екі реакцияның эффектісі бірдей. Оны былай көрсетуге болады:



Электролиттік диссоциациялану теориясы “қышқыл”, “негіз”, “буферлік сыйымдылық” деген түсініктерге ғылыми анықтамалар беріп, индикаторлар теориясын жасап, тұздардың гидролизі, сатыланып диссоциациялану т.б. құбылыстарды айқындады.

Алайда бұл теорияның көптеген тұжырымдарын, әсіресе диссоциациялану реакцияларына массалардың әсер ету заңын пайдаланып шығарған сандық мәліметтерді көбінесе өте сұйылтылған және диссоциациялану дәрежесі аз ерітінділерге ғана қолданылғанмен, концентрлі ерітінділерге қолдануға болмайды.

### 3. Әлсіз және күшті электролиттер. Оствальдтың сұйылту заңы

Электролиттің күшін диссоциациялану дәрежесімен немесе диссоциациялану тұрақтысымен сипаттауға болады. Егер концентрациясы бірдей электролиттерді өзара салыстыратын болсақ, онда  $\alpha < 2\%$  болатын электролиттер *әлсіз электролиттер* деп аталады. Оларға  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  т.б. жатады. Егер  $2\% < \alpha < 30\%$  болса, онда ерітіндіде *орташа электролит* болғаны. Мысалы,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  т.б. Егер  $\alpha > 30\%$  болса, онда ондай ерітінділер *күшті электролит* болғаны. Күшті электролиттерге  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сияқты қышқылдар, сілтілер және суда еритін тұздар жатады.

Электролит күшін  $K_D$ -мен де сипаттауға болатынын айттық. Егер  $K_D > 10^{-2}$  болса, онда электролит күшті болғаны, егер  $K_D = 10^{-2}:10^{-4}$  болса, онда орташа болғаны. Ал әлсіз электролиттердің диссоциациялану дәрежесі  $10^{-5}$  пен  $10^{-9}$  аралығында болады.

Электролиттік диссоциация әлсіз электролиттер үшін қайтымды процесс болғандықтан, олар әсер етуші массалар заңын қолдануға болатынын айттық. Мысалы, сірке қышқылының диссоциациялануын былай жазуға болады:

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$  Оның диссоциациялану тұрақтысы:

$$K_D = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (8)$$

Мұндағы анионды  $A^-$  деп, катионды  $K^+$  деп, алсақ диссоциацияланбаған молекуланы  $KA$  деп белгілесек, жалпы түрде 8-теңдеу мына түрге келеді:

$$K_D = [K^+][A^-]/[KA] \quad (9)$$

Диссоциациялану дәрежесін  $\alpha$  деп белгілесек, онда:

$$[K^+] = [A^-] = \alpha/V \quad (10)$$

Мұндағы  $V = 1$  моль электролиті бар ерітіндінің көлемі, л. Бұл жағдайда диссоциацияланбаған молекулалар  $i - \alpha$  болады да, оның концентрациясы мынаған тең:

$$[KA] = (1 - \alpha)/V \quad (11)$$

Енді  $[K^+]$ ,  $[A^-]$  және  $[KA]$ -ның мәндерін 9-теңдеуге қойсақ, диссоциациялану константасы былай өрнектеледі:

$$K_D = \alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (12)$$

Мұндағы  $1/V = C$  болғандықтан, ( $C$ -электролиттің концентрациясы, моль/л), 12-теңдеуден мынаны аламыз:

$$K_D = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \quad (13)$$

Бұл теңдеу - *Оствальдтың сұйылту заңының* математикалық өрнегі. Оны Оствальд 1888 ж. ұсынған болатын.

Белгілі бір температурада, берілген еріткіште қарастырылған электролит үшін анықталған диссоциациялану дәрежесі тек әлсіз электролиттің өте сұйылтылған ерітіндісінде ғана тұрақты шама болады.

Әлсіз электролиттердің диссоциациялану дәрежесі аса көп сұйылтылмаған ерітінділер үшін өте аз шама, сол себепті теңдеудегі (13)  $(1-\alpha) \approx 1$  деп есептеп, мына өрнекті жазуға болады:

$$K_D = \alpha v^2 C \text{ немесе } \alpha = \sqrt{K_D / C} \quad (14)$$

Бұл теңдеу әлсіз электролиттің белгілі бір концентрациясында диссоциациялану тұрақтысы белгілі болған жағдайда оның диссоциациялану дәрежесін есептеудің ең қарапайым тәсілін береді.

Диссоциациялану константасын және оның температураға байланыстылығын біле отырып, диссоциациялану процесінің  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  және  $\Delta S$  сияқты термодинамикалық шамаларын да есептеуге болады. Ол үшін Вант-Гофф жасаған химиялық реакцияның изотермасы мен изобара теңдеулерін пайдаланады. Сонда:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (15)$$

$$(d \ln K / dT)_p = \Delta H / RT^2 \quad (16)$$

$$(d \Delta G / dT) = -\Delta S^\circ \quad (17)$$

#### 4. Күшті электролиттер теориясы

Оствальдтың сұйылту заңы бойынша әлсіз электролиттер үшін диссоциациялану тұрақтысы ерітіндінің сұйылуына қарамастан, тұрақты шама болса, күшті электролиттер үшін ерітіндінің концентрациясы өзгергенде, ол да өзгеріп отырады.

Д.П. Коновалов, И.А. Каблуков алған мәліметтері бойынша массалардың әсер ету заңын күшті электролиттердің диссоциациялануына қолдануға болмайды.

Массалардың әсер ету заңын күшті электролиттерге қолдануға болмайтын себебі, біріншіден, иондардың концентрациясын дұрыс есептей алмайтындықтан, екіншіден, бұл заңды шын мәнінде тек идеал жүйелерге қолдану керек.

1923 ж. П. Дебай мен Э. Гюккель күшті электролиттердің теориясын ұсынды. Бұл теория бойынша күшті электролиттер молекулалары іс жүзінде иондарға тек сұйық ерітінділерде ғана емес, сонымен қатар, концентрлі қою ерітінділерде де толық

ыдырайды. Бұл теория бойынша әрбір ион өзінің айналасындағы иондармен әрекеттеседі. Әдетте аттас зарядты иондардың бірін-бірі тебетіні, ал қарама-қарсы зарядталған иондардың өзара тартылатыны белгілі. Осы себептен әрбір ион өзіне заряды қарсы иондардың қоршауында болады да, ал аттас иондар сәл қашығырақ орналасады. Бір ионның айналасындағы иондардың тобы *иондық атмосфера* деп те аталады. Иондық атмосфераның орталығы болған ион басқа бір ионның иондық атмосферасының құрамына енеді. Концентрлі ерітіндіде ионның жылжуына қарсы иондар кері әсер етеді. Сондықтан ионның қозғалғыштығы азайып, ерітіндінің электрөткізгіштігі, осмостық қысымы және диссоциациялану дәрежесі кемиді.

Бұл теория иондық атмосфераның радиусы мен электролит концентрациясының арасындағы байланысты және ерітіндіні араластырғандағы иондық атмосфераның қайта құрылу жылдамдығын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл теорияны әрі дамытуда концентрациясы жоғары ерітінділерде иондардың ассоциациясы болатынын көрсетті (В.К. Семенченко), оның үстіне еріткіш молекулалары иондарды сольваттай отырып, өздері поляризацияланады да, олардың құрылысы мен қасиеттері өзгереді. Әсіресе су ерекше қасиеттер көрсетеді. Барлық еріткіштер температура артқан сайын сольваттауды азайтса, су молекулалары, керісінше, температура артқан сайын иондарды гидраттауы өсетінін алғаш К.П. Мищенко дәлелдеп берді.

Ерітінділерді термодинамикалық сипаттау үшін *активтілік* ( $a$ ) және *активтілік коэффициенті* ( $\gamma$ ) сияқты шамалар қолданылады.

$$\gamma = a/c = a/m \quad (18)$$

Мұндағы:  $c$  - концентрация (қоюлық),  $m$  - мольдік концентрация. Сұйылтылған ертінділер үшін  $\gamma = 1$ ,  $a=c$ , ал концентрация артқан сайын  $\gamma$  -ның мәні азаяды. Активтілік коэффициенті молекулалардың толық диссоциацияланбауын, иондардың өзара тартылуын, олардың гидратациясын көрсетеді.

Электролиттің ерітіндісінде химиялық потенциал төмендегі өрнекпен анықталады:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (19)$$

Мұндағы  $\mu_0$  - активтілік бірге тең болғандағы ( $a=1$ ) химиялық потенциал. Активтіліктің мәнін 18-теңдеуден анықтап, 19-теңдеуге қойсақ, төменгі теңдеуді аламыз:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln m + RT \ln \gamma \quad (20)$$

Активтік коэффициентінің мәнін ерітіндінің қату температурасының төмендеуі, қайнау температурасының жоғарылауы, осмостық қысым т.б. шамалар бойынша анықтауға болады.

Электролиттердің ерітіндісін қарастырғанда *иондық күш* деп аталатын түсінік кең қолданылады. Иондық күш деп ерітіндідегі барлық иондардың концентрациясы мен зарядтары квадраттарының көбейтіндісі қосындыларының жартысын айтады, яғни:

$$J = 1/2 \sum m_i Z_i^2$$

Мұндағы  $J$  - иондық күш;  $m_i$  - молярлық концентрация;  $z_i$  - ионның заряды. Мысалы, 1 л ерітіндіде 0,05 моль натрий ацетаты және 0,01 моль алюминий сульфаты болса, онда оның иондық күші былай есептеледі:

$$J = 1/2(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 2^2) = 0,20$$

Егер ерітіндіде тек бір зарядты ион болса, онда иондық күш ерітіндінің жалпы молярлық құрамына тең болып шығады.

Тәжірибелердің мәліметтері бойынша электролиттің активтілік коэффициенті тек иондық күшке байланысты, ал иондық күш бірдей болған жағдайда ол да тұрақты және басқа электролиттердің қатысуына тәуелсіз болады.

Ол *иондық күштің ережесі* деп те аталады. Алғаш рет оны 1921 ж. Г. Льюис пен М. Рендалл көрсеткен болатын. Бұл ереже  $J$  - дің мәні 0,02-ге тең болғанға дейін ғана орындалады. Дебай мен Гюккельдің теориясы бойынша:

$$\lg \gamma = -A \sqrt{J} \quad (22)$$

$$\text{Мұндағы: } A = 1,82 \cdot 10^6 \cdot Z_1 Z_2 / (\varepsilon \cdot T)^{3/2} \quad (23)$$

23-теңдеудегі  $\varepsilon$  - диэлектрлік тұрақтылық;  $T$  - температура, К.

Бинарлық электролиттер үшін (NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub> және т.б.)  $J = m$ , ендеше 25<sup>0</sup>С су ерітінділері үшін:

$$\lg \gamma = -0,51 z^2 \sqrt{J} \quad (24)$$

Бұл өрнек *Дебай мен Гюккельдің шектік заңы* деп аталады. Иондық күшті анықтау биохимиктер үшін биологиялық зерттеулер жүргізуде өте қажет. Мысалы, кейбір электролиттердің организмге әсерін білу үшін өте дәл тәжірибелерде ерітінділердің иондық күштерін бірдей етіп даярлау керек. Көптеген NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> сияқты электролиттер жануарлардың клеткалары мен кант

құрамының негізгі құрамдас бөліктері болып табылады. Жануарлар қанының иондық күші шамамен 0,15-ке тең.

## 5. Электродиттердің электрөткізгіштігі

Электродит ерітінділерінің электр тоғын өткізуі ондағы иондардың қозғалғыштығына байланысты болады. Осы құбылысты зерттеу ерітіндінің көптеген қасиеттері туралы мәліметтер береді. Атап айтқанда, әлсіз электродиттердің диссоциациялану дәрежесін, диссоциациялану тұрақтысын, ал күшті электродиттер болса, олардың активтіліктері мен активтілік коэффициенттерін және изотондық коэффициентін табуға болады.

Заттың электр тоғын өткізу мүмкіндігі электрөткізгіштікпен (немесе оған кері шама кедергімен) сипатталады. Электрөткізгіштікті анықтау үшін ерітіндінің кедергісін өлшеу жеткілікті. Физика курсынан кедергінің өткізгіш ұзындығына  $l$ , көлденең қимасының ауданына  $S$  және меншікті кедергісіне байланысты екені белгілі:

$$R = \rho \quad (25)$$

Әдетте өткізгіштің кедергісі Ом-мен өлшенеді. Ал меншікті кедергі  $\rho$ ; деп 1 см өткізгіштің кедергісін айтады, оның бірлігі - Ом · см. Ендеше электрөткізгіштік кедергіге кері шама болғандықтан, мынадай өрнекпен анықталады:

$$\alpha = \frac{1}{\rho S l} \quad (26)$$

Мұндағы  $\alpha$  - электрөткізгіштік, оның бірлігі - ом<sup>-1</sup>,  $\frac{1}{\rho}$  - меншікті электрөткізгіштік.

*Меншікті электрөткізгіштік* деп берілген өткізгіштің қабырғасы 1 см болатын текшенің электродтар ауданы 1 см<sup>2</sup> болғандағы электрөткізгіштікті айтады. Мұның бәрі бірінші текті өткізгіштер үшін көрсетілді. Ал екінші текті өткізгіштер үшін (электродиттер үшін) олардың меншікті электрөткізгіштігі бірінші текті өткізгіштерге қарағанда әлдеқайда аз болады және ол 10<sup>-2</sup>÷1 ом<sup>-1</sup>, сек<sup>-1</sup> аралығында өзгереді. Ом заңы бойынша:

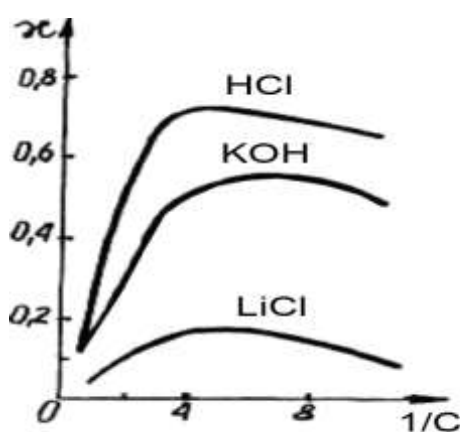
$$J = E/R \quad (27)$$

Мұндағы  $J$  ток күші;  $E$  кернеу.

27-теңдеуге  $R$ -дің мәнін 25-теңдеуден тауып қойып,  $\kappa$ -ны.  $\kappa$  арқылы өрнектеп жазсақ, мынадай теңдеу аламыз:

$$J = \frac{\kappa E}{l} \quad (28)$$

$$\text{бұдан } \kappa \text{ -ны тапсақ: } \kappa = J/E l \quad (29)$$



**5.1-сурет. Меншікті электрөткізгіштің сұйылтуға байланысты өзгеруі**

Ендеше, электролиттің меншікті электрөткізгіштігі қалыңдығы 1 см көлденең қимасының ауданы  $1 \text{ см}^2$ , потенциал градиенті 1 в/см ерітіндінің бойынан өткен токқа тең.

Электролит ерітіндісінің электрөткізгіштігі ерітіндінің көлденең қимасынан бірлік уақытта өткен иондардың мөлшерімен

анықталады. Ал ол болса бірлік көлемдегі ерітіндінің иондарына, олардың қозғалу жылдамдығына, зарядтарына және ерітіндінің температурасына байланысты болады. Егер ерітіндіні сұйылтса, онда оның меншікті электрөткізгіштігі артады да белгілі бір максимумға жетіп, одан әрі сұйылғанда оның электр өткізгіштігі қайтадан төмендейді (5.1-сурет) Оның себебі концентрлі ерітіндіде молекулалардың нашар диссоциациялануының нәтижесінде иондар саны азаяды. Сұйылта бастаған кезде иондар саны көбейеді де, ерітіндінің меншікті электрөткізгіштігі артады.

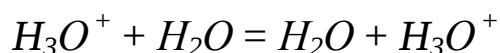
Одан әрі сұйылту бірлік көлемдегі иондардың абсолюттік санын азайтатындықтан, меншікті электрөткізгіштің мәні төмендейді. Әр түрлі электролиттердің иондарының электр өрісінде қозғалуы (жылжуы) да әр түрлі болады. Төменгі кестеде кейбір иондардың потенциал градиенті 1 в/см болғандағы жылжу жылдамдықтары көрсетілген. Ол иондардың *абсолюттік жылдамдығы* деп аталады ( $V^0$ ).

**5.1-кесте. Иондардың жылжу жылдамдықтары (см/сек), (потенциал градиенті 1 в/см, температура  $18^\circ\text{C}$ )**

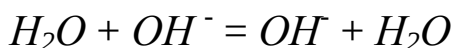
| Катиондар       | $V_k^0$              | Аниондар         | $V_a^0$              |
|-----------------|----------------------|------------------|----------------------|
| $\text{H}^+$    | $33,6 \cdot 10^{-4}$ | $\text{OH}^-$    | $18,7 \cdot 10^{-4}$ |
| $\text{Li}^+$   | $3,5 \cdot 10^{-4}$  | $\text{Cl}^-$    | $6,8 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{Na}^+$   | $4,4 \cdot 10^{-4}$  | $\text{I}^-$     | $7,0 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{K}^+$    | $6,7 \cdot 10^{-4}$  | $\text{NO}_3^-$  | $6,4 \cdot 10^{-4}$  |
| $\text{NH}_4^+$ | $6,7 \cdot 10^{-4}$  | $\text{MnO}_4^-$ | $5,6 \cdot 10^{-4}$  |

Иондардың қозғалу жылдамдықтарының аз болуын олардың ерітіндіде сольваттануымен (гидраттануымен) және ортаның кедергісімен түсіндіруге болады.

5.1-кестеден сутек және гидроксид иондарының жылдамдықтарының мәнінің көп екені көрініп тұр. Оның себебі гидроксоний ионы ( $H_3O^+$ ) мен су молекуласының және су молекуласы мен гидроксид ионының арасында сутек катионы (протон) алмасады:



және:



Бұл процестердің жылдам жүретіні сонша - белгілі бір  $H_3O^+$  ионының өмір сүру уақыты небәрі  $10^{-11}$  сек.

Катиондар ( $V_k^0$  немесе  $V_+^0$ ) мен аниондардың ( $V_a^0$  немесе  $V_-^0$ ) жылжу жылдамдықтары жалпы алғанда бірдей емес. Сондықтан олардың таситын электр мөлшері де әр түрлі. Электрдің әр түрлі иондарының таситын мөлшерін *иондардың тасымалдау саны* деп атап, катиондар үшін  $t_+$  немесе  $t_k$ , ал аниондар үшін  $t_-$  немесе  $t_a$  деп белгілейді:

$$t_+ = V_+ / (V_+ + V_-); t_- = V_- / (V_+ + V_-)$$

Әдетте температура  $1^0$  -қа артқанда, электролит ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігі шамамен 2%-ға артады. Оның себебі температура артқан сайын еріткіштің тұтқырлығы азаяды және иондардың кинетикалық энергиясы көбейеді.

Біз жоғарыда меншікті электрөткізгіштіктің не екенін түсіндірдік.

Эквиваленттік электрөткізгіштік деген ұғымда кең қолданылады. *Эквиваленттік электрөткізгіштік* ( $\lambda_v$ ) деп әрқайсысы  $1 \text{ см}^2$  электродтардың арақашықтығы  $1 \text{ см}$  болғанда, сол аралықтағы көлемі ( $V \text{ см}^3$ ) ерітіндінің электрөткізгіштігін айтады. Меншікті электрөткізгіштік пен эквиваленттік электрөткізгіштің арасындағы қарым-қатынасты 5.2-суреттен көруге болады.  $1 \text{ см}^3$  ерітіндінің электрөткізгіштігі  $\kappa$  болғандықтан көлемі  $V \text{ см}^3$  1 г-эquiv электролитті бар ерітіндінің электрөткізгіштігі ( $\lambda_v$ ) мынаған тең болады:

$$\lambda_v = \kappa \cdot V \quad (30)$$

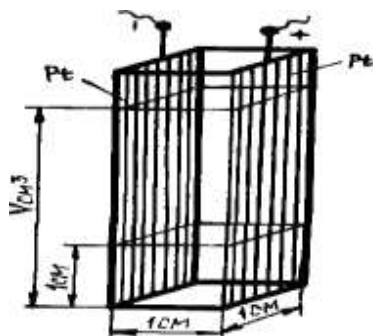
Әдетте сұйылтуды литр (л) бойынша өрнектейді:

$$V \text{ см}^3/1000 = V (\text{л})$$

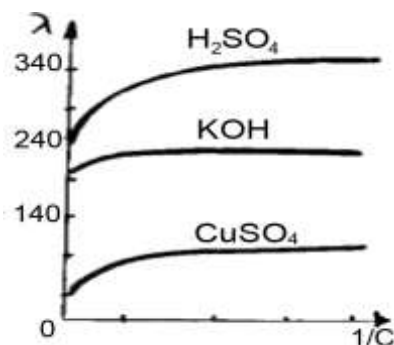
Сонда 30-теңдеу былайша жазылады:

$$\lambda_v = \alpha \cdot 1000 \cdot V = \alpha 1000 / C \quad (31)$$

Бұл теңдеудегі  $C$  - ерітіндінің концентрациясы (г-экв/л)  $1000 \cdot V$  - миллилитр мөлшерін көрсетеді:  $1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$  деп қарастырсақ,  $\alpha$  - ның бірлік өлшемі  $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г} = \text{экв}^{-1}$  болады.



5.2-сурет. Меншікті және эквиваленттік электрөткізгіштіктердің өзара байланыстылығы



5.3-сурет. Эквиваленттік электрөткізгіштіктің сұйылтуға байланысты өзгеруі

Сұйылтуға байланысты иондар саны көбейетіндіктен, ал электрод араларындағы электролит мөлшері тұрақты болғандықтан (1 г-экв) эквиваленттік электрөткізгіштік те сұйылтуға байланысты артады. Белгілі бір сұйылтуда электролит толық диссоциацияланатындықтан ( $\alpha = 1$ ), одан әрі сұйылту эквиваленттік электрөткізгіштің мәнін өзгертпейді және эквиваленттік электрөткізгіштің максимал (ең үлкен) мәні болады. Эквиваленттік электрөткізгіштің сұйылтуға байланысты өзгеруі 5.3 - суретте көрсетілген. Ерітіндідегі иондар саны тұрақты болғандықтан, эквиваленттік электрөткізгіштік белгілі бір сұйылтудан әрі өзінің мәнін өзгертпейді. Осы эквиваленттік электрөткізгіштің шектік және ең үлкен мәні шексіз сұйылтудың нәтижесінен болғандықтан, оны *шексіз сұйылтудағы электрөткізгіштік* деп атап,  $\lambda_{\infty}$ -мен белгілейді.

Шексіз сұйылтқандағы эквиваленттік электрөткізгіштің катиондары мен аниондарының ( $\lambda_+$  және  $\lambda_-$ ) қозғалуынан болатын иондық өткізгіштіктердің қосындысынан тұрады:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (32)$$

32-теңдеу *Кольрауш заңы* деп аталады. Бұл теңдеудегі  $\lambda_+$  мен  $\lambda_-$  иондық өткізгіштік немесе иондық электрөткізгіштер деп аталады.

Қарастырған иондардың электрөткізгіштерін кейде иондардың қозғалғыштығы деп те атайды. Ал иондардың қозғалғыштығы иондардың абсолюттік жылдамдығын электрөткізгіштіктің бірлігімен өрнектеген шамаға тең, яғни:

$$\lambda_+ = F \cdot V_+; \lambda_- = F \cdot V_- \quad (33)$$

Мұндағы  $F$  - Фарадей саны.

$$\text{Ендеше: } \lambda_\infty = F(V_+ + V_-) \quad (34)$$

Бұдан шексіз сұйылтқандағы электрөткізгіштік Фарадей санын иондардың абсолюттік жылдамдығының қосындысына көбейткенге тең болатынын көреміз.

Әлсіз электролиттер үшін әр түрлі сұйылтудағы эквиваленттік электрөткізгіштік сол концентрацияға сәйкес түзілген иондар санына яғни диссоциациялану дәрежесіне байланысты болады. Сондықтан:

$$\lambda_v / \lambda_\infty = \alpha / \alpha_\infty \quad (35)$$

Ал шексіз сұйылтқанда  $\lambda_\infty$  болғандықтан:

$$\lambda_v = \alpha_v \cdot \lambda_\infty \quad (36)$$

Әлсіз электролит үшін эквиваленттік электрөткізгіштіктің концентрацияға байланыстылығын былай да көрсетуге болады:  $\lambda = \alpha(\bar{c})$

Әлсіз электролиттердің диссоциациялану коэффициенті 13-теңдеумен анықталатынын айтқанбыз. Егер 34-теңдеуден диссоциациялану дәрежесін тапсақ, онда оны былай жазуға болады:

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty \quad (37)$$

$\alpha$ -ның мәнін Оствальдтың сұйырту заңына, яғни 13-теңдеуге қойсақ, онда әлсіз электролиттің диссоциациялану коэффициенті мынаған тең болады:

$$K_D = \lambda_v^2 \cdot C / \lambda_\infty^2 (1 - \lambda_v / \lambda_\infty) = \lambda_v^2 \cdot C / \lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v) \quad (38)$$

Бұл теңдеу диссоциациялану коэффициенті мен концентрация және электрөткізгіштік арасындағы байланысты көрсетеді.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Электрхимия нені зерттейді?
2. Изотондық коэффициент дегеніміз не? Оның мәні бейэлектролиттер және электролиттер үшін неге тең?

3. Гидратациялану (сольватациялану) дәрежесі, гидратациялану (сольватациялану) жылуы иондардың валенттілігі мен радиустарына байланысты қалай өзгереді?

4. Әлсіз электролиттер деп қандай электролиттерді айтады? Мысал келтіріңіз.

5. Оствальдтың сұйылту заңының математикалық өрнегін жазыңыз.

6. Күшті электролиттер теориясының ерекшеліктерін айтыңыз?

7. Активтілік, иондық күш деп нелерді айтады? Олардың формулаларын жазыңыз. Ионның активтілігі мен концентрациясының қандай айырмашылығы бар?

8. Ерітіндінің меншікті электрөткізгіштігі дегеніміз не? Оның өлшем бірлігі қандай болады?

9. Эквиваленттік электрөткізгіштік дегеніміз не? Меншікті және эквивалент электрөткізгіштер арасындағы байланысы қалай өзгередінін график түрінде көрсетіңіз.

10. Иондардың тасымалдау санының формуласын жазыңыз.

11. Кольрауш заңының математикалық өрнегі қалай жазылады?

12. Кольрауш заңы бойынша, анықтамалық мәліметтерді пайдалана отырып,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ерітіндісінің  $\lambda_\infty$  мәнін есептеңіз.

13.  $20^\circ\text{C}$   $0,02 \text{ M KCl}$  ерітіндісінің кедергісі  $120 \text{ Ом}$ . Ыдыс тұрақтысы  $0,3 \text{ см}^{-1}$ . Ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігін есептеңіз.

14.  $25^\circ\text{C}$  судың меншікті электр өткізгіштігі  $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Судың диссоциациялану дәрежесін және иондық көбейтіндісін есептеңіз.

15.  $25^\circ\text{C}$  май қышқылын  $64 \text{ л}$  сұйылтқандағы меншікті электр өткізгіштігі  $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Бұл температурадағы сутек иондардың қозғалғыштығы  $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ; ал май қышқылы анионның  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$  қозғалғыштығы  $32,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Май қышқылының диссоциациялану константасын есептеңіз.

16.  $25^\circ\text{C}$   $\text{AgCl}$  қанық ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі  $3,46 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , ал оны еріткен таза судың меншікті электр өткізгіштігі  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Күміс катионының осы температурадағы қозғалтғыштығы  $66,30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Тұздың ерігіштігін және ерігіштік көбейтіндісін есептеңіз.

17.  $0,135 \text{ моль л}^{-1}$  проптон қышқылының  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  меншікті электрөткізгіштігі  $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Егер  $\text{H}^+$  және  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$  ның иондық қозғалғыштықтарына сәйкес  $349 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  және  $37,2 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  болса, онда ерітіндінің эквивалентті электрөткізгіштігі, ерітіндінің  $\text{pH}$ -ы және диссоциациясының константалары қандай болатынын есептеңіз.

18.  $25^\circ\text{C}$ -да шексіз сұйылтылған  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  және  $\text{AgNO}_3$  ерітінділерінің сәйкесті эквиваленттік электр өткізгіштіктері  $149,9$ ;  $145,0$  және  $133,4$

$\text{см} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Ендеше  $25^\circ\text{C}$ -дегі шексіз сұйылтылған  $\text{AgCl}$ -дың электр өткізгіштігі қандай болады?

19. Аммоний гидроксидінің диссоциациялану константасы  $1.79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Диссоциациялану дәрежесі 0,01 болатын  $\text{NH}_4\text{OH}$ -тың концентрациясының және сол концентрациядағы эквиваленттік электрөткізгіштігін есептеңіз.

20.  $25^\circ\text{C}$   $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  сірке қышқылы ерітіндісінің эквиваленттік электрөткізгіштігі  $12,77 \text{ см} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Қышқылдық диссоциациялану константасын және ерітіндінің  $\text{pH}$ -ын есептеңіз.

• *V – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:*

•

Электролит ерітінділерінің ерекшеліктерін; изотондық коэффициентті; электролиттік диссоциация теориясын, гидратациялану (сольваттану) дәрежесін; әлсіз және күшті электролиттерді; Оствальдтың сұйылту заңын; күшті электролиттер теориясын; активтілікті және иондық күшті, Дебай мен Гюккельдің шектік заңын; электролитердің меншікті және эквивалентті электрөткізгіштіктерін; иондардың тасымалдау санын; Кольрауш заңын *білуге тиістісіз*.

## VI -тарау

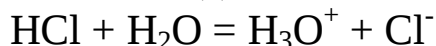
### СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ИОНДЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК

#### 1. Ерiтiндiлердегi қышқылды-негiздiк тепе-теңдiк.

С.Аррениустың электролиттік диссоциациялану теориясына сәйкес қышқылдық қасиетті сутек иондары ( $H^+$ ), ал негiздiк қасиетті гидроксид-иондары ( $OH^-$ ) көрсетеді. Алайда бұл теория гидроксид-иондары болмайтын кейбір заттардың неге негiздiк қасиет көрсететінін түсіндіре алмайды. Мысалы, аммиак кез келген негiз сияқты тұз қышқылын бейтараптайды да аммоний хлоридін түзеді.

1923ж Бренстед пен Лоури қышқылдар мен негiздердің тағы бір жалпы теориясын ұсынды.

Бұл теория бойынша протондардың кез келген доноры-қышқыл, ал акцепторы- негiз болады, яғни қышқыл дегеніміз сутек иондарын беретін, ал негiздер – сутек ионын қосып алатын заттар. Мысалы, хлорсутек сумен әрекеттескенде.

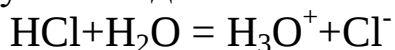


HCl молекуласы су молекуласына сутек ионын береді, ал су оны қосып алады. Сондықтан, бұл жерде HCl - қышқыл, ал су - негiз болып тұр. Кері реакцияны, яғни гидроксоний ионы протонды беріп, қышқылдық қасиет көрсететін реакцияны былайша өрнектеуге болады;



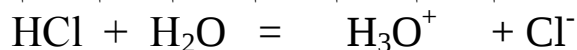
Мұндағы гидроксоний ионын ( $H_3O^+$ )  $H_2O$  негізімен қосақтасқан қышқыл ол хлорид ионын ( $Cl^-$ ) HCl қышқылмен қосақтасқан негiз деп атау қабылданған.

Сонда HCl-дың сумен әрекеттесуін мынадай тепе-теңдік реакция түрінде көрсетуге болады:



Қышқыл негiз қосақтасқан қышқыл қосақтасқан негiз.

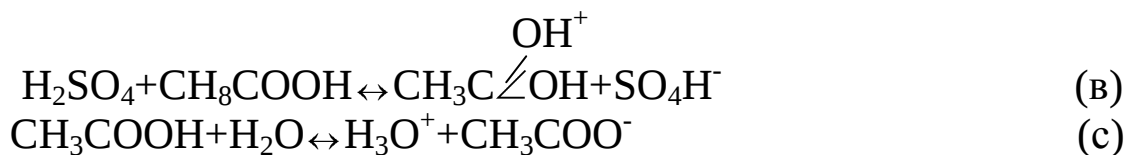
немесе



1-қышқыл 2-негiз 2-қышқыл 1-негiз

Қышқыл немесе негiз арасындағы барлық реакциялар қышқылды-негiздiк жұптар түзеді. Бірнеше мысалдар қарастырып, оларды былайша көрсетуге болады:





1-қышқыл                  2-негіз                  2-қышқыл                  1-негіз

Мұндағы а-және с-теңдеуіндегі  $\text{H}_2\text{O}$ -негіз де, ол б-теңдеуінде  $\text{H}_2\text{O}$  қышқыл болып тұр. Сірке қышқылының реакцияларында суға қарағанда қышқылдық (с), ал күкірт қышқылына қарағанда негіздік (в) қасиет көрсетіп тұр.

Радиусы аз және қозғалғыштығы үлкен болғандықтан протон бір заттан оңай өте алады. Судың протонға деген ынтықтылығы өте жоғары ( $Q = 1087,8$  кДж/кг). Сол себепті көптеген заттар суға протон береді. Протонды беру процесі қайтымды. Мысалы, с-реакциясындағы тіке бағытта сірке қышқылының молекуласы протонды негіз ретінде болатын су молекуласына береді, ал кері бағыттағы реакцияда гидроксоний ионы ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) қышқыл болады да ацетат-ионы негіз болады. Вант-Гоффың ұсынған химиялық реакция изотермасының теңдеуіне сәйкес диссоциациялану протонға ынтықтылықты сипаттайды

$$\Delta G = -RT(\ln K_{\text{п.т.}} - \ln \frac{[\text{2қышқыл}][\text{негіз}]}{[\text{1қышқыл}][\text{2негіз}]}) \quad (1)$$

Мұндағы квадраттық жақша соңғы және бастапқы заттардың концентрациялары,  $K_{\text{п.т}}$  – протолиттік тепе-теңдіктің константасы.

1-қышқылдың протонға деген ынтықтылығы артқан сайын  $K_{\text{п.т}}$  артады. Сол себепті сірке қышқылы күшті қышқылдардан, мысалы күкірт қышқылынан (в-рекциясын қара) протонды алуға қабілетті. Мұндай реакцияларда сірке қышқылы негіздік қасиет көрсетеді.

Сонымен, заттың қышқылдық және негіздік қасиеттері оның молекуласының қасиетіне ғана емес, сонымен қатар оның әрекеттесетін заттарының молекулаларының қасиеттеріне де байланысты. Ерітінділерде қышқылды-негіздік қасиеттер ең алдымен еріткішпен әрекеттесуімен анықталады. Мысалы, тұз қышқылында (100%-дық сірке қышқылын күшті қышқылдардың қасиеттері мына қатар бойынша кемиді:



Бұл осы қышқылдардағы протонға ынтықтылықты білуге мүмкіндік береді. Бұл көрсетілген қышқылдар мен негіздердің күші олардың протонды беру, иә қосып алу қаншалықты оңай болатынына байланысты. Қышқыл неғұрлым протонды оңай берсе,

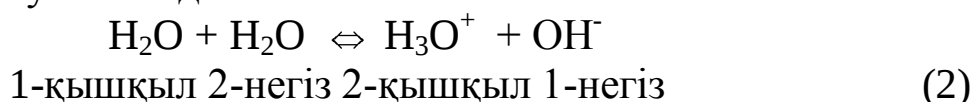
соғұрлым күшті болады, керісінше негіз неғұрлым протонды оңай қабылдаса, соғұрлым күшті болады.

Протонды алып-беру арқылы жүретін реакцияларды протолиттік реакциялар деп атайды. Олар әсіресе сулы ерітінділерді қышқылдар мен негіздерге тән болады.

## 2. Судың иондық көбейткіші. рН және рК туралы ұғым.

### 2.1 Сутектік көрсеткіш.

Химиялық таза судың диссоциациялануының тепе-теңдігін былайша көрсетуге болады:



Судың протолиттік константасы өте аз шама. Мысалы, 25<sup>0</sup>С-де ол мынаған тең:

$$K_{\text{Е.К}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3.24 \cdot 10^{-18}$$
(3)

Сондықтан (3)- теңдеудегі судың концентрациясы тұрақты шама. Оны 1л-дегі моль мөлшерімен өрнектесек мынадай болады:

$$\{\text{H}_2\text{O}\} = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ моль/л}$$

(2)-теңдеу бойынша  $\text{H}_3\text{O}^+$  және  $\text{OH}^-$  иондарының концентрациясы өзара тең. Ендеше (3)-теңдеуді былайша жазуға болады.

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (55.56)^2 \cdot K_{\text{ЕК}} = K_{\text{с}}$$
(4)

Бұл тұрақты шама *су иондарының көбейтіндісі* деп аталады. Су иондарының көбейтіндісі ( $K_{\text{с}}$ ) судың протолиттік тепе-теңдігінің константасымен шатастырмаған жөн, соңғы шама біріншісінен  $(55.56)^2$  есе аз.

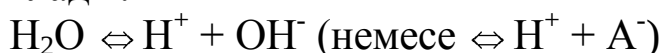
Егер (4)-теңдеудегі  $K_{\text{ЕК}}$  мәнін қоятын болсақ, онда 25<sup>0</sup>С  $K_{\text{с}}$ -ның сандық мәні мынаған тең болады.

$$K_{\text{с}} = (55.56)^2 \cdot 3.24 \cdot 10^{-18} = 10^{-14}$$

Протолиттік тепе-теңдік константасы судың диссоциациясының константасынан өзгеше болады. Ол өзгешелікті мынадан көруге болады. Протолиттік реакция мынадай түрде жазылады:



Мұндағы НА-қышқыл, А-анион, С.Аррениус теориясы бойынша электролиттік диссоциациялану реакциясының теңдеуі былайша жазылады:



$$K_{\text{ЕК}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{және} \quad K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{болғандықтан } K_{\text{ЕК}} \text{ және}$$

қышқылдың диссоциациясының термодинамикалық константасының қарым- қатынасы былайша өрнектеледі:

$$K_{\text{к}} = K_{\text{ЕК}}[\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

Яғни  $K_{\text{к}}$   $K_{\text{ЕК}}$ -ке қарағанда 55,56 есе көп болады.

$$K_{\text{к}, \text{H}_2\text{O}} = K_{\text{ЕК}} [\text{H}_2\text{O}] = 3,24 \cdot 10^{-18} \cdot 55,56 = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

$K_{\text{к}}$ -ның мәндері анықтамаларда беріледі.

Келесі есептеулерде  $K_{\text{к}}$  шамасын және  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -ның орнына  $[\text{H}^+]$ -ны қойып жазамыз.

Судың диссоциациялану эндотермиялық процесс сондықтан температура артқан сайын  $K_0$ -ның мәні көбейеді. Су диссоциацияланғанда  $\text{H}^+$  және  $\text{OH}^-$ -тың бірдей мөлшері түзілетіндіктен  $25^\circ\text{C}$ -де олардың концентрациясы  $10^{-7}$  г/ион/л-ге тең.

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (г-ион/литр)}$$

Су иондарының көбейтіндісі – белгілі бір температурада тек суда емес, кез келген қышқыл, сілті және тұздардың сулы ерітінділерінде тұрақты шама. Ендеше, егер кейбір қышқылды қосқанда сутек иондарының концентрациясы қаншалықты артса, оған сәйкес гидроксид иондарының концентрациясы соншалықты азаяды. Нәтижесінде иондарының концентрациясының көбейтіндісі өзгермейді. Сол себепті иондарының бірінің концентрациясын екіншісінің концентрациясы белгілі болған жағдайда мына формуламен есептейді:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}; \quad (6)$$

Сонымен сулы ерітінділер сутек ионы да, гидроксид ионы да болады, олардың иондарының көбейтіндісі  $25^\circ\text{C}$ -де тұрақты және  $10^{-14}$ -ке тең болады.

Әдетте  $[\text{H}^+]$ -тың шамасы аз болады. Мысалы, адам организмінің ең қышқыл сұйықтығы асқазан сөлінде

$[H^+]$  концентрациясы  $10^{-1}$  г-ион/л, ал түкірікте  $[H^+]$ -тың концентрациясы шамамен  $10^{-5}$  г-ион/л және т.б.

1920 жылы В.Соренсен сутек иондарының концентрациясын ыңғайлы етіп өрнектеу үшін сутек иондарының концентрациясының ондық логарифмінің теріс таңбасын алуды ұсынды. Бұл шама *сутектік көрсеткіш* деп аталады және былай өрнектеледі. Яғни сутектің көрсеткіш сутек иондарының концентрациясының теріс иондық логарифмі.

Таза су үшін  $25^{\circ}C$ -де  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ . Қышқылдық сұйықтықтар үшін  $pH < 7$ , ал сілтілік сұйықтықтар үшін  $pH > 7$ .

Химиялық және биологиялық процестерде басқа иондардың ішінде сутек иондарының орны ерекше. Мысалы, тірі клеткада химиялық заттардың синтезі мен ыдырауына қажет ферменттердің активтілігі сутек иондарының концентрациясына тікелей байланысты болады. Әрбір ферментті әсер етуіне ыңғайлы  $pH$ -тың белгілі бір мәні болады. Мысалы, азоттың микробтармен фиксациясы (бекітілуі)  $pH = 7,2$  болғанда байқалады. Өсімдіктердің дамуы топырақ  $pH$ -на байланысты әртүрлі болады. Мысалы, сұлы, картоп  $pH = 5$  болғанда мол астық береді, бидай, қызылша және т.б. бейтарап типті аздаған сілтілік ортада жақсы дамиды.

Ортаның  $pH$ -ын жасанды түрде әк немесе суперфосфат қосып өзгертуге болады.

Сутек иондарының концентрациясы жануарлар мен адамның кейбір органдарының функционалдық қызметіне көп әсерін тигізеді. Сондай-ақ сутек иондарының концентрациясы заттар мен ерітінділердің: еріткіштігі, диализі, беттік керілуі, тұрақтылығы, тұтқырлығы, осмостық қысымы, ісіну және т.б. негізді физика-химиялық қасиеттеріне де күшті әсерін тигізеді. Сол себептен сутек иондарының концентрациясын анықтау химия, биология, физиология, бактериология, медицина, ауыл шаруашылығы мен техниканың барлық салаларында қолданыс табуда.

## 2.2 $pK$ туралы ұғым

Протолиттік теорияғы сәйкес қышқыл неғұрлым протонды жылдам берсе соғұрлым күшті болады. Қышқылдың күшін оның диссоциациялау константасының теріс логарифмімен ( $pK_K$ ) сипаттаған ыңғайлы.

$$pK_K = -\lg K_a$$

Күшті қышқылдар үшін  $pK_K$  теріс сан болады:

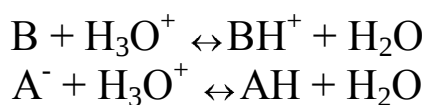
|                         |              |             |
|-------------------------|--------------|-------------|
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $K_k = 10^8$ | $pK_k = -8$ |
| $\text{HCl}$            | $K_k = 10^3$ | $pK_k = -3$ |
| $\text{HNO}_3$          | $K_k = 10^2$ | $pK_k = -2$ |

Әлсіз қышқылдар үшін  $pK_k$  оң сан болады.

|                          |                            |                |
|--------------------------|----------------------------|----------------|
| $\text{HNO}_2$           | $K_k = 4 \cdot 10^{-4}$    | $pK_k = +3.4$  |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $K_k = 1.8 \cdot 10^{-5}$  | $pK_k = +4.75$ |
| $\text{HCN}$             | $K_k = 4.4 \cdot 10^{-10}$ | $pK_k = +9.4$  |

Бұл көрсетілгендер қышқыл неғұрлым әлсіз болса, соғұрлым  $pK$ -ның мәні жоғары болады.

Негіздердің күші протон ионын  $\text{H}_3\text{O}^+$  қосып алу қабілеттілігімен анықталады:



Негіздер үшін олармен қосақтасқан қышқылдың константасын  $K_k$  білген жеткілікті, яғни  $\text{BH}^+/\text{B}$  жұбында негіз үшін:

$$K_k = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad pK_k = -\lg K_k$$

### 3 Активтік және аналитикалық (титрлік) қышқылдылық

Аналитикалық немесе титрлік қышқылдылық — г-экв/л-мен өрнектелген қышқылдың концентрациясы (кейде ерітіндінің нормалдылығы деп атайды). Бір нормальды ерітінділердің титрлік қышқылдылығы бірдей және 1л ерітіндідегі 0,1г/л  $\text{H}^+$  ионы болады және с.с.

Активтік қышқылдылық бос гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$  иондарына тең, ол ерітіндінің рН-ына тікелей байланысты. рН сутек ионының активті концентрациясының теріс логарифміне тең болғандықтан әлсіз қышқыл үшін:

$$Q_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_{\text{H}^+}$$

Ал күшті қышқыл үшін:

$$Q_{\text{H}^+} = \varphi \cdot C_{\text{H}^+}$$

Мұндағы  $Q_{\text{H}^+}$  - активтік қышқылдылық;  $C_{\text{H}^+}$  - аналитикалық қышқылдылық.  $\alpha$  -және  $\varphi$ - диссоциациялау дәрежесі және активтілік коэффициенті.

Төменгі кестеде кейбір бір нормальді қышқылдардың аналитикалық (титрлік) және активтік қышқылдықтары берілген.

**1 - кесте. Кейбір қышқылдардың аналитикалық және активтік қышқылдары**

| Қышқыл               | Бір нормальды ерітіндегі қышқылдың $\alpha$ | Бір нормальды ерітіндінің қышқылдылығы, г/л | Аналитикалық активтік |
|----------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| HCl                  | 0.79                                        | 1                                           | 0,79                  |
| HNO <sub>3</sub>     | 0.82                                        | 1                                           | 0,82                  |
| HCN                  | 0.000038                                    | 1                                           | 0,000038              |
| CH <sub>3</sub> COOH | 0.0034                                      | 1                                           | 0,0034                |

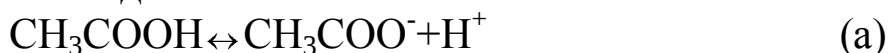
Кестенің мәліметтерінен аналитикалық қышқылдықтары бірдей әртүрлі қышқылдардың активтік қышқылдылығы әртүрлі болатынын көруге болады. Негіздерге байланысты олардың химиялық активтілігі ОН-тың аналитикалық концентрациясы емес, активтік концентрациясымен анықталады. Бұл айтылғандардан сутектің бос иондарының концентрациясын (активтік концентрация) анықтау үшін кәдімгі титрлеу әдісін қолдануға болмайтынын және арнайы әдістер қажет екенін байқаймыз. Ондай әдістерге жататындар: индикаторлық (көрсеткіштік), немесе колориметрлік, электрметрлік және сутек иондарының концентрациясын буферлік қоспалар арқылы анықтау.

#### **4. Буферлік қоспалар**

Күшті қышқылдар мен негіздердің әлсіз қышқылдық немесе әлсіз негіздік қасиет көрсететін сұйылтылған ерітінділердің рН тұрақты болмайды. Қышқылдар мен негіздердің сұйылтылған ерітінділеріне ауадан немесе тұздардың, шынылардың сілтіленуінен болатын азын-аулақ кірмелер енуі ерітіндінің рН-ының мәнін айтарлықтай өзгертеді.

Егер мысал ретінде, сірке қышқыл мен оның тұзының қоспасын алсақ, ондай қоспаның рН-ының мәні салыстырмалы түрде тұрақты болады. Бұл қоспаға қышқыл немесе сілтінің аздаған мөлшерін қоссақ, сондай-ақ ол қоспаны сұйылтсақ, ерітіндінің рН-ының мәні іс жүзінде өзгермейді. Ерітіндінің рН-ының белгілі бір мәндерінде өзінің қасиеттерін сақтап қалуын *буферлік әсер* деп атайды. Буферлік әсері бар ерітінділерді *буферлік қоспалар* деп атайды. Олардың құрамында әлсіз қышқылдар мен олардың күшті негіздермен түзген тұздары немесе әлсіз негіздер мен олардың күшті қышқылдарымен түзген тұздары болады.

Ацетат қоспасы деп аталатын сірке қышқылы мен оның тұзынан тұратын қоспаны мысалға алып, буферлік қоспаның әсерінің механизмін қарастырайық. Сірке қышқыл ерітіндісіне мынадай тепе-теңдік болады:



Оның диссоциациялану константасы бойынша өрнектеуге болады:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{ә})$$

Бұдан сутек иондарының концентрациясымен табатын болсақ:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Сірке қышқылының диссоциациялану дәрежесі аз болғандықтан ерітіндіде оның диссоциацияланбаған молекулалары көп болады. Қышқылдың сулы ерітіндісіне натрий ацетатын қосқанда ол  $\text{Na}^+$  және  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  иондарына толық диссоциацияланатын сірке қышқылының диссоциацияланбаған молекулаларының концентрациясы сірке қышқылының жалпы концентрациясына тең  $=C$  қышқыл. Сірке қышқылының диссоциациялануының азаюының нәтижесінде  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  концентрациясы шамамен ерітіндідегі тұздың концентрациясына тең  $=C_{\text{тұз}}$ , өйткені іс жүзінде  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионы тұздың диссоциацияланудың нәтижесінде ғана болады. Ендеше (б) теңдеуіне қойып жазсақ:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \frac{C_{\text{қышқыл}}}{C_{\text{тұз}}} \quad (7)$$

Дәл осы сияқты әлсіз негіз бен оны күшті қышқылмен түзген тұзынан тұратын қоспаға да мынадай формула қорытып жазуға болады:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{к}} \frac{C_{\text{негіз}}}{C_{\text{тұз}}} \quad (8)$$

Қышқылдың электролиттік диссоциациялану константасы  $K$  тұрақты шама, сондықтан (6)-теңдеуден иондардың концентрациясын анықтау қышқыл мен тұз концентрацияларының қарым-қатынасына ғана тәуелді. Сондықтан буферлік ерітіндіні сұйылтқанда сутек иондарының концентрациясы тұрақты болып қалу керек.

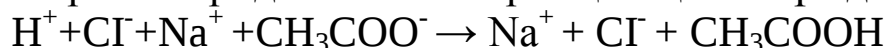
Алайда өте күшті сұйылтқанда ерітіндінің рН-ның мәні аздап өзгереді. Тұздың диссоциациялануынан болатын иондардың

арасында әрекеттесу болады, ол активтілік коэффициентімен анықталады. Сұйылтылған ерітінділер үшін активтілік коэффициентін диссоциациялану дәрежесімен ( $\alpha$ ) алмастыруға болады. Сонда (6,7)-формулаларын былайша жазуға болады:

$$[H^+] = K_K C_{\text{қышқыл}} / C_{\text{тұз}} \cdot \alpha \quad (7^a)$$

$$[OH^-] = K_K C_{\text{негіз}} / C_{\text{тұз}} \cdot \alpha \quad (8^a)$$

Тек қышқылы (немесе тек негізі) болатын ерітіндіге қарағанда буферлік қоспа сутек ионының концентрациясының өзгеру мүмкіндігін күшті әлсіретеді. Шындығында, егер ацетаттық қоспаға тұз қышқылын қоссақ, ол натрий ацетатымен алмасу реакциясына түседі де, натрий хлориді мен әлсіз сірке қышқылы түзеді:



Буферлік қоспадан күшті қышқыл немесе күшті негіз қосқанда рН-ты сақтап қалуы белгілі-бір шектелген концентрация шамасында болады. Буферлік әсер байқалатын шама *буферлік сыйымдылық* деп аталады.

Буферлік сыйымдылықтың сан мәні (В) мына формуламен анықталады:

$$B = \gamma \cdot \text{экв/л} / (pH_2 - pH_1) \quad (9)$$

мұндағы:  $\gamma \cdot \text{экв/л}$  – сілтінің немесе қышқылдың буферлік ерітіндіге қосатын грамм-эквиваленті, ал  $pH_2 - pH_1$  бірге тең. Бұдан В-ның 1л буферлік қоспаға оның рН-н бір бірлікке өзгертуге кететін күшті қышқылдың немесе күшті сілтінің грамм-эквиваленті.

В-ның шамасы: а) буферлік қоспаның компоненттерінің концентрациясына, б) олардың концентрацияларының қарым-қатынастарына тәуелді болады. Буферлік қоспа компоненттерінің концентрацияларының артуына байланысты В-ның мәні артады, оның ең үлкен мәні екі компоненттің эквиваленттік концентрациясы өзара тең болғанда болады.

$$C_{\text{тұз}} = C_{\text{қышқыл}} \text{ немесе } C_{\text{тұз}} = C_{\text{негіз}}$$

Мұндай буферлік ерітіндіде сутек ионының концентрациясы диссоциациялану константасына тең  $[H^+] = K$  немесе  $pH = pK$

Сонымен буферлік қоспаның келесі қасиеттері болады екен:

1. Буферлік қоспадағы сутек ионының концентрациясы сұйылтуға іс жүзінде байланыссыз болады;

2. Буферлік қоспаларға күшті қышқылдың немесе күшті негіздің аз мөлшерін қосқанда ондағы сутек иондарының концентрациясы (ерітіндінің буферлік сыйымдылығының шегінде) аздап ғана өзгереді.

Буферлік сыйымдылық шамасы буферлік қоспаның компоненттерінің концентрацияларын және олардың қарым-қатынастарына тәуелді болады. Буферлік қоспа компоненттерінің концентрацияларының артуына байланысты оның буферлік сыйымдылығы да артады.

Буферлік әсердің максималдік (ең үлкен) мәні қышқыл мен тұз ерітіндіде эквиваленттік мөлшерде болғанда байқалады.

Буферлік қоспалардың тірі организмдегі мәні зор. Мысалы, бұлшық еттер жұмыс істегенде сүт, май және ацетосірке қышқылдары түзіледі. Оларың аздап ағза мен қанға еніп, олардың рН-ын өзгертіп, физиологиялық процесстерді бұзуы мүмкін еді. Алайда, тірі организмде болатын буферлік қоспалар рН-тың өзгеруін болдырмайды.

Буферлік ерітінділер химиялық лабораторияларда, химиялық технологияда кең қолданылады.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Сутектік көрсеткіш дегеніміз не? Ол қандай аралықта өзгереді? Гидроксильдік көрсеткіш (рОН) дегеніміз не, ол рН-пен қандай байланыста болады?

2. Активтік қышқылдылық және титрлік қышқылдылық дегеніміз не?

3. Буферлік қоспалардың қандай ерекшеліктері бар? Қандай ерітінділердің қоспасы буферлік әсер көрсетеді?

4. Буферлік сыйымдылықтың сан мәні қандай формула арқылы анықталады?

5. Буферлік әсердің максималдық (ең үлкен) мәні қандай жағдайда байқалады?

6. рН 4,85 тең буферлі қоспа алу үшін 2М сірке қышқылы ерітіндісін а) 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 және 1,2М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ерітінділері мен қандай қатынаста қосу керек?

7. Диссоциациялану константасы  $K_g = 4,54 \cdot 10^{-5}$  глутар қышқылының 60 мл 1М ерітіндісіне 25,50 және 75мл 0,05 М  $\text{NaOH}$  қосқан. Алынған ерітінділердің рН және максималды буферлік сыйымдылығын есептеңіз.

**• VI – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:**

Қышқылдарды, негіздерді, ерітіндідегі қышқылды – негіздік тепе – теңдікті; судың иондық көбейткішін; рН-ты және рК-ны; буферлік

қоспаларды, олардың сыйымдылығын, буферлік ертінділердің ерекше қасиеттерін *білуге тиістісіз*.

## VII-тарау

# ЭЛЕКТРЛІК ҚОЗҒАУШЫ КҮШТЕР ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОДТЫҚ ПРОЦЕСТЕР (ЭЛЕКТРОДИКА)

### 1. Гальваникалық элемент және электролизер

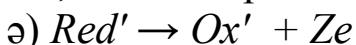
Тотығу-тотықсыздану реакцияларында электрондар тотықсыздандырғыштан тотықтырғышқа өтетіні мәлім. Осы кезде химиялық энергия жылу түрінде бөлінеді. Егер тотықтырғыш пен тотықсыздандырғышты электролит ерітіндісі арқылы бөліп және оларды өзара металл өткізгіштік арқылы қоссақ, онда тотықсыздану реакциясы металдың бір шетінде, ал тотығу реакциясы металдың екінші шетінде жүреді, ал тотығу реакциясынан бөлінетін электрондар металл бойымен тотықтырғышқа өтеді. Бұл жағдайда *химиялық энергия электрлік энергияға айналады.*

Химиялық энергияны өздігінен электрлік энергияға айналдыратын қондырғы *тоқтың химиялық көзі* немесе *гальваникалық элемент* деп аталады. Гальваникалық элемент бір-бірімен екі немесе одан да көп жанасатын, металдың табақшалары - электродтары бар электролиттердің ерітінділерінен тұрады. Тотықсыздану реакциясы жүретін электрод - *катод*, ал тотығу реакциясы жүретін электрод *анод* деп аталады.

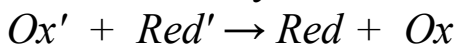
Катод пен анод беттерінде электронның қатысуымен жүретін реакциялар *электрхимиялық реакциялар* деп аталады. Мысалы, катодтық реакцияны былай жазамыз:



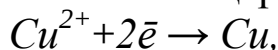
Ал, анодтық реакция болса:



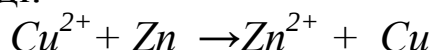
Жалпы тотығу-тотықсыздану реакциясы темендегідей болады:



Бұл а) жәнс ә) реакцияларындағы  $Ox$  пен  $Red$  - бірінші заттың тотыққан және тотықсызданған түрі, ал  $Red'$  пен  $Ox'$  - екінші заттың тотықсызданған жәе тотыққан түрі. Осы жалпы айтылған жағдайды мырыш және мыс электродтарынан және сол металдың тұздарынан тұратын *Даниэл-Якобидің гальваникалық элементі* үшін қарастырайық. Бұл мысалдағы тізбекте мырыш - анод, ал мыс - катод болады. Бірінші заттың  $Ox$  жәнс  $Red$  түрлерін - мыстың ионы мен зарядсыз атомы мен ионы, ал екінші заттың  $Red'$  жәнс  $Ox'$  түрлерін мырыштың атомы мен ионы атқарады. Сонда катодта:



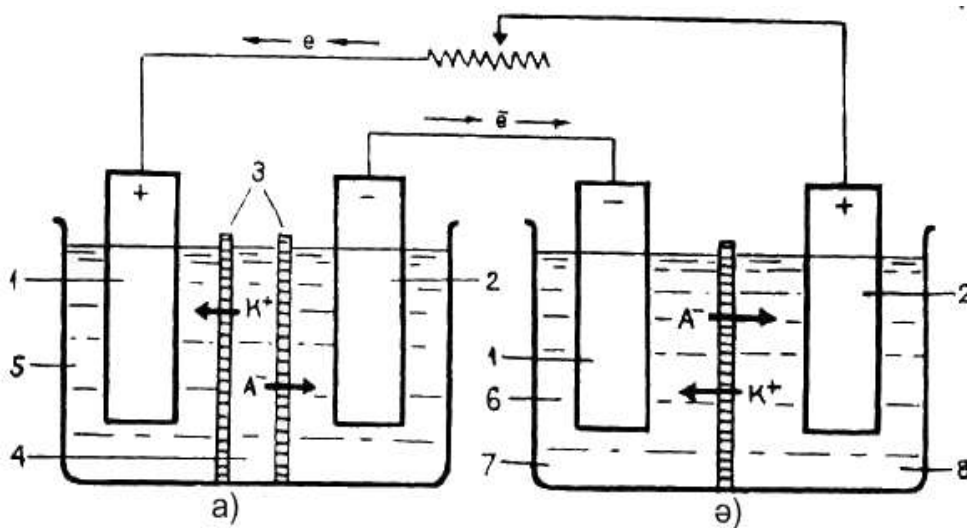
ал анодта  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  реакциялары жүреді. Бұл екі реакция жалпы былай өрнектеледі:



Әдетте анодтың электрлік потенциалынан катодтың электрлік потенциалы көп. Сондықтан гальваникалық элементтің катодтық потенциалын - *оң*, ал анодтық потенциалды *теріс* етіп алу жалпыға бірдей қабылданған. Электродтардың потенциалдары сол электродтық реакциялардың табиғатына, электродтық реакцияға түсетін заттардың тотығып-тотықсызданған түрлерінің концентрацияларына және температурасына байланысты.

Электродтардың потенциалдар айырымы кернеуге немесе гальваникалық элементтің электр қозғаушы күшіне тең. Гальваникалық элементтің сұлбасы 7.1-суретте көрсетілген.

Сыртқы тізбектегі электр тогы электрондардың нәтижесінде, ал ерітінділерде ток иондармен тасымалданады. Иондар қозғалған кезде катиондар катодқа қарай, ал аниондар анодқа қарай жылжиды.



**7.1-сурет. Электрлік тізбектің сұлбасы: а) гальваникалық элемент; б) электролизер. 1-катод; 2-анод; 3-тесік тосқауыл (диафрагма); 4-бөлетін электролит; 5-бірінші электролиттің ерітіндісі; 6-екінші электролиттің ерітіндісі; 7-католит; 8-анолит**

Тұйықталған гальваникалық элементке катод бетінде бірінші заттың тотыққан түрі, ал анод бетінде екінші заттың тотықсызданған түрі азайып және оларға сәйкес электродтық реакцияның өнімдері - бірінші заттың тотықсызданған және екінші заттың тотыққан түрлері көбейеді.

Сыртқы электр энергиясының әсерінен химиялық түрленуді тудыратын қондырғы *электролиттік астауша* немесе *электролизер* деп аталады. Электролизердің катод тұрған бөлігіндегі (кеңістігіндегі) электролит - *католит*, анод тұрған жақтағы электролит - *анолит* деп аталады. Электрондар сыртқы ток көзінің әсерінен анодтан катодқа жеткізіледі. Ал ішкі тізбекте гальваникалық элементтегі сияқты катиондар катодқа, ал аниондар анодқа қарай жылжиды.

Электролизерде электродтардың полярлығы гальваникалық элементтің электродтарының полярлығына қарама-қарсы болады, яғни электролизердегі катод әрқашанда теріс ( - ), ал анод оң (+) болады.

Электролизер бойымен өткен ток мөлшерімен электродтарда әрекеттесетін заттардың мөлшерінің арасында пропорционалдық болатынын 1833 ж. М. Фарадей көрсетті.

*Фарадейдің бірінші, заңы* бойынша анодта тотыққан немесе катодта тотықсызданған заттың мөлшері электролит арқылы өткен ток мөлшеріне тура пропорционал:

$$m=K \cdot Q=KJ \cdot t \quad (1)$$

Мұндағы  $m$  - тотыққан немесе тотықсызданған заттың мөлшері,  $Q$  - электрдің мөлшері,  $J$  - ток күші,  $t$  - уақыт.

*Фарадейдің екінші заңы* бойынша электролиз кезінде электрдің бірдей мөлшерінің әсерінен электродта бөлінетін заттардың массасы олардың химиялық эквивалентіне ( $\mathcal{E}$ ) пропорционал, яғни  $Q \propto \mathcal{E}$  болғандықтан:

$$m_1/\mathcal{E}_1=m_2/\mathcal{E}_2=m_3/\mathcal{E}_3=n \quad (2)$$

Мұндағы  $\mathcal{E}$  - бөлінген заттың грамм-эквиваленті. Сыртқы тізбектен  $6,02296 \cdot 10^{23}$  электрон өткенде, катодта немесе анодта 1 г-экв зат тотықсызданады (тотығады). Электрдің осы мөлшері Фарадей саны ( $F$ ) деп аталады.

$$F=96491,4 \approx 96500 (\text{Кл}) \quad (3)$$

Егер заттың  $n$  г-экв мөлшері түрленгенде электрдің  $Q$  мөлшері жұмсалса, онда:

$$n = Q / 96500 \quad (4)$$

Осы 4-теңдеудегі  $n$ -нің мәнін 2-теңдеуге қойсақ, мынадай теңдеу аламыз:

$$m=\mathcal{E}/96500 \cdot Q=\mathcal{E}/96500 \cdot J \cdot t \quad (5)$$

5-теңдеу - Фарадейдің бірінші және екінші заңдарының біріккен түрі.

1 және 5-теңдеулердің сол жағы бірдей болғандықтан, олардың оң жақтары да бірдей болуы керек, яғни:

$$K = \mathcal{E} / 96500 (\text{г} \cdot \text{а}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) \quad (6)$$

Бұдан 1-теңдеудегі пропорционалдық коэффициенті ( $K$ ) электродта 1 кл электр өткенде бөлінген заттың мөлшері екенін көреміз, ол берілген заттың *электрхимиялық эквиваленті* деп аталады.

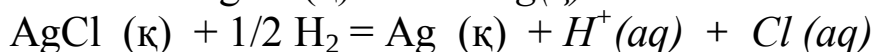
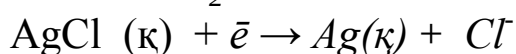
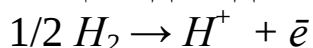
Гальваникалық элементтерді олардың әр түрлі ерекшеліктерімен топтауға болады. Гальваникалық элементтің әсерінің негізі болып табылатын жалпы процесс немесе химиялық реакция бірдей электролиттердің екі ерітіндісінің концентрациясын теңестіретін процесс болуы мүмкін. Осыған орай гальваникалық элементтер *химиялық және концентрациялық* болып екіге бөлінеді.

Гальваника элементінің екі ерітінді арасында қосатын сұйықтық болу, болмауына байланысты да оларды топтауға болады. Егер қосатын сұйықтық болса, ондай элементті (тізбекті) *тасымалдануы бар тізбек* деп, ал егер ондай сұйықтық болмаса, *тасымалдануы жоқ тізбек* деп атайды.

а) **Х и м и я л ы қ т і з б е к т е р**. Химиялық тізбектер тек ток көзі ретінде емес, сонымен қатар электролиттердің ерітінділері мен химиялық реакциялардың термодинамикалық сипаттамаларын зерттеуде де қолданылады. Тасымалдануы жоқ химиялық элементтерді қарастырайық. Бұндай элементтер электролиттердің активтілігін, коэффициенттерін анықтауда қолданылады. Бұл жағдайда элементтің электродтарының біреуін электролиттің катионына, ал екіншісін электролиттің анионына қайтымды етіп алады. Мысалға, сулы ерітіндідегі HCl-дың активтілігін анықтау керек болсын. Ол үшін сутектік және хлор-күмістік электродтардан тұратын гальваникалық элемент құрамыз:



Бұл элементтің сол электрод жағында сутек тотығып, оң электрод жағында AgCl тотықсызданады.



Ендеше элементтің э.к.к. мынаған тең :

$$E = E_0 - (RT/F) \ln(a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{AgCl}} \cdot a_{\text{H}_2}^{1/2}) \quad (7)$$

Қатты заттардың активтілігінің 1-ге тең екенін ескеріп сутектің қысымын оның  $a_{H_2} = 1$  тең жағдайға лайық етіп алсақ, онда;

$$E = E_0 - (RT/F) \cdot \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (8)$$

Бұл теңдеуді бірден хлор-күмістік және сутектік электродтардың потенциалдарынан да алуға болады.  $a = \gamma \cdot c$  ескеріп, мына теңдеуді жазуға болады:

$$E = E_0 - (2RT/F) \cdot \gamma \cdot c \quad (9)$$

Бұл теңдеудегі тәжірибе арқылы өлшенетін шамаларды теңдіктің сол жағына шығарсақ:

$$E + (2RT/F) \cdot \ln c = E_0 - (2RT/F) \cdot \ln \gamma \quad (10)$$

Дебай-Гюккель сұйылу заңы көптеген тәжірибелік мәліметтер  $\ln \gamma$ ,  $\sqrt{c}$ -ға пропорционал екенін көрсетті. Егер  $C \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow 1$ , онда 298 К,  $E^0 = 0,224$  в 9-теңдеу бойынша ерітіндінің кез келген концентрацияға лайық  $\gamma$  -ны есептеуге болады. Мысалы, 0,1 м ерітінді үшін  $E = 0,3524$  В, оны 9-теңдеуге қойсақ,  $\gamma = 0,7980$  тең болады.

Мұндағы тұз қышқылының активтілігі бірге тең болғандағы элементтің э.қ.к. ғана емес, сонымен қатар ол хлор-күмістік электродтың стандарттық электродтық потенциалы, өйткені екінші электрод - сутектік электрод үшін  $P_{H_2} = 1$  және  $a_{HCl} = 1$ .

Көп жағдайда химиялық тізбектің 2 электродының электролиттері бір-бірінен өзгеше болады. Сол себептен екі электролит өзара тікелей жанасуы керек, не тұзды көпіршемен жалғасуы керек.

Электродтық потенциалдардың айырымы бойынша тек осындай тізбектердің э.қ.к. есептеуге болады, өйткені олар үшін иондардың активтілігінің орнына орташа иондық активтілікті, тіпті концентрацияны пайдалануға болады.

Тасымалдануы бар тізбектің ұштарындағы потенциалдар айырымын дәл есептеу мүмкін емес, өйткені диффузиялық потенциалды дәл анықтауға болмайды. Химиялық тізбектердің мысалдары ретінде жоғарыда қарастырылған Даниэль-Якоби (мыс-мырыш) элементі, Вестон элементі және төмендегідей қорғасын аккумуляторы:

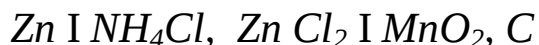
тотығу-тотықсыздану тізбегі:



Грене элементі:



Лекланше элементі:



және т.б. тізбектерді қарастыруға болады.

ә) Концентрациялық гальваникалық элементтер. Мұндай элементтердегі екі электродтың да табиғаты бірдей, тек электродтық процеске қатысатын (заттардың) компоненттердің концентрациясы әр түрлі болады. Элементтердегі электродтарда стандарттық электродтың потенциалы бірдей болғандықтан, ондағы э.қ.к. мынадай теңдеумен есептеуге болады:

$$E = E_2 - E_1 = (RT/F) \cdot \ln(a_2^{1/z_2}/a_1^{1/z_1}) \quad (11)$$

Мұндағы  $Z_1, Z_2$  - иондардың заряды, ал  $a_1, a_2$  - иондардың активтілігі. Одан басқа тізбектің э.қ.к. өлшеу арқылы бір электродтағы компоненттің активтілігі белгілі болса, екінші электродтағы компоненттің активтілігін табуға болады. Бұл жағдай сутек ионының активтілігін (немесе ерітінді рН-ын) анықтауға көп тараған. Ол үшін мынаны еске алған жөн:

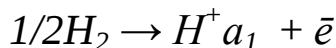
$$E_{\text{конц}}/0,059 - \lg a_2 = - \lg a_1 = \text{pH} \quad (12)$$

Қысымы  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм сутек ионының активтілігі әр түрлі екі сутектік электродтардан тұратын тізбекті қарастырайық:

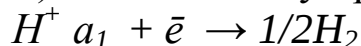


Бұл тізбекте токтың түзілуі ерітінділердің концентрациясын теңестіретін жұмыстың нәтижесінде болады.  $\text{HCl}$ -дың қай ерітіндіде активтілігі көп болса, сол ерітіндіден иондар көбірек электродқа өтеді. Егер электродтық процеске катиондар қатысса, онда активтілігі көп ерітіндіде электрод оң зарядталады. Өйткені онда басқа электродқа қарағанда электрондардың жетіспеушілігі болады.

Осының салдарынан сол электрод анод болады да, онда тотығу реакциясы жүреді:



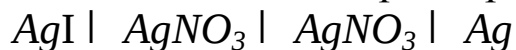
Оң электродта (катодта) тотықсыздану процесі жүреді:



Егер онда тізбекте диффузиялық потенциал жоқ болса, онда тізбектің ұштарындағы потенциалдар айырымы э.қ.к. тең болады. Алайда сұйықтық иондарының болу салдарынан потенциалдар айырымының өзгерісі болады. Қарастырылған тізбектің э.қ.к. мынаған тең:

$$E = (RT/F) \cdot \ln(a_1/a_2) \quad (13)$$

Егер мысал ретінде төменгі тізбекті қарастырсақ:



онда да осыған ұқсас формуламен э.қ.к. анықтауға болады:

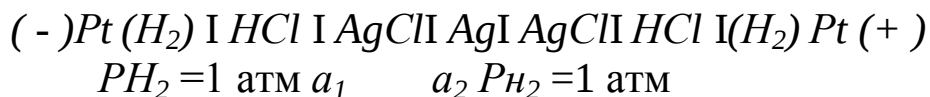
$$E = (RT/nF) \cdot \ln(a_1/a_2) \quad (14)$$

Мұндағы  $a_1$  және  $a_2$  -  $AgNO_3$  - ерітінділерінің активтіліктері.

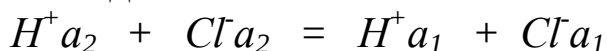
Егер ерітінді сұйытылған болса, онда активтіліктің орнына концентрацияны пайдалануға болады:

$$E = (RT/nF) \cdot \ln(c_1/c_2) \quad (15)$$

б) *Тасымалдануы жоқ концентрациялық элементтер.* Сутектік және хлор-күмістік элементтерден тұратын күрделі тізбекті қарастырайық:



Бұл элементте активтіліктері  $a_1$  және  $a_2$  ерітінділерінің арасында сұйықтық қосылу жоқ. Сол себептен ол - *тасымалдануы жоқ концентрациялық элемент*. Шын мәнінде мұнда жүретін жалпы процесс әр жеке элементтерде жүретін процестердің жиынтығы болып табылады.



Элемент  $HCl$ -дың активтілігі көп ерітіндіден  $a_2$  активтілігі аз ерітіндіге  $a_1$  тасымалдануының нәтижесінде жұмыс істейді. Ерітіндіден 1 Фарадей электрлік өткенде 1 моль  $HCl$  тасымалданады. Бұл элемент үшін Гиббс энергиясының өзгеруін былай жазамыз:

$$\Delta G_{P,T} = G_1 - G_2 = \Delta \mu_{HCl} \quad (16)$$

Мұнда  $\Delta \mu_{HCl}$  - химиялық потенциалының өзгеруі. Сол себептен осы тізбек үшін э.қ.к. былайша анықталады:

$$E = (RT/nF) \cdot \ln(a_{1HCl} / a_{2HCl}) = (2RT/F) \cdot \ln(a_1 / a_2) \quad (17)$$

$E$  - тасымалдануы жоқ концентрациялық элементтің э.қ.к.

Тасымалдануы жоқ және тасымалдануы бар концентрациялық, элементтердің э.қ.к. салыстырсақ, олардың айырмашылығы - тек тасымалдану санында ( $t_-$ ).

$$\text{Ендеше:} \quad t_- = E_t / E \quad (18)$$

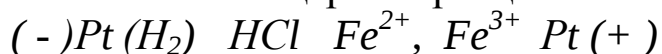
$E_t$  - тасымалдануы бар, ал  $E$  - тасымалдануы жоқ концентрациялық элементтердің э.қ.к.

Осы соңғы формула бойынша тізбектің э.қ.к. арқылы тасымалдану санын табуға болады екен.

в) Т о т ы ғ у – т о т ы қ с ы з д а н у т і з б е к т е р і.

Химиялық тізбектердің негізгі бір тобы, ең болмағанда екі электродтың бірі - тотығу-тотықсыздану болып келетін тотығу-тотықсыздану тізбектері. Гальваникалық элементтердің осы түрлерін *тотығу-тотықсыздану* немесе *редокс элементтері* деп атайды.

Егер стандарттық электрод ретінде сутектік электродты пайдаланып, төменгі элементті қарастырсақ:



оның э.қ.к. редокс элементінің электродтық потенциалына тең:

$$E = \varphi_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + (RT/\bar{I}) \cdot \ln(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}) \quad (19)$$

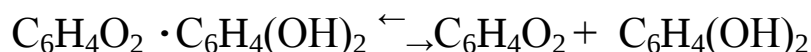
Мұндағы  $\varphi^\circ - a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}}$  болғандағы редокс-элементінің электродтық потенциалы. Бір қатар жүйелер үшін  $\varphi^\circ$ -дің мәні төменгі кестеде көрсетілген.

**7.1-кесте. Су ерітінділеріндегі (25° С) кейбір стандарттық тотығу-тотықсыздану потенциалдардың мәндері**

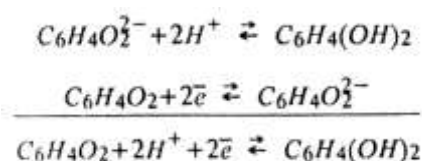
| электрод              | электродтық процесс                      | $\varphi, ^\circ V$ |
|-----------------------|------------------------------------------|---------------------|
| $Cr^{2+}, Cr^{3+}/Pt$ | $Cr^{3+} + e^- \Leftrightarrow Cr^{2+}$  | -0,410              |
| $Sn^{2+}, Sn^{4+}/Pt$ | $Sn^{4+} + 2e^- \Leftrightarrow Sn^{2+}$ | +0,153              |
| $Cu^{2+}, Cu^+/Pt$    | $Cu^{2+} + e^- \Leftrightarrow Cu^+$     | +0,167              |

Жүйелердегі редокс потенциалының мәні олардың тотығу-тотықсыздану бейімділігін көрсетеді. Бұл қабілеттіліктің сандық көрсеткіші тотыққан және тотықсызданған түрлердің реакцияларының  $\Delta G$  потенциалы төмен жүйе - потенциалы жоғары жүйені өздігінен тотықтыруы мүмкін емес. Айта кететін бір жайт ол потенциалдық мәні ( $\varphi^\circ$ ) тек жүйенің табиғатына ғана емес, сонымен қатар концентрациялардың қатынасына да  $[[OX]/[Red]]$  байланысты болады.

Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігіне сутек иондары да  $H^+$  қатысады. Осыған орай мына екі жағдайды: біріншіден, хингиндрондық электродта пайдаланылатын хинон мен гидрохиноннан тұратын органикалық жүйені қарастырайық. Хингидрон - хинон мен гидрохинонның эквимолекулалық қоспасы, сол себептен ол еріген кезде хинон мен гидрохинонның эквиваленттік мөлшеріне диссоциацияланады:



Гидрохинон әлсіз қышқыл болғандықтан, сутек катионын бөліп диссоциацияланады, ал пайда болған екі зарядты анион хинонның электродтармен алмасады:



Қорытынды реакция тепе-теңдік сутек ионының концентрациясына байланысты екенін көрсетіп тұр. Егер хинон-гидрохинон ерітіндісіне платина (немесе алтын) табақшасын салсақ онда тотығу-тотықсыздану электродын аламыз. Оның потенциалы мынаған тең:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + [RT/F] \cdot \ln[C_6H_4O_2 \cdot a_{H^+} / C_6H_4(OH)_2] \quad (20)$$

Егер қатты хингидронның мөлшерін артық етіп алсақ, онда хинонның және гидрохинонның концентрацияларының қатынасы тұрақты шама балады. Сонда:

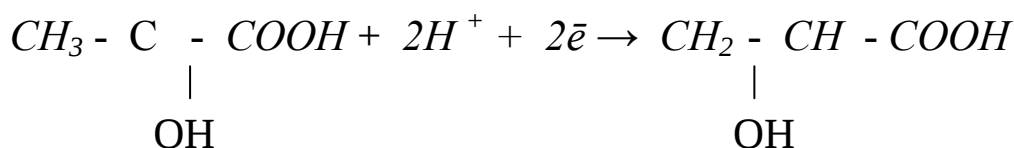
$$\varphi = \varphi^{\circ}_{x.r} + [RT/F] \cdot \ln a_{H^+} = \varphi^{\circ} - 0,059 \text{ pH} \quad (21)$$

Зерттеп отырған ерітіндіге аздап хингидронды сеуіп, оған платина табақшасын батырып, осы электродты стандарттық электродпен салыстыра отырып э.к.к. өлшеу нәтижесінде ерітіндінің рН-ын жылдам анықтауға болады.

Хингидрондық электродты өте жылдам жасауға болады және ол тәжірибені қайталағанда өте дәл мәліметтер беретіндіктен, ерітіндінің рН-ын анықтауда өте жиі қолданылады.

Алайда оның кемшіліктері де бар, мысалы, оны сілтілік ортада (рН > 8) және кейбір тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштардың қатысуында қолдануға болмайды.

Сутек ионының Н<sup>+</sup> қатысуында жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары биохимиялық процестерде де жиі кездеседі. Мысалы, пирожүзімдік қышқылдың сүт қышқылына дейін тотықсыздану сутек ионының қатысуында жүреді:



2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> -ды тасымалдау көптеген биохимиялық тотығу-тотықсыздану процестерінде кездеседі. Ондай жүйелер үшін:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + (RT/F) \ln a_{H^+} + (RT/nF) \ln(a_{Ox} / a_{Red}) \quad (22)$$

Әдетте биохимиялық жүйелерді салыстыру рН-7 және  $t^{\circ}=30^{\circ}\text{C}$  қарастырылады. Бұндай жағдайда  $P\text{H}_2=1$  болғанда сутектік электродтың потенциалы - 0,420 в болады.

## **2. Электрлік жүйелердің фазалар арасындағы потенциал айырымының пайда болуы**

Екі және одан да көп фазалар өзара жанасса, онда олардың бөлшектері бір-бірімен әрекеттесуі мүмкін. Сол кезде бөлу шектерінде оң және теріс зарядтардың (иондар, электрондар, дипольдар) белгілі бір тәртіппен бөлінгенін байқауға болады. Егер бір фазада оң заряд көбірек болса, екінші фазада, керісінше, теріс заряд көбірек болады. Осының нәтижесінде бөлу бетінде қос электрлік қабат түзіледі. Қос электрлік қабаттың белгілі бір электрлік потенциалы болады. Жалпы алғанда қос электрлік қабат мынадай екі түрлі себептен болуы мүмкін:

а) катиондар немесе аниондар, электрондардың бір фазадан екінші фазаға өтуі;

ә) бір фазаның дипольдік молекулаларының катиондары немесе аниондарының басқа фаза бетінде адсорбциялануы.

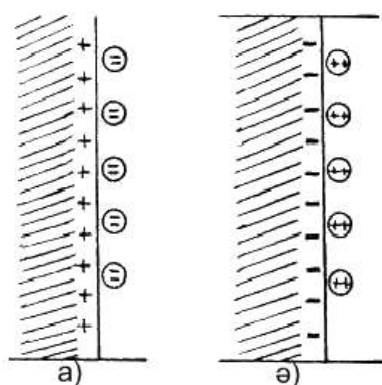
Біз жоғарыда қарастырған гальваникалық элемент пен электролизерде металл-металл, металл-электролиттің ерітіндісі, бірінші электролит ерітіндісі - екінші электролит ерітіндісі сияқты бөлу беттері болады.

1. Ж а н а с у п о т е н ц и а л ы н ы ң а й ы р ы м ы.  $M_1$  және  $M_2$  сияқты екі металды өзара жанастырсақ, олардың электрон шығу жұмыстарының бірдей болмауының нәтижесінде бөлу беттерінде жанасудың потенциал айырымы пайда болады. Электрон шығу жұмысы аз металдың өткізгіштік аймағының біраз электрондары электрон шығу жұмысы көп металға өтеді. Осының нәтижесінде бірінші металл - *оң* ал екінші металл *теріс* зарядталады. Мұндай жанасу потенциал айырымының (электр қозғаушы күшінің) пайда болу теориясын алғаш *Вольта* жасаған болатын. Алайда бұл теория гальваникалық элементте электр энергиясының пайда болуын түсіндіре алмады.

1857 ж. А. Де-Ля-Рив гальваникалық элементте электр қозғаушы күштің (потенциал айырымы) пайда болуының химиялық теориясын жасады. Бұл теория бойынша бөлу бетінде металл мен электролит ерітіндісі арасындағы тотығу-тотықсыздану реакциясының нәтижесінде гальваникалық элементте энергия

пайда болады. Химиялық теорияны одан әрі В. Нернст, В. Оствальд XIX ғасырдың аяғында одан әрі дамытты. Олар гальваникалық элементтің э.к.к. және электрод потенциалының термодинамикалық теңдеулерін көрсетті.

2. Металл – электролит бөлүбегіндегі потенциал-дарайырымы. Бір металды сол металдың ионы болатын электролитке батырайық. Әрине, металл ионының ерітіндідегі және металдағы химиялық потенциалы әр түрлі болады. Ерітіндідегі металл ионының химиялық потенциалы тұздың концентрациясына байланысты. Егер берілген концентрациядағы  $CuSO_4$ -тің химиялық потенциалын  $\mu_{Cu^{2+},ер}$ , металдағы мыс ионының химиялық потенциалын  $\mu_{Cu^{2+},Me}$  деп белгілесек және  $\mu_{Cu^{2+},ер} > \mu_{Cu^{2+},Me}$  болса, онда мысты ерітіндіге батырғанда ерітіндідегі мыс иондарының біршама бөлігі мыс бетіне ауысып, онда артық оң заряд тудырады. Бұл заряд мыс катионының одан әрі металл бетіне жиылуына кедергі жасайды (аттас заряд бірін-бірі тебеді).



7.2-сурет. Қос электрлік қабаттың түзілу сұлбасы

Ал екінші жағынан беттегі  $u^{2+}$  иондарымен оған қарама-қарсы ерітіндідегі иондар  $SO_4^{2-}$  өзара электростатикалық тұрғыдан әрекеттесіп (яғни бір-біріне тартылып), бетке жақын ерітінді жағынан тағы бір қабат түзеді (7.2а-сурет). Бұл процесс қос электрлік қабат түзгенше яғни қос электрлік қабаттың астарындағы потенциалдар айырымы металл ионының ерітіндідегі химиялық потенциалы

мен металдағы химиялық потенциалының айырымына тең болғанша жүреді. Егер ерітіндіде  $CuSO_4$ -тің концентрациясы өте аз болса, онда мыс ионының ерітіндідегі химиялық потенциалы металдағы мыс ионының химиялық потенциалынан аз болады. Бұл жағдайда кері процесс жүреді, яғни электрбейтарапты кристалдық тордан  $Cu^{2+}$  иондары ерітіндіге өтеді. Сондықтан металл беті теріс зарядталады да, ол заряд  $Cu^{2+}$  иондарының тағы да ерітіндіге өтуіне кедергі жасайды. Осылай құрылысы басқа тағы да қос электрлік қабат түзіледі (7.2ә-сурет).

Әрине электролиттің ерітіндідегі концентрациясын ондағы  $Cu^{2+}$  ионының химиялық потенциалы металдағы  $Cu^{2+}$  ионының химиялық потенциалына тең болатындай етіп даярлауға болады. Мұндай ерітінділер *нөлдік ерітінді* деп аталады. Өйткені  $\mu_{Cu^{2+},er} = \mu_{Cu^{2+},Me}$  ендеше олардың айырымы нөлге тең. Нөлдік ерітінділердегі металды батырғанда металл бетінде қос электрлік қабат түзілмейді.

3. Ерітінді-ерітіндінің жанасу бетіндегі диффузиялық потенциалдар айырымы.

Ерітінді-ерітіндінің жанасу бетінде диффузиялық потенциалдардың айырымы катиондар мен аниондардың қозғалғыштықтарының әр түрлі болуынан және олардың концентрацияларының градиенттерінен болады.

Қозғалғыштықтары жоғары иондар екінші электролит жағына тезірек өтетіндіктен, ерітіндіде бірдей зарядталған иондардың қабаты, ал қозғалғыштықтары аз иондардан екінші қабат түзіледі. Осының нәтижесінде потенциал айырымы  $\varphi_{\text{Д}}$  қос электрлік қабат пайда болады.

Диффузиялық потенциалдың есептеу теңдеуін М. Планк (1890 ж.) пен П. Гендерсон (1907 ж.) ұсынды. Бір электролиттің бір-бірінен айырмашылығы тек концентрациясында болатын екі ерітінді үшін диффузиялық потенциал былай анықталады:

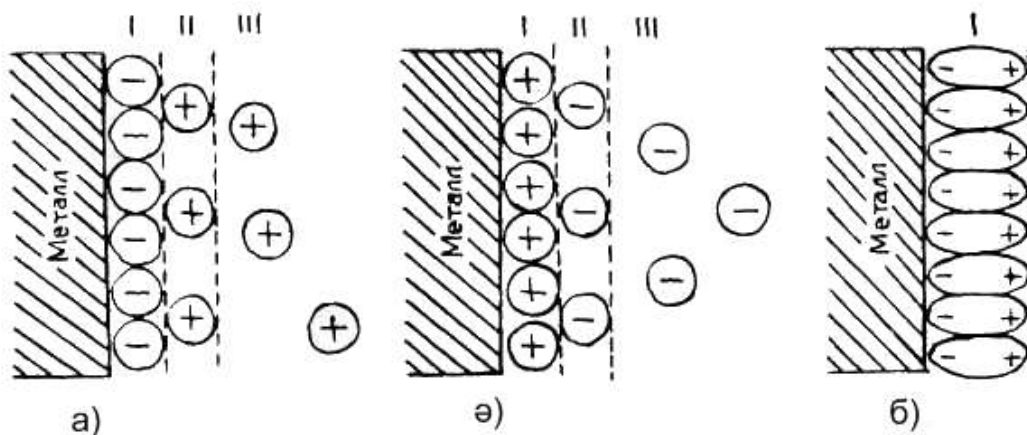
$$\varphi_{\text{Д}} = (RT/F) \cdot (V_a - V_k) / (V_a + V_k) \cdot \ln a_1 / a_2 \quad (23)$$

Мұндағы  $a_1$  және  $a_2$  - бірінші және екінші ерітіндінің активтіліктері.

Диффузиялық потенциал әдетте 40 мВ-тен аспайды. Көбінесе ол  $V_a - V_k$  мәніне көбірек байланысты болады. Э.қ.к.-ті өте дәл өлшеу кезінде екі ерітінді арасында концентрациясы жоғары үшінші ерітіндіні қосу арқылы диффузиялық потенциалдың әсерін кетіруге болады. Бұл үшінші ерітінді ретінде катиондар мен аниондарының қозғалғыштығы бірдей электролиттер қолданылады. Мысалы, KCl немесе  $NH_4NO_3$ .

4. Адсорбциялық потенциал. Адсорбциялық потенциал бетте иондар мен беттік-активтік заттардың адсорбциялану нәтижесінде болады. Егер бетте дипольдік молекулалар адсорбцияланса, онда қос электрлік қабат және потенциалдар айырымы мономолекулалық қабаттың ішінде болады (7.3а-сурет). Егер металл бетінде иондар адсорбцияланса, онда бет

сол ионның зарядымен зарядталады да, ал екінші қабатты кері зарядталған иондар түзеді. (7.3б-сурет).



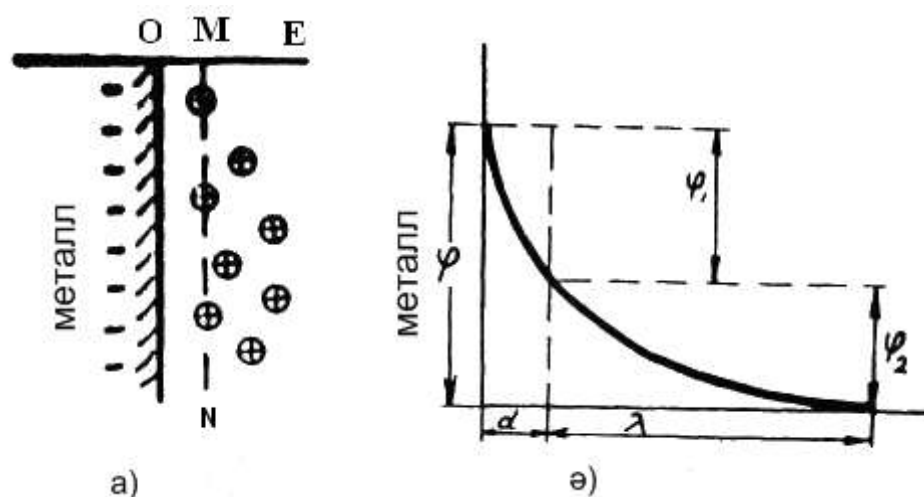
**7.3-сурет. Адсорбцияның әсерінен металдағы қос электрлік қабаттың түзілу сызба-нұсқасы: а) аниондардың; ә) катиондардың; б) дипольдік молекулалардың; I адсорбциялық қабат; II адсорбциялық қабат; III диффузиялық қабат**

Адсорбциялық қос қабат тепе-теңдікке әсер етпейді, ал бірақ электродтың реакцияларының жылдамдығына әсері күшті болады.

### **3. Металл-ерітінді бөлу бетіндегі қос электрлік қабаттық құрылысы**

Металл-ерітінді бөлу бетіндегі қос электрлік құрылысын алғаш рет Р. А. Колли (1878 ж.) және Л. Гельмгольц (1879 ж.) ұсынған болатын. Олардың пікірлері бойынша қос электрлік қабатта зарядтардың орналасуы жазық конденсатордың екі астарында екі түрлі зарядтар орналасады, ал олардың арақашықтықтары кәдімгі молекуланың көлеміндей болады.

Кейінірек бұл түсініктерді Т. Гуи (1910 ж.) Д. Чапмен (1913 ж.) одан әрі дамытып, жылулық қозғалыстың әсерінен кейбір беттегі иондар десорбцияланып, диффузиялық қабат түзетінін көрсетті. Осы екі көзқарасты қорытындылай отырып Штерн (1924 ж.) беттегі иондардың тығыз қос қабаты тек электростатикалық күштердің әсерінен ғана емес, иондардың беттегі адсорбциясынан да болады деді. Сонымен қос электрлік қабат бетке жақын орналасқан *Гельмгольц немесе Штерн қабаты* деп аталатын *тығыз қабаттан* және *Гуи-Чапмен қабаты* деп аталатын *диффузиялық қабаттан* тұрады екен. 7.4-суретте қос электрлік қабатта иондардың орналасуы (7.4а-сурет) көрсетілген.



7.4-сурет. Қос электрлік қабаттағы иондардың орналасуы (а) және потенциалдардың өзгеруі (б)

Суретте ОМ - тығыз қабат, Гельмгольц қабаты, МЕ - диффузиялық қабат, немесе Гуи қабаты, MN - осы екі қабаттың шекарасын көрсететін жазықтық. 7.4б-сурет бойынша металл ерітінді арасындағы жалпы потенциал ( $\varphi_0$ ) тығыз қабаттың потенциалы ( $\varphi_1$ ) мен диффузиялық қабат потенциалының  $\varphi_2$  қосындысынан тұрады:

$$\varphi_{\text{м-ер}} = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (24)$$

Мұндағы  $\varphi_{\text{м-ер}}$  - металл мен ерітінді арасындағы жалпы потенциал, оны кейде  $\varphi_0$  деп те белгілейміз,  $\varphi_1$  - қос электрлік қабаттың тығыз бөлігінің потенциалы,  $\varphi_2$  - қос электрлік қабаттың диффузиялық бөлігінің потенциалы.

Қос электрлік қабаттың диффузия бөлігінің қалыңдығы металл ионының заряды өскен сайын және ерітіндідегі иондардың концентрация артқан сайын кемиді де, керісінше, температура артқан сайын жылулық қозғалыстың күшеюіне байланысты артады. Ал қос электрлік қабаттың тығыз бөлігінің қалыңдығы гидратталған иондардың шамасындай болады. Сонымен белгілі бір температура қос электрлік қабаттың қалыңдығы диффузиялық бөліктегі иондардың концентрациясымен анықталады. Өте сұйылтылған ерітінділерде диффузиялық қабаттың қалыңдығы бірнеше мың ангстремге ( $\text{\AA}$ ) дейін жетеді. Өте концентрлі ерітінділер үшін қос электрлік қабаттың қалыңдығы Гельмгольц қабатының қалыңдығына жақындайды.

Әдетте қос электрлік қабаттың қалыңдығы сулы ерітінділер үшін  $2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ -нен аспайды.

#### 4. Электродтық потенциалдар. Нернст теңдеуі

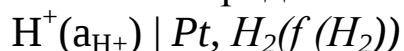
Электрод-ерітінді шекарасындағы потенциалдың күрт өзгеруінің абсолюттік мәнін өлшеу немесе есептеу өте қиын. Әдетте тәжірибе арқылы электрхимиялық тізбектің электр қозғаушы күшін (э.қ.к.) анықтайды. Берілген электродтың потенциалын анықтау үшін сол электродтан және стандарттық сутектік электродпен салыстырғанда потенциалы белгілі басқа бір стандарттық электродтан тұратын тізбек құрады. (Сутектік және басқа стандарттық электродтар туралы «Салыстыру электродтары» тақырыбын қараңыз). Халықаралық келісім бойынша стандарттық сутектік электродтың потенциалы кез келген температурада нөлге тең. Басқа электродтың потенциалын сутек электродының потенциалымен салыстырып, электродтар потенциалдарының шартты шкаласы қабылданған. Осы шартты шкаладағы электродтың потенциалының мәні сол электрод үшін *электродтық потенциал* деп аталынып,  $\varphi_0$  әріпімен белгіленеді. Сонымен электродтық потенциал стандарт сутектік электродтан және берілген электродтан тұратын электрохимиялық тізбектің электр қозғаушы күші болады.

Әрбір электродтың потенциалының таңбасы және электрхимиялық жазылу түрі таза және қолданбалы химияның Халықаралық одағының келісімі бойынша Стокгольмде (1953 ж.) бекітілген. Бұл ереже бойынша сол жақта берілген заттың иондық түрі және бір-бірімен жанасатын фазалар өз ретімен жазылады.

Тізбектің оң жағында электродтық реакцияға қатысатын заттың молекулалық формуласы немесе металдың химиялық символы жазылады. Металл бетіне төселген фаза үтір арқылы, ал қатты және сұйық фазалардың бөлу беттері вертикаль сызық және сұйық фазалардың (ерітінділердің бөлу беттері - егер олардың аралығында диффузиялық потенциал болмаса) вертикаль сызығы арқылы бөлінеді. Заттардың активтілігі жақша ішінде көрсетіледі.

Егер стандартты сутектік электродтан және тотықсыздану реакция жүретін электродтан тұратын электрхимиялық тізбек болса, онда э.қ.к. немесе электродтың потенциалы  $\varphi$  оң болады, керісінше, тотығу реакциясы жүретін электродтың потенциалы теріс болады.

Ереже бойынша сутектік электрод былай жазылады:

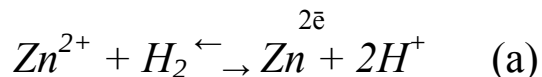


Енді мырыштың электродтық потенциалын табатын болсақ, онда мынадай элемент құрамыз:



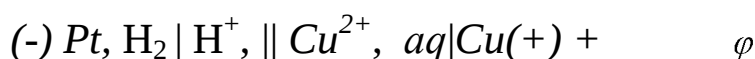
Мұндағы  $\text{aq}$ -сулы ерітінді.

Бұл тізбекте жалпы мынадай реакция жүреді:



(a)-реакциясы өздігінен тек солға қарай жүретіндіктен, мырыш электродының потенциалы теріс болады ( $-\varphi$ ). Егер ерітіндіде ионының активтілігі бірге тең болса, элементтің э.қ.к.  $-0,763$  в болады. Ол - мырыштың сутек бойынша электродтық потенциалы.

Дәл осылай мыстың электродтық потенциалын табуға болады. Тағы да элемент құрамыз:



Бұл жағдайда элементтің э.қ.к. оң болады. Ендеше мыстың стандарттық потенциалы да оң болады. Егер  $\text{Cu}$  ионының активтілігі бірге тең болса, осы қарастырып отырған мыстың электродтық потенциалы  $0,337$  в болады екен. Егер элемент осы мыс және мырыш электродтарынан тұрса, онда э.қ.к. мынаған тең:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,1\text{в}$$

Электродтың потенциалы сол электрхимиялық реакцияға қатысатын ерітіндідегі заттың концентрациясына (активтілігіне) байланысты болады. Жалпы алғанда потенциалы  $\varphi_{\text{Me}^+/\text{Me}}$  электродында мынадай реакция жүреді:  $\text{Me}^+ (\text{aq}) + e = \text{Me} + \text{aq}$

Бұл реакцияның пайдалы максималдық жұмысы  $A^{\text{max}}$  және оған тең шама реакцияның изобарлық потенциалының өзгеруі ( $G$ )  $1\text{г/ион Me}^+$  ионын есептесек, ол электр тоғынын жұмысына тең  $n F \varphi$ .

$$A^{\text{max}} = -G_{P,T} = nF \cdot \varphi \quad (25)$$

Термодинамиканың заңдылықтары бойынша:

$$A^{\text{max}} = -G_{P,T} = RT[\ln K - \ln a_{\text{Me}^+}/a_{\text{Me}}] \quad (26)$$

Мұндағы  $K$ -электродтық реакцияның тепе-теңдігінің константасы.

$$\text{Ендеше:} \quad A^{\text{max}} = nF \cdot \varphi = RT \ln K - RT \ln a_{\text{Me}^+} \quad (27)$$

Бұдан  $\varphi$  -дің мәнін тапсақ:

$$\varphi = \varphi_0 + (RT/nF) \ln a_{\text{Me}^+} \quad (28)$$

немесе:

$$\varphi = \varphi_0 + (RT/nF) \ln a_{\text{Me}^+} \quad (29)$$

Мұндағы  $\varphi_0 = RT/nF \ln K$  стандарттық немесе қалыпты электродтық потенциал деп аталады. Бұл  $a_{Me^+}=1$  болған кездегі  $T=298$  К жағдайындағы электродтық потенциал. Әдетте сұйытылған ерітінділер үшін активтіліктің орнына концентрацияны қоюға болады, сонда 29-теңдеуді былайша жазамыз:

$$\varphi = \varphi_0 + (RT/nF) \ln C_{Me^+} \quad (30)$$

Бұл теңдеу Б. Нернст жасаған электродтық потенциал теңдеуі деп аталады.

Барлық электродтарды стандарттық электродтық потенциалдың мәніне байланысты белгілі бір қатармен жазуға болады. Әдетте кестеде электродтардың стандарттық электродтық потенциалдарының мәндері көрсетіледі.

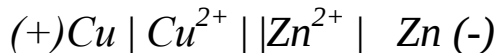
Стандарттық электродтық потенциалдарының мәнін гальваникалық элементтердің э.қ.к. есептеуге қолдануға болады. Мұндай есептеулерде төмендегі екі ережені еске сақтаған жөн.

1. Гальваникалық элементтің э.қ.к. оң жақтағы электродтың потенциалынан сол жақтағы электродтың потенциалын алғанға тең.

2. Сол жақтағы электродтағы реакция - тотығу реакциясы, ал оң электродта жүретін реакция тотықсыздану реакциясы болып табылады. Бұл реакциялардың жиынтығы гальваникалық элементтегі жалпы реакцияны береді. Даниэль-Якоби элементі үшін реакцияларды жазатын болсақ;



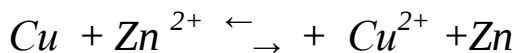
Егер осы элементтегі электродтардың орнын ауыстырсақ, онда электрхимиялық тізбекті былайша жазамыз:



Бұл тізбектің э.қ.к. мынаған тең:

$$E = \varphi^{0Zn} - \varphi^{0Cu} = 1,1\text{В}$$

Оның жоғарыдағыдай жалпы реакциясы былай жазылады:

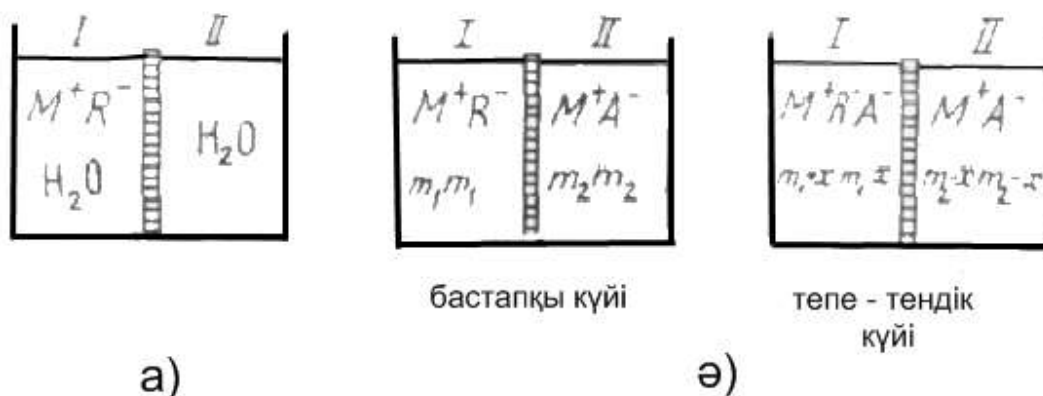


$\varphi_0 = -G/nF$  екенін еске алсақ, онда  $\varphi^0$ -дың минус болуы қалыпты жағдайда соңғы көрсетілген реакцияның өздігінен жүрмейтінін көрсетеді. Бұдан электрхимиялық тізбектің э.қ.к. оң болса, ол электрдің ток көзі болып табылады деген қорытындыға келеміз.

## 5. Мембраналық тепе-теңдік және мембраналық потенциал

Бұрын осмос құбылысымен танысқанда біз мембраналық (жарғақтық) тепе-теңдіктің бір дербес жағдайын қарастырғанбыз.

Енді еріткіш пен еріген заттардың көпшілігі өтетін, бірақ кейбір иондар өтпейтін мембрана арқылы бөлінген екі ерітіндінің арасында болатын тепе-теңдіктің жалпы жағдайын қарастырайық. Мұндай жүйелерде болатын тепе-теңдік *мембраналық тепе-теңдік* деп аталады. Ол мембрананың екі жағында гидростатикалық қысым ғана емес, сонымен қатар электрлік потенциал электролиттің концентрацияларының әр түрлі болуымен сипатталады.



7.5-сурет. Жартылай өткізгіш мембранасы бар жүйе: а) аниондары мембранадан өтпейтін электролит (MR) ерітіндісі мен судың тепе-теңдігі; ә) мембранадан өтетін кіші молекулалы электролиттің таралуы

Еріткіш пен  $MR$  электролиттің бөлетін мембранасы бар қарапайым жағдайды қарастырсақ, мұндағы  $R^-$  анионы мембранадан өте алмайды (7.5-сурет).

Суреттен көрініп тұрғандай  $M$  катионының бірсыпыра бөлігі ( $X$ ) мембранадан өтетіндіктен, мембрананың екі жағында заряды қарама-қарсы диффузиялық кабат және потенциалдар айырымы пайда болады. Ол *мембраналық потенциал*  $\varphi_{MB}$  деп аталады.

Тепе-теңдік жағдайында мембраналық потенциал мынаған тең:

$$\varphi_{MB} = (\mu_{+(I)} - \mu_{+(II)})/F = (\mu_{+(I)} - \mu_{+(II)})/F + (RT/F) \ln(a_{+(I)} - a_{+(II)}) \quad (32)$$

Қарастырылып отырған жүйеде (I) және (II) бөлімшелердегі қысымдар бір-бірінен өзгеше болады. Олардың өзгешелігі осмостық қысымға тең (II), осыны ескерсек:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{m,nj} = V_i \text{ және } \partial \mu_i = \int_{p}^{p-p} v_i dP = - \int_{p}^{p-p} v_i dp \quad (33)$$

Бұдан:

$$\varphi_{MB} = (RT/F) \ln(a_{+(I)} - a_{+(II)}) - pV_+/F \quad (34)$$

Мұндағы  $V_+$  - катионның үлестік мольдік көлемі. Енді күрделірек жағдайды қарастырайық, ол 6.5-суреттегі (ә) жағдайы яғни II бөлімшедегі ерітіндіде иондары мембранадан өте алмайтын  $MX$  электролит болады. Оның алғашқы және тепе-теңдік жағдайлары 7.5-суретте көрсетілген. Мұнда  $\varphi_{MB}$  есептеу кезінде  $M$  иондарының активтілігін, мембраналық тепе-теңдікте иондардың бөліну теңдеуін жазу үшін мембрананың екі жағындағы ерітінділердің (MA) химиялық потенциалының теңдігін ескеру керек.

$$\mu_{MA(I)} = \mu_{MA(II)} \quad (35)$$

Ал катиондар мен аниондардың тепе-теңдік концентрациялары мынадай қатынаста болады (7.5ә-суретті қараңыз).

$$(m_1 + x)x = (m_2 - x)^2 \quad (36)$$

Мұндағы  $m_1^- M_1^-$  және  $R^-$  - иондарының алғашқы жағдайдағы концентрациясы;  $m_2^- M_2^-$  және  $R^-$  - иондарының соңғы жағдайдағы концентрациялары;  $x$  - мембранадан өткен иондардың концентрациясы.

$MA$  электролиттің мольдік көлемі ( $V_{MA}$ ) катион мен анионның мольдік көлемінен тұратынын ескерсек ( $V_{MA} = V_+ + V_-$ ), онда сұйылтылған ерітінділер үшін активтілікті концентрациямен ауыстырып,  $\varphi_{MB}$  үшін мынадай өрнектер аламыз:

$$\varphi_{MB} = (RT/F) \ln(m_1 + x)/(m_2 - x) - pV_-/F \quad (37)$$

немесе:

$$\varphi_{MB} = (RT/F) \ln(x/(m - x)) + pV_-/F$$

37-теңдеудің оң жағындағы өрнектердің екіншісі біріншісіне қарағанда өте аз шама болғандықтан, оны ескермеуге болады. Сондықтан мембраналық потенциалдар шамасы катиондар немесе аниондар бойынша концентрациялық тізбектің э.қ.к. тең болады. Мембранадан өтетін әр түрлі бөлшектер болғандықтан, жалпы жағдайда, осмостық қысымды елемей, заряды бар белгілі бір (i) ион үшін ( $\varphi_{MB}$ ) мына өрнекпен анықталады:

$$\varphi_{MB} = (RT/F) \ln(a_{i(I)} - a_{i(II)}) \quad (38)$$

Мембраналық құбылыстардың физиологиялық процестерде маңызы зор, мысалы, организм торларының (клеткаларының) ішкі және сыртқы жағында мембраналық құбылыстың әсерінен иондардың әр түрлі орналасуы тыныштық потенциалын тудырады. Көптеген тірі организм торлары үшін тыныштық потенциалының

мәні 60-90 мв болады да, тордың ішіндегі ерітінді теріс зарядталады.

Организм торларында тек тыныштық потенциалы емес, сонымен қатар тор қозған кезде болатын биоэлектрлік потенциал да болады. Кейбір қоздырғыштардың әсерінен организм торлары қозады да, әсер ету тоғы пайда болады. Торлардың қозған жерлері әдеттегі қозбаған жерлеріне қарағанда теріс потенциал көрсетеді. Қозған торлардың биоэлектрлік потенциалы 50 мв-тан аспайды.

Биоэлектрлік потенциалды, әсіресе әсер ету тоғын тіркеу тәсілі іс жүзінде көп қолданылады. Әр түрлі аурулардың түрін табуда (диагностика), мысалы, жүрек ауруларын табуда электрэнцефалография, әр түрлі бұлшық еттердің қызмет ету жұмыстарын қарағанда (әсіресе спорт пен еңбек физиологиясы) олардың әсер ету токтарын өлшеу (электрмиография) сияқты тәсілдер қолданылады.

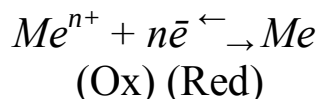
## 6. Электродтардың түрлері

Гальваникалық элементтің екі электродтан (жартылай элементтен) тұратынын білеміз. Осы екі электродтың әрқайсында тотығу-тотықсыздану процестері жүреді. Электродтарды *катионға байланысты қайтымды және анионға байланысты қайтымды электродтар* деп екіге бөледі. Бірінші жағдайда электродтың потенциалы ерітіндідегі катионның активтілігіне, керісінше, екінші жағдайда электродтардың потенциалы ерітіндідегі анионның активтілігіне байланысты болады. Біріншіге мырыш және мыс электродтары сәйкес металдардың тұздары, ал екіншіге хлор және оттект электродтары жатады.

Көп жағдайда заттардың бір түрі қатты фаза (металдар, гидроксидтер, ерімейтін тұздар) болып келеді. Ерітіндідегі заттың бір түрінің концентрациясы өте аз болуы мүмкін (мысалы,  $Ag^+$  қаныққан  $AgCl$  ерітіндісінде,  $Hg^+$  қаныққан каломельдік ерітіндісінде). Заттың бір түрі аз еритін газ ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ) болатын электродтық реакциялар болады. Кейде электродтық реакция кезінде заттың екі түрі де жақсы еритіндіктен, ерітіндіде  $Fe^{+3}$  және  $Fe^{+2}$ ,  $Sn^{4+}$  және  $Sn^{2+}$  болады. Міне сондықтан электродтарды жіктеу, электродтың реакцияларға қатысатын заттарының тотыққан және тотықсызданған түрлерінің агрегаттық күйлері мен ерігіштіктері еске алынады.

а) Бірінші текті электродтар. Бұған металл-иондық және бейметалл-иондық электродтар жатады. Бірінші жағдайда заттың тотықсызданған түрі - металл, ал тотыққан түрі металдың ионы болады. Мұндай электродтарға мырыш және мыс электродтары жатады. Онда металл мен оның катионының арасында тепе-теңдік орнығады.

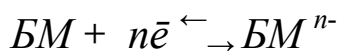
Металл-иондық электродтарда мынадай электродтық реакция жүреді:



Мұндағы Me-металл, ал  $Me^{n+}$  -оның катионы. Металл-иондық электродтардың потенциалы былай анықталады:

$$\varphi^{n+}_M = \varphi^0 + (RT/nF) \ln a^{n+}_{Me} \quad (39)$$

Ал бейметалл-иондық электродтар анион бойынша кайтымды, ендеше



мұндағы BM - бейметалл,  $BM^{n-}$  - оның анионы. Мұндай электродтардың потенциалы аниондардың активтілігіне байланысты болады:

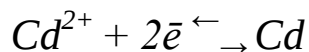
$$\varphi^{n-}_{BM}/BM = \varphi^0 - (RT/nF) \ln a^{n-}_{BM} \quad (40)$$

Егер металл-иондық ретінде мырыш электродын, ал бейметалл-иондық ретінде селен электродын қарастырсақ, онда олардың потенциалдары төменгі формулалармен анықталады:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^0 + (RT/nF) \ln a_{Zn^{2+}} \quad (41)$$

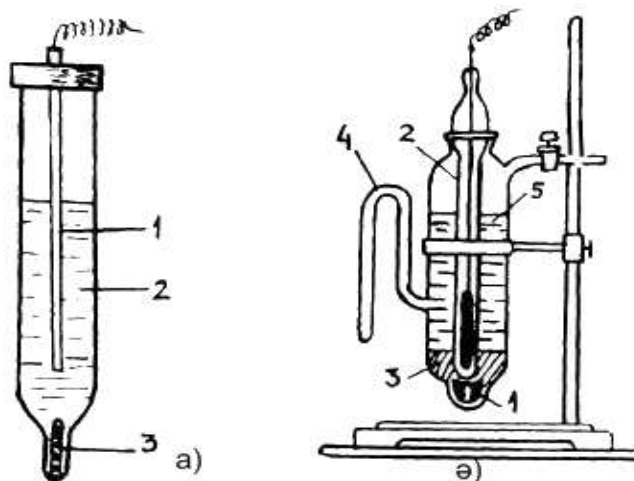
$$\varphi_{Se^{2+}/Se} = \varphi^0 + (RT/nF) \ln a_{Se^{2+}} \quad (42)$$

Бірінші текті электродтарға амальгамалық электродтар жатады. Кейбір металдардың (Cu, Ag, Au, Cd және т.б.) сынапта еріп амальгама түзетіні белгілі. Амальгамалық электродтарда металдың тотықсызданған түрін, оның амальгамасын, кадмий электродын қарастырсақ болады (бұл электрод Вестон элементінде қолданылады). Ондағы жүретін электродтық реакцияны былай көрсетуге болады:



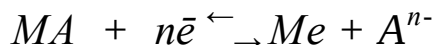
Кадмийдің амальгамадағы активтілігі амальгаманың концентрациясына байланысты, ендеше бұл электродтың потенциалы былайша анықталады:

$$\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = \varphi^0 + (RT/2F) \ln (a_{Cd^{2+}}/a_{Cd(Hg)}) \quad (43)$$



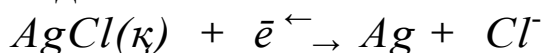
7.6-сурет. Электродтар: а) хлор-күмістік электрод: 1-AgCl-мен қапталған күміс сым; 2-HCl немесе KCl ерітіндісі; 3-электродит жанасатын асбестен жасалған білте. б) каломельдік электрод: 1-сынап; 2-сымтемір; 3-сынап; каломель және KCl ерітіндісінен жасалған паста; 4-имек түтікше; 5-KCl ерітіндісі

б) Екінші текті электродтар. Екінші текті электродтарды заттың тотыққан түрі ретінде өте нашар еритін қосылыстар (тұз, оксид, гидроксид) алынады. Металдың беті осы қосылыстардың қабатымен жабылған, ал ол аттас анионы бар электродитке батырылған. Мұндай электродтарда мынадай тепе-теңдік орнығады:



Мұндағы  $MA$  -нашар еритін қосылыс.  $A^{n-}$ -анион. Екінші ретті электродтарға хлор-күміс электроды, каломельдік электрод, сынап сульфаттық электрод т.б. жатады. Соның ішінде ең көп қолданылатын хлор-күміс және каломельдік электродтарды қарастырайық. *Хлор-күмістік электродта* күміс сымы  $AgCl$  қабатымен жабылған және ол өте жақсы еритін хлорид (мысалы,  $KCl$ ) ертіндісіне батырылған) (7.6.а-сурет).

Электродтың басқа ертінділерімен жалғасуы талшықтастан жасалған білте арқылы жүзеге асады. Бұл электродтағы реакцияны былай көрсетуге болады:



ал оның потенциалы мына формуламен анықталады:

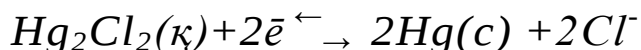
$$\varphi = \varphi^0 - (RT/F) \ln a_{Cl^-} \quad (44)$$

20°C температурасында:

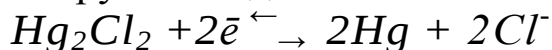
$$\varphi_{Cl^-/AgCl,Ag} = 0,221 + 0,058 \lg a_{Cl^-}$$

Егер  $KCl$  ерітіндісінде концентрациясы 1 н, 0,1 н және қаныққан болса, оған сәйкес хлор-күміс электродының потенциалы 0,337 в, 0,292 в және 0,245 в болады. Күміс сымының бетін хлорлы күміс қабатымен тұз қышқылына батырылған электрод бойымен анодтық ток өткізу арқылы жабады.

*Каломельдік электрод* - сынап пен каломельдің қоспасы  $KCl$  ерітіндісінің белгілі бір концентрациясы енгізілген. Онда мынадай процесс жүреді:



Мұндағы  $қ$  - қатты,  $с$ -сұйық агрегаттық күйді көрсетеді. Каломельдік электродты бір жағынан  $Hg^{2+}_2$  ионы бойынша қайтымды деп қарастырсақ:  $Hg^{2+}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Hg$ , екінші жағынан, каломель нашар еритін зат болғандықтан, оны анионы бойынша да қайтымды деп қарастыруға болады:

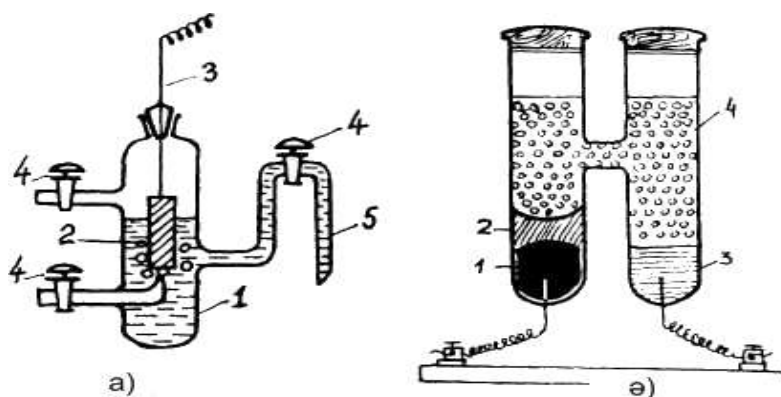


Ендеше бұл электродтық потенциал да 40-теңдеуімен анықталады. Каломельдік электрод сынап пен каломельдің қоспасымен жабылған таза сынап құйылған имек түтікшесі бар ыдыста тұрады. (7.6.<sup>ә</sup>-сурет).

Ыдыстың жоғары жағына концентрациясы белгілі  $KCl$  ерітіндісі құйылған. Сынап сыртқы тізбекке шыны түтікшеге жапсырылған платина сымы арқылы жалғасады.

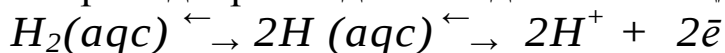
Хлор-күміс электродындағы сияқты мұнда да потенциалдың мәні ерітіндідегі  $KCl$ -дың концентрациясына байланысты болады. Атап айтқанда, 0,1 н, 1 н және қаныққан  $KCl$  ерітінділері үшін бөлмелік температурада каломельдік электродтың потенциалы оларға сәйкес 0,337, 0,283 және 0,245 в болады.

**Г а з э л е к т р о д т а р ы** электродтық процеске өзі қатыспайтын, бірақ газды жақсы адсорбциялайтын металдан (мысалы, платина) тұрады. Электродтық процеске адсорбцияланған газ және ерітіндідегі иондар қатысады. Газ электродына мысал ретінде *сутектік электродты* қарастыруға болады. Ол беті платина қарасымен жабылған қышқыл ерітіндісіне батырылған платина табақшасынан тұрады. Оған ерітінді арқылы сутек газын жібереді (7.7<sup>а</sup>-суретті қараңыз.)



7.7-сурет. а) сутектік электрод: 1-ыдыс; 2-платина кесіндісі; 3-сымтемір; 4-шүмек; 5-басқа ерітіндімен қосатын имек түтікше. б) Вестон элементі: 1-сынап, 2- $\text{CdSO}_4$  пен  $\text{HgSO}_4$ -тен тұратын паста; 3-кадмий амальгамасы; 4- $\text{CdSO}_4$ -тің ерітіндісі мен түйіршіктері

Платина мен ерітінді арасында мынадай тепе-теңдік орнығады:



Әдетте газ электродтарының потенциалы заттың тотыққан және тотықсызданған түрінің (формасының) активтілігіне байланысты болады. Газ заттарының концентрациясы *Генри заңы* бойынша оның ерітінді үстіндегі қысымына тура пропорционал. Сондықтан Нернст формуласындағы заттың концентрациясының орнына жазамыз. Сонда сутектік электродтың потенциалы үшін Нернст теңдеуі былай жазылады:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = (RT/nF) \ln (a_{\text{H}^+}^2 / P_{\text{H}_2}) = (RT/F) \text{pH} - (RT/F) \ln P_{\text{H}_2} \quad (46)$$

Тұрақты қысымда сутектік электродтың потенциалы рН-қа сызықты байланыста болады. Ендеше сутектік электродты ерітіндінің рН-ын өлшеуге қолдануға болады.

Егер *оттектік электродты* қарастырсақ, ол үшін Нернст теңдеуі былай жазылады:

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}} = 0,401 + (RT/4F) \ln (P_{\text{O}_2} / a_{\text{OH}^-}^4) = 1,29 + (RT/4F) P_{\text{O}_2} - (RT/4F) \cdot \text{pH} \quad (47)$$

Мұндағы 0,401,  $\varphi^0$ -дің рН-14 болғандағы мәні, өйткені оттектік электрод *ОН* анионы бойынша қайтымды. Егер  $\text{pH}=0$  және  $P_{\text{O}_2}=1$  атм болса, онда оттектік электродтың мәні 1,229 в-қа тең. Оттектің платинамен әрекеттесетінін ескерсек, ол беттік қосылыстар түзетіндіктен, іс жүзінде Нернст формуласына бағынатын оттектік электрод алу мүмкін емес.

Егер *хлор электродын* қарастырсақ, онда Нернст формуласы былай жазылады:

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{OCl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} - (RT/2F) \ln (a_{\text{Cl}^-}^2 / P_{\text{Cl}_2}) \quad (48)$$

Алайда хлор электродының потенциалы оттектік электродтың потенциалы сияқты тұрақты болмайды, өйткені хлор сумен әрекеттесіп хлорлылау қышқылын түзеді, ал ол болса оттек бөліп ыдырайды. Ал пайда болған потенциал мәні бірнеше электродтық реакциялардың нәтижесі болып саналады.

### 6.1. Салыстыру электродтары. Э.қ.к. анықтау

Электродтардағы әр түрлі электрхимиялық процестерді берілген электрод пен салыстыру электродынан тұратын элементтің э.қ.к. өлшеу арқылы зерттейді. Салыстыру электродтары ретінде жоғарыда қарастырылған сутектік, каломельдік, хлор-күмістік т.б. электродтар пайдаланылады. Мысалы, сутектік электродта оның потенциалы ерітіндідегі  $H^+$  ионының концентрациясында және газ фазасындағы сутектің қысымына байланысты болады. Егер  $P_{H_2} = 1$  атм болса:

$$\phi_{H^+/H_2, Pt} = (RT/F) \ln a_{H^+} = -2,303RT/F \cdot pH \quad (49)$$

$T=298$  К болса, онда:

$$\phi_{H^+/H_2, Pt} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 pH \quad (49^a)$$

Алайда сутектік электродтың біраз кемшіліктері бар. Атап айтқанда, бұл электрод платина бетін уландыратын уларға, қысымның өзгеруіне сезімтал келеді. Сондықтан көп жағдайда электродтық потенциалы тұрақты және дәл өлшенетін салыстыру электродтары қолданылады. Мұндай салыстыру электродтары ретінде каломельдік, хлор-күмістік электродтарын пайдаланады. Олардың потенциалдары хлор ионының активтілігімен анықталады.  $25^\circ C$  температурасында олардың электродтық потенциалдарының мәндері төменгі кестеде көрсетілген:

### 6.2-кесте

| KCl-дың<br>концентрациясы, м | Электродтық потенциалы, в |                        |
|------------------------------|---------------------------|------------------------|
|                              | Каломельдік электрод      | Хлор-күмістік электрод |
| 0,1                          | 0,3358                    | 0,290                  |
| 1,0                          | 0,2810                    | 0,238                  |
| Қаныққан (3,5)               | 0,2420                    | 0,201                  |

Э.қ.к. өлшегенде ток элемент арқылы өтпеу керек, олай болған жағдайда өлшенген э.қ.к. мәні төмен (аз) болады. Элементтің э.қ.к. кәдімгі вольтметрмен қосса, онда вольтметрге аз да болса ток

жұмсалып, электрондар теріс электродтан оң электродқа өтеді. Осыған орай ерітіндіде де иондардың қозғалысы басталады. Элементте ток пайда болып, соның нәтижесінде электродтардың потенциалдары өзгереді. Электрод арасындағы потенциалдар айырымы кеміп, тұйықталған элементтің э.қ.к. тұйықталмаған элементтен э.қ.к аз болады. Э.қ.к. элементі тұйықталғанда электродтардағы химиялық реакциялардың нәтижесінен де кемиді. Бұл реакциялар электродтардағы иондардың концентрацияларының өзгеруін сондай-ақ электродтық потенциалдың өзгеруін де тудырады.

*Э.қ.к. компенсациялық тәсілмен (Поггендорф тәсілі) өлшейді.* Элементті өзгертін және өлшенетін сыртқы э.қ.к. қосады. Мұндай өлшеуде э.қ.к. әрі тұрақты, әрі белгілі қалыпты *элемент-эталон* қажет. Ондай қалыпты элемент ретінде қазіргі кезде *Вестон элементі* қолданылып жүр (7.7<sup>ә</sup>-сурет).

Бұл элементте мынадай реакция жүреді:



Бұл элементтің оң электроды сынап (II) сульфатының 1-2 мм қабаты сынаппен жабылған, ал оң электроды кадмий амальгамасынан (12,5% Cd) тұрады. Мұндағы электролит - қатты тұздың кристалл түйірлері бар кадмий сульфатының қаныққан ерітіндісі. Элементті тізбекке жалғау үшін сынап пен амальгамаға платинаны енгізеді. Вестон элементінің э.қ.к. 20<sup>0</sup>С= 1,0183 в болады. Э.қ.к. өлшеудің компенсациялық тәсілі әр түрлі сұлбалар бойынша жүзеге асырылады. Қазіргі кезде лабораторияларда осы үшін потенциометр қолданудың принциптері мен сұлбалары лабораториялық практикумдарда жазылған.

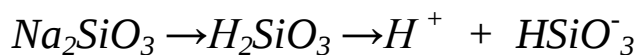
## 6.2 Шыны электрод

Қазіргі кезде ерітіндінің рН-ын анықтауда шыны электродтар жиі қолданылып жүр. Алғаш рет 1906 жылы М. Кремер сутек ионының концентрациясы екі түрлі болатын екі электролит өте жұқа шыны табақшасымен бөлінгенде, олардың потенциалдар айырмасының болатынын байқады. Кейінірек бұл кұбылысты Ф.Габер мен З.Клименцевич толық зерттеді. Олардың өздерінің

тәжірибелерінде қалыңдығы миллиметрдің жүздік бөлігіндей шар тәрізді шыны ыдыстың ішінде рН-ы белгілі ерітінді құйып, оны зерттеп отырған ерітіндіге батырады. Екі ерітіндіні каломельдік электродпен қосты. Сонда осы тізбектің потенциалдар айырмасы шыны мембранасымен бөлінген ерітінділердің рН-тарының айырымына тура поропорционал болатынын анықтады.

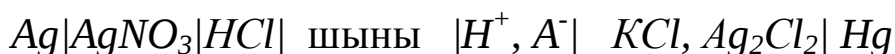
Кәдімгі шыны электрод сұлба түрінде 7.8-суретте көрсетілген.

Шыны түтіктің бір ұшы өте жұқа қабатпен шар тәрізді кескінделген. Түтіктің шар тәрізді бөлігіне концентрациясы белгілі ерітіндісін құяды да, оған хлор-күмістік электрод батырылады. Шыны электродты жұмысқа даярлау кезінде алдын ала бірнеше уақыт аралығында суға салып қояды. Сонда шынының беттік қабатында натрий силикатының гидролизі жүреді:



Кремний қышқылының диссоциациялануынан түзілетін сутек иондары ерітіндіге ауысады. Сондықтан шынының беттік қабатында қос электрлік қабат түзіледі.

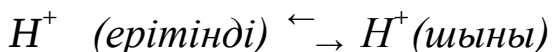
Шыны мембрананың ішкі қабатының потенциалы тұрақты болады да, сыртқы қабатының потенциалы  $H^+$  ионының активтілігіне байланысты өзгереді. Шыны мембранасы ток өткізуге бейім. Егер ерітіндіні стандарттық электродпен қоссақ (мысалы, каломельдік немесе хлор-күмістік), онда мынадай гальваникалық тізбек аламыз:



Бұл элементтің э.қ.к. ерітіндіні рН-ына сызықты түрде байланысты болады:

$$E = E_0 + (RT/F) \ln a_{H^+} \quad (50)$$

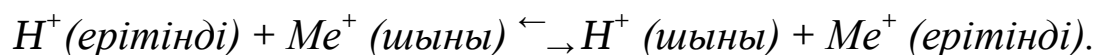
Белгісіз ерітіндінің рН-ын өлшемес бұрын алдымен шыны электродқа рН-ы белгілі ерітінділер бойынша байланыстылықты табады. Шыны электродта электродтық реакцияға электрондар қатыспайды. Жоғарыда айтылғандай, сутек ионының шыны мен ерітінді арасында алмасуы - осы электродтық процестің негізі.



Сол себептен шыны электрод потенциалы мына теңдеумен анықталады:

$$\varphi_{шыны} = \varphi_{шыны}^0 + (RT/F) \ln(a_{H^+}(ерітінді)) / a_{H^+}(шыны) \quad (51)$$

Мұндағы  $\varphi_{шыны}^0$  - шыны электродтың стандарттық потенциалы. Ал шын мәнінде алмасу реакциясына тек  $H^+$  ионы емес, сонымен қатар шынының құрамындағы сілтілік металл иондары да қатысады. Сондықтан шын тепе-теңдік былай жазылады:



Мұндағы  $Me^+$  - шынының сортына байланысты  $Li^+$ ,  $Na^+$  және т.б. сілтілік металдың катионы болуы мүмкін. Осы тепе-теңдіктің алмасу тұрақтысы мынаған тең:

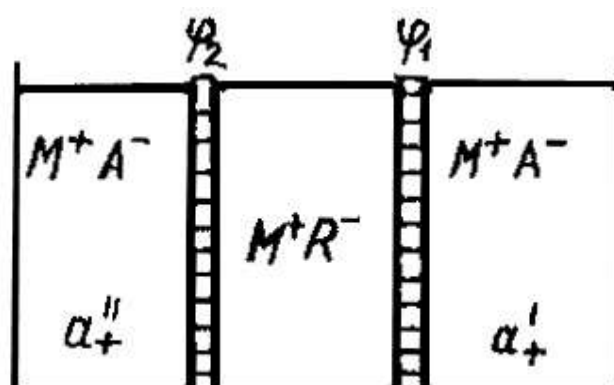
$$K_{алм} = (a_{H^+}(ерітінді) \cdot a_{Me}(шыны)) / (a_{H^+}(шыны) \cdot a_{Me^+}(ерітінді)) \quad (52)$$

Шыны электродтың реакциясына сутек және сілтілік металл катиондарының қатынасатынын және 52-теңдеуді еске алып мына теңдеуді жазуға болады:

$$\varphi_{шыны} = \varphi_{шыны}^0 + (RT/F) \ln a_{H^+}(ерітінді) + K_{алм} \cdot a_{Me^+}(ерітінді) \quad (53)$$



7.8-сурет. Шыны электродының  
сызба-нұсқасы.



7.9-сурет. Сұйық мембранасы бар жүйе

53-теңдеуден шыны электродтың потенциалы сутектің де және металдың да активтілігіне байланысты екенін көруге болады. Шыны электродтың біраз артықшылықтары бар. Атап айтқанда, олар - потенциалдың жылдам тұрақтануы; рН-тың біраз аралықтарында І мен ІІ-ің арасында жұмыс істеуге болатындығы; платина және хингидрондық электродтарды уландыратын заттар, тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштар шыны электродына әсер етпейді. Потенциалдардың мембраналық айырымының түзілуін, иондардың активтілігін (немесе концентрациясын) өлшеу үшін де қолдануға болады. Осы бағыттағы жұмыстар физикалық-химиялық зерттеулердің жаңа бағытын *ионометрияны* қалыптастырды. Ионометрия теориясын дамытуда кеңес ғалымдары - академиктер Б.П. Никольский мен М.М. Шульцтің еңбектерінің үлесі зор.

7.9-суретте көрсетілген сұлбаны қарастырайық. Мұндағы жартылай өткізгіш мембраналардың активтіліктері әр түрлі  $a_+^+$ ,  $a_+^-$ , МА электролитін анион  $R^-$  мембранадан өтпейтін электролитінен бөліп тұрады. Жүйенің орталық бөлімшесі сұйықтық мембрана болып табылады. Оның қызметін атқарушыларға ионалмастырғыш шайырлар, моно-және поликристалдардан тұратын мембраналар атқарады. Егер осы жүйенің сол және оң жақтарына бірдей салыстыру электродтарын қоссақ, онда тізбектің потенциалдар айырымы мынаған тең:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 + E_d \quad (54)$$

Егер бұл теңдеудегі диффузиялық потенциалды елемесек, онда:

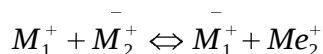
$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^+}{a_+^-} \quad (55)$$

55-теңдеуден потенциалдар айырымының концентрациялық тізбек катионы бойынша э.к.к. тең екенін көреміз. Бұл гальваникалық тізбек сутек иондарының активтілігін анықтау үшін және шыны электрод арқылы рН-ын анықтау үшін қолданылады.

### 6.3 Ионталғампаз электрод

7.9-суреттегідей жүйені қарастырайық. Мембранадан бір ғана катион емес,  $M_1^+$  және  $M_2^+$  катиондары өтетін болсын. Сонда біраз уақыт өткеннен соң жүйенің бөлімшелерінің арасында иондардың таралуының нәтижесінде тепе-теңдік орнығады. Егер  $R^-$  ионының концентрациясы көп болса, онда А ионының концентрациясы ІІ бөлімшеде өте аз болады. Ал катиондардың қосымша

концентрациясы  $R^-$  анионының концентрациясына тең болады да, иондардың бөлінуін алмасу реакциясы сияқты етіп жазуға болады:



Катиондардың үстіндегі сызықша, екінші бөлімшедегі олардың концентрациясын (мөлшерін) көрсетеді.

Тепе-теңдік активтіліктері үшін:

$$K'_2 = \bar{A}_1 \cdot \bar{a}_2 / \bar{a}_2 \cdot \bar{a}_1$$

Егер  $\bar{a}_1 + \bar{a}_2 = \bar{c}$  деп белгілесек, онда:

$$\bar{a}_1 = \bar{c} \cdot a / \left( a_2 + \bar{a}_2 / K \right) \quad (57)$$

55-теңдеуді алсақ:

$$\varphi = (RT/nF) \cdot \ln 1/c(a_1 + 1/K \cdot a_2) \quad (58)$$

Енді сұйық (немесе қатты) мембранамен бөлінген, құрамында екі катионы бар екі ерітіндідегі катиондардың бөлінуін (таралуын) қарастырайық. Ерітінділердің құрамдас бөліктерінің активтілігін  $a'_1$ ,  $a'_2$ ,  $a''_1$  және  $a''_2$  деп белгілеп, мембрананың шекарасына 58-теңдеуді қолданып жазатын болсақ:

$$\varphi = \varphi - \varphi = (RT/F) \ln(a'_1 + a'_2/K) / (a'_1 + a''_2/K) \quad (59)$$

Шыны электродта:  $a''_2 = 0$ , ал  $a''_1 - const$

59-теңдеудегі 1 индексі - сутек ионы, ал 2 басқа ионды, мысалы,  $Na^+$  ионын көрсетеді. Сонда:

$$\varphi = (RT/F) \cdot \ln(a'_1 + a'_2/K_2) \quad (60)$$

Поликремний қышқылында алмасу болу үшін қышқылдық, бейтараптық және әлсіз негіздік ортада  $K''_{Na} > 1$ . Сол себептен рН мәні 11-ге дейін (рН < 11) көрсетілген теңдеудегі екінші қосымшаны ( $a'^1_2 / K_2$ ) елемеуге болады. Ал сілтілік ортада оны еске алған жөн, сондықтан шыны электродтың потенциалы басқа катиондардың активтіліктеріне байланысты болады. Сонымен қатар  $K'_2$  болса, мембраналық потенциал  $m_1$  иондарының активтіліктерімен, ал  $K'_2 < 1$  болса,  $m_2$  иондарының активтіліктерімен анықталады. Сонымен мембрана құрамын талдай отырып, яғни  $R^-$  ионының табиғатын өзгерте отырып, әр түрлі иондарға талғампаз электродтарды алуға болады.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер**

1. Электролиз дегеніміз не? Фарадей заңдарының анықтамасын айтып, математикалық өрнектерін жазыңыз.
2. Электрохимиялық эквивалент дегеніміз не? Оны қалай анықтауға болады?
3. Гальваникалық элемент дегеніміз не? Ол нелерден тұрады?
4. Гальваникалық элементтердің қандай түрлері болады?
5. Фарадей заңдарының математикалық өрнектерін жазыңыз.
6. Фазалар арасындағы потенциал айырымы не себептен болады?
7. Металл-ерітінді бөлу бетіндегі қос электрлік қабаттың құрылысы қандай болады?
8. Электродты потенциал дегеніміз не? Нерсттің электродтық потенциал теңдеуін жазыңыз.
9. Мембраналық тепе-теңдік және мембраналық потенциал деп нені айтады?
10. Электродтардың түрлері. Бірінші және екінші текті электродтар туралы не айта аласыз? Мысалдар келтіріңіз.
11. Салыстыру электродтары және оның қандай түрлерін білесіз?
12. Электрохимиялық тізбектің электр қозғаушы күшін қалай анықтауға болады?
13. Вестон элементі дегеніміз не? Оның ЭҚК неге тұрақты болады? Оны не үшін пайдаланады?
14. Диффузиялық потенциал дегеніміз не? Оны қалайша болдырмауға болды?
15.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  және  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  тұздарының 0,1 М ерітіндісі электролизденгенде металл катодта қандай ретпен тотықсызданады ?
16.  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  және  $\text{SnCl}_4$  тұздарындағы темір мен қалайының электрохимиялық эквивалентін анықтаңыз.
17. Ерітіндіде 0,1 моль  $\text{HgCl}_2$  және 0,2 моль  $\text{CuCl}_2$  .Егер осы ерітінді арқылы бір сағат бойы 10А ток өтсе , көмір электродтарында қандай заттар және қанша мөлшерде бөлінеді?
18. Мысты тазалау кезінде(рафинация) ерітіндіден 450 г мыс бөліну үшін 320А сағат электр жұмсалған .Ток бойынша шығымды есептеңіз .
19.  $\text{CuSO}_4$  ерітінді арқылы 1 сағатта 0,5 А ток өткенде 0,59г мыс бөлінген , Мыстың электрохимиялық эквивалентіу анықтаңыз.
20. 250<sup>0</sup>С төмендегі гальваникалық элементтің ЭҚК анықтаңыз.  

$$\begin{array}{ccc} \text{Ag}|\text{AgNO}_3|| & & \text{NiSO}_4|\text{Ni} \\ 0,05\text{M} & & 0,005\text{M} \end{array}$$
21. Анықтамадан алынған стандартты электродтық потенциалдардың шамасын пайдаланып, төмендегі электродтардан құралған гальваникалық

элементтер үшін ЭҚК есептеңіз. Жеке электродтарды және гальваникалық элементтерде өтетін химиялық реакциялардың теңдеуін жазыңыз.

- 1) Zn және Ag
- 2) каломельдік және хлоркүмістік
- 3) Ag және Ni
- 4) Al және каломельді
- 5) Сутектік және Cu
- 6) Co және Cd

22.  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $0,001\text{ M}$   $\text{CuSO}_4$  ерітіндісіне батырылған Cu электродының электродтық потенциалын анықтаныз.

23. Зерттелінген ерітінділердің  $\text{pH}$  3,2 ; 6,3 және 9,5 ерітінділердің  $\text{pOH}$ ,  $a_{\text{H}^+}$  және  $a_{\text{OH}^-}$  есептеңіз.

24.  $25^{\circ}\text{C}$   $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ KCl қанық} //$  хингидрон,  $X_{\text{H}^+}/\text{рт}$  элементінің ЭҚК  $E = 0,125\text{ В}$ . Ерітіндінің  $\text{pH}$  және  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  иондарының концентрациясын анықтаңыз.

25. Шыны және хлоркүмісті электродтардан құрастырылған гальваникалық элементтің схемасын жазыңыз. Электродтарда жүретін процестерді түсіндіріңіз.

26. Хингидрон электродының потенциалы  $0,45\text{ В}$  болса, ерітіндінің  $\text{pH}$  қандай болғаны?

27. Ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясы  $3,5 \cdot 10^{-4}\text{ г. ион/л}$  болса, шыны электродының  $25^{\circ}\text{C}$  потенциалы нешеге тең?

### **•VII – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:**

Гальваникалық элементті, электролизерді; химиялық тізбектерді, концентрациялық тізбектерді, тотығу тотықсыздану тізбектерін; фазалар арасында потенциал айырымының пайда болу себептерін; электродтың потенциалды, Нернст теңдеуін; электродтардың түрлерін – бірінші текті электродтар, екінші текті электродтар, газ электродтары, салыстырмалы электродтарды; электр қозғаушы күшті және оны анықтау әдісін **білуге тиістісіз**.

## VIII-тарау

# ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА ЖӘНЕ КАТАЛИЗ

### 1. Негізгі қағидалар мен түсініктер

Химиялық реакциялардың уақытқа байланысты жүру заңдылықтарын зерттейтін физикалық химияның бөлімі (тарауы) *химиялық кинетика* деп аталады. Ол химиялық процестердің жылдамдықтары (химиялық *реакциялардың кинетикасы*) мен фазалардың өзгеру жылдамдықтарын (*гетерогендік процестердің кинетикасы*) қарастырады.

Реакциялардың жылдамдықтары көптеген факторларға байланысты. Атап айтқанда: реакцияларға түсетін заттардың табиғаты, олардың концентрациясы, температурасы, қысымы, катализатордың қатысуы, ал фазалардың өзгеру жағдайындағы басқа да факторлары (фазалардың бөлу беттерінің шамасы мен масса және жылу алмасу жағдайлары). Міне, осы факторлардың химиялық жылдамдыққа әсер етуі мен реакция механизмдерін түсіндіру химиялық кинетиканың негізгі мәселесі болып табылады.

Химиялық реакциялардың кинетикасы - екі негізгі бөлімнен тұрады: біріншісі - *формалдық кинетика*: ол реакцияның механизмін қарастырмай, реакция жылдамдығын тек формалдық - математикалық түрде сипаттайды, ал екіншісі - *химиялық әрекеттесудің механизмі* туралы ілім.

*Химиялық кинетика* реакция компоненттерінің бір және бірнеше фазалардан тұратынына байланысты *гомогендік реакциялардың кинетикасы* және *гетерогендік реакциялардың кинетикасы* болып екіге бөлінеді.

Гетерогендік жүйелерде процесс тізбектелініп, бірнеше сатыдан тұруы мүмкін. Әдетте ол 4-5 сатыдан немесе кем дегенде мынадай екі сатыдан тұруы керек: фазалардың бөлу бетінде реакцияға түсетін заттардың диффузиясы және беттегі химиялық реакция.

Егер процесс тізбектелген бірнеше сатымен жүретін болса, онда процестің жалпы жылдамдығы ең баяу жүретін сатының жылдамдығымен анықталады да, ол баяу саты процестің *анықтаушы* немесе *лимиттеуші сатысы* деп аталынады. Егер жалпы жылдамдық, беттегі жүретін химиялық әрекеттесу жылдамдығымен анықталса, онда реакция *кинетикалық аймақта*, егер анықтаушы саты реакцияға түсетін заттарды диффузия арқылы

реакция зонасына жеткізетін болса, онда реакция *диффузиялық аймақта* жүреді деп қарастырады. Реакция және диффузия жылдамдықтары шамалас болса, онда процесс *аралық аймақта* жүретін болады.

Химиялық кинетиканың негізгі шамаларының бірі - *реакция жылдамдығы*.

Химиялық реакцияның жылдамдығы уақыт бірлігінде реакцияға түсетін заттардың концентрацияларының өзгеруімен сыйпатталады. Реакция жылдамдығы уақыттың функциясы болғандықтан, әдетте *орташа жылдамдық* және *шын жылдамдық* деген шамалар қолданылады.

Орташа жылдамдық мына теңдеумен анықталады.

$$V_{OP} = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) \quad (1)$$

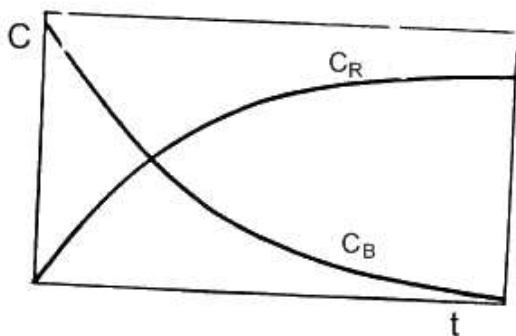
мұндағы  $t$  - уақыт,  $C$  - реагенттің концентрациясы.

Шын жылдамдық, яғни қарастырылып отырған кездегі жылдамдық концентрацияның уақыт бойынша туындысымен анықталады:

$$V = x^+ \cdot dC / dt \quad (2)$$

Бұдан былай біз көбіне шын жылдамдықты пайдаланамыз. Реакция жылдамдығы әр уақытта оң шама, ал 1 және 2-теңдеулердің оң жағындағы өрнектер  $(C_2 - C_1) / (t_2 - t_1)$  және  $dC / dt$ ,  $C$  реакцияға түсетін заттарыдың біреуінің немесе реакция өнімдерінің біреуінің концентрациясын көрсетуіне байланысты әрі теріс, әрі оң болуы мүмкін. Бірінші жағдайда, 8.1-суретте көрсетілгендей,  $C_2 < C_1$  және  $dC / dt < 0$  ( $C_2$  қисығы). Сол себептен жылдамдық оң шама болу үшін 1 және 2-теңдеулердің оң жақтары теріс таңбамен алынады. Егер реакциядан шыққан заттардың біреуінің концентрациясының өзгерісін қарастырсақ (8.1-суреттегі  $C_B$  қисығы), ол уақытқа байланысты көбейеді, яғни  $C_2 > C_1$  және  $dC / dt > 0$ . Сол себептен жоғары теңдеулердің оң жағындағы өрнектен оң таңбамен алынады.

Реакция жылдамдығы мен концентрацияның арасындағы сандық байланыс химиялық кинетикалық негізгі постулатымен анықталады. Гомогендік реакцияның жылдамдығы белгілі бір температурада реакцияға катысатын заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал болады. Әрбір концентрацияның дәрежесі стехиометрлік коэффициентке, яғни реакция теңдеуіндегі берілген заттың формуласының алдында тұрған коэффициентке тең.



**8. 1 – сурет. ( $bB + aA = dD + rR$ )  
реакциясы үшін В және R  
заттарының концентрация-  
ларының уақытқа тәуелділігі**

жылдамдығының константасы,  $C_A, C_B$  - А және В заттарының концентрациялары,  $a, b$  - осы заттардың стехиометрлік коэффициенттері.

Химиялық реакциялардың жылдамдықтары әр түрлі болады. Мысалы, қопарылыс реакцияларындағы немесе ерітінділеріндегі иондар арасындағы реакциялар жылдамдығы өте жоғары болады да, реакциялар әп-сәтте-ақ жүріп бітеді. Ал баяу тотығу реакцияларындағы немесе радиоактивтік ыдырау реакцияларындағы жылдамдықтардың өте баяу болатыны соншалықты, ондай реакциялардың өнімдерін байқауға бірнеше жылдай уақыт кетеді.

Химиялық реакциялардың жылдамдықтары туралы ілімді дамытуда Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, Н. А. Меншуткин, Н. А. Шилов, Н. Н. Семенов т.б. ғалымдардың еңбектерінің рөлі зор болды.

## **2. Реакциялардың кинетикалық жіктелуі**

Реакцияларды химиялық әрекеттесудің элементарлық актісіне қатысатын молекулалардың санымен, яғни *реакция молекулалығымен* жіктеуге болады. Мұндай жіктеу бір сатымен жүретін, механизмі қарапайым реакцияларға қолданылады. Реакция молекулалығы бойынша реакциялар *мономолекулалық* (бір молекулалық), *бимолекулалық* (екі молекулалық) және *тримолекулалық* (үш молекулалық) болып бөлінеді. Мономолекулалық реакцияларда әрекеттесудің элементарлық актісіне тек бір молекула қатысады. Мысалы, кейбір атомдар

Бұл ережені басқа түрде алғаш рет Н.Н. Бекетов (1865 ж), кейін К. Гульберг пен П. Вааге де (1967 ж.) тұжырымдаған болатын. Оны басқаша *әрекеттесуші массалар заңы* деп те атайды. Мысалы,  $aA + bB \rightarrow dD + rR$  реакциясы үшін негізгі постулат бойынша реакция жылдамдығы мынаған тең:

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Мұндағы  $k$  - реакция

ядроларының радиоактивтік ыдырауы, газ, не ерітінділердегі кейбір күрделі молекулалардың ыдыраулары мен изомерлік түрленулері және т.б.

Жай молекулалық реакция үшін:

$$V=\pm k \cdot C \quad (3)$$

Мұндағы  $V$ - мономолекулалық реакцияның жылдамдығы.  $C$  - реакцияға түскен заттың концентрациясы.  $k$ - реакция жылдамдығының константасы. Теңдеу (2) бойынша:

$$-dC/dt=k \cdot C \quad (4)$$

Мұндағы  $k$ -ның өлшемі уақыт өлшеміне кері болады. Мысалы,  $(t^{-1})$  яғни  $\text{сек}^{-1}$ ,  $\text{мин}^{-1}$  т.с.с.

Ал бимолекулалық реакцияларда әрекеттесудің элементарлық актісіне әр түрлі немесе бір түрлі екі молекула қатысады. Мысалы, иодтық сутектің ыдырауы ( $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ ), күрделі эфирлердің этерификациялану реакциялары т.б.

Жай бимолекулалық реакциялар үшін:

$$V=k \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (5)$$

Мұндағы  $C_1$  және  $C_2$  реакциялар түсетін заттардың концентрациялары.

2-теңдеуді еске алып 5-теңдеуді былайша жазуға болады:

$$-dC/dt=k \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (6)$$

Егер  $C_1 = C_2$  болса, онда:

$$-dC/dt=k \cdot C_1^2 \quad (7)$$

Биомолекулалық реакциялар үшін  $k$ -ның өлшемі  $t^3 m^{-1} t^{-1}$  болады, яғни әдетте  $\{ \text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  немесе  $\text{м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ мин}^{-1} \}$ .

Егер реакцияға түсетін екі заттың бірі өте артық мөлшерде алынса, онда оның концентрациясы реакция кезінде көп өзгермей, іс жүзінде тұрақты болып қалады. Тримолекулалық реакцияларда химиялық әрекеттесудің элементарлық актісінде үш молекула өзара соқтығысады. Мысалы,  $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ . Қалыпты қысымда үш молекуланың өзара соқтығысуының мүмкіндігі екі молекуланың өзара соқтығысында қарағанда өте аз. Сол себептен үшмолекулалық реакциялар өте аз кездеседі. Әзірге тек осындай реакциялардан тек 4-5-і ғана белгілі. Реакцияның әрекеттесуінің элементарлық актісінде төрт молекуланың өзара бірден соқтығысуы іс жүзінде болмайды. Сол себептен реакция молекулалығы үштен аспайды.

Жалпы алғанда жай молекулалық реакциялар үшін жылдамдықтың теңдеуі былай жазылады:

$$V = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \quad (8)$$

Мұндағы  $C_1$ ,  $C_2$  және  $C_3$  - реакцияға түсетін заттардың концентрациялары, теңдеудің (8) әр түрлі варианттары да болуы мүмкін. Мысалы:

$$V = k \cdot C_1 \cdot C_2^2; V = k \cdot C_1^2 \cdot C_2 \quad (9)$$

немесе:  $V = k \cdot C_1^3$

Егер реакция теңдеуінде реакцияға қатысатын молекулалар саны төрт, не одан да көп болса, онда реакция күрделі жолмен жүреді, яғни екі не одан да көп моно-немесе бимолекулалық реакциялар тізбектеліп, не параллелденіп жүреді. Бұл жағдайда реакцияның жалпы жылдамдығы ең баяу жүретін сатының жылдамдығымен анықталады. Көп сатыланып жүретін реакцияларда олардың молекулалығын анықтау өте қиынға соғады. Сол себептен эксперименттік зерттелетін реакциялардың кинетикалық сипаттамалары реакцияның реттілігі бойынша беріледі.

*Реакцияның реттілігі* реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықталады. Реакция реттілігі кинетикалық теңдеуге кіретін концентрациялардың дәреже көрсеткіштерінің қосындысына тең. Әдетте ол *реакцияның жалпы реттілігі* және *реакцияның берілген зат бойынша реттілігі* болып екіге бөлінеді. Егер химиялық реакцияның жылдамдығын берілген заттардың концентрациясына байланыстылығын былайша жазсақ:

$$V = K[A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot [A_3]^{n_3} \quad (10)$$

Онда  $n = A_i$  затының реакция реттілігі,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_k$  - кез келген бүтін сандар. Теңдеудегі (10) реакцияға қатысатын заттардың концентрацияларының дәреже көрсеткіштерінің қосындысы реакцияның жалпы реттілігін көрсетеді. Реакцияның белгілі бір сатысы үшін оның реттілігі үштен аспайды. Сол себептен химиялық кинетикада бірінші, екінші және үшінші реттілікті реакциялардың маңызы зор. Бұлардан басқа бөлшектік және нөлдік реттіліктегі реакциялар да болады. *Бөлшектік реттілік* әр түрлі сатымен жүретін күрделі реакцияларға тән. *Нөлдік реттілік* әрекеттесуші заттардың реакция зонасына жету жылдамдығы химиялық әрекеттесу жылдамдығынан әлдеқайда көп болатын гетерогендік реакцияларда байқалады. Мұнда реакция жылдамдығы концентрацияға байланыссыз және тұрақты  $V = \text{const}$  болады.

Реакцияның реттілігі мен реакция теңдеуіндегі молекулалардың стехиометрлік коэффициенттері сандарының

сәйкес келуі тек жай реакциялар үшін орындалады. Көп жағдайда олар өзара сәйкес келмейді. Оның себебі реакция теңдеулері процесті жалпы сипаттайды да, оның механизмдерін қарастырмайды. Одан басқа кейбір жай реакциялар үшін реакцияға қатысатын заттардың біреуінің концентрациясы тұрақты болған жағдайда, ол кинетикалық теңдеуге кірмейді де, соның нәтижесінде реакция реттілігі бір санға кемиді.

### 3. Қайтымды және қайтымсыз реакциялар

Көптеген химиялық реакциялар екі жаққа бірдей жүреді. Әдетте тепе-теңдікке қарай жүретін реакцияның жылдамдығы кері жүретін реакция жылдамдығынан артық болады. Ал тепе-теңдік жағдайда екі реакцияның да жылдамдықтары бірдей болып, процестің жалпы жылдамдығы нөлге тең болады. Бұдан химиялық реакциялар екі жаққа бірдей жүреді, яғни олар *қайтымды* деген тұжырымға келеміз.

Алайда, белгілі бір кинетикалық жағдай (мысалы, алғашқы концентрация, температура және қысымның белгілі бір мәндерінде) тепе-теңдікті алғашқы заттарды концентрация елемейтіндей, аз мөлшерде болатындай етіп өзгертуге болады. Мұндай реакцияларды кинетикалық біржақты реакциялар, немесе *қайтымсыз реакциялар* деп атайды. Бұларға реакция өнімдерінің біреуі немесе бірнешеуі әрекеттесу аймағынан шығып қалатын (тұнбаға түсу, аз диссоцияланатын зат түзілу және газ күйінде бөліну) және көп жылу бөле жүретін реакциялар жатады. Процестің кинетикасын қарастырғанда тек тура жүретін реакцияның ғана емес, кері жүретін реакцияның да жылдамдығын ескеруді қажет ететін реакцияларды кинетикалық екі жақты немесе қайтымды реакциялар деп атайды.

### 4. Әр түрлі реттілікті реакциялардың кинетикалық теңдеулері

*Бірінші реттілікті реакциялар.* Бірінші реттілікті реакцияларға жылдамдықтар мен реакцияға түсетін зат концентрациясының арасында мынадай байланыс болатын реакциялар жатады:

$$V=\pm dC/dt=KC \quad (10)$$

Егер бастапқы жағдайда реакцияға түсетін А затының мөлшері  $a$  моль болып, ал  $t$  уақыт ішінде оның  $x$  молі реакцияға қатысатын

болса, онда қоспада  $(a-x)$  молы қалады. А затының  $t$  уақытына сәйкес келетін концентрациясын былай көрсетуге болады:

$$C_A = (a-x)/V \quad (11)$$

Мұндағы  $V$  - жүйенің көлемі.

Теңдеуді (11) ескеріп жазатын болсақ:

$$-d/(a-x)/Vdt = \kappa/V \cdot (a-x) \quad (12)$$

Теңдеуді (12) түрлендіру арқылы бірінші реттілікті реакцияның дифференциалдық теңдеуін аламыз:

$$-d \ln(a-x) = kdt + C \quad (13)$$

Айнымалы шамаларды теңдеудің екі жағына бөліп жазып және теңдеуді интегралдап мына теңдеуді аламыз:

$$-\ln(a-x) = kt + C \quad (14)$$

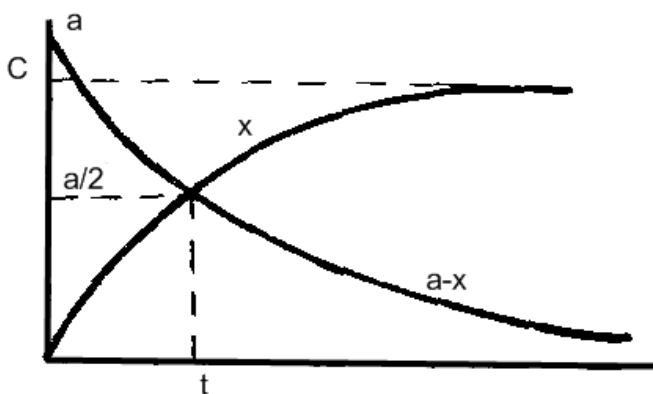
Мұндағы  $C$  - интегралдау тұрақтысы. Оның бастапқы жағдайын ескеріп  $(t=0; x=0)$  теңдеуден (14)  $C$ -ны табуға болады.

$$-\ln a = C \quad (15)$$

14-теңдеуге  $C$ -ның мәнін 15-теңдеуден алып жазып және оны  $k$  бойынша шешетін болсақ:

$$k = (1/t) \cdot \ln[a/(a-x)] \quad (16)$$

Алғашқы  $A$  заттың реакцияға түскен  $(x)$  мөлшері мен түспеген мөлшерінің  $(a - x)$  уақытқа байланысты өзгеруі 8.2-суретте көрсетілген.



8.2- сурет. Мономолекулярная реакция үшін түзілген зат пен реакцияға қатыспаған заттың концентрацияларының уақытқа байланысты өзгеруі

Егер жүйенің көлемі реакция кезінде тұрақты болса, онда теңдеуді (16) былай жазуға болады:

$$k = (1/t) \cdot \ln C_0 / C \quad (17)$$

Мұндағы  $C_0$  реакцияға түсетін заттың бастапқы концентрациясы:  $(C-t)$  уақытына сәйкес келетін концентрациясы.

Теңдеулерден (16, 17) А-ның өлшем бірлігі уақыт / өлшем бірлігіне кері болатынын көрсетеді. Теңдеуді (13) экспоненциалдық түрде де көрсетуге болады:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

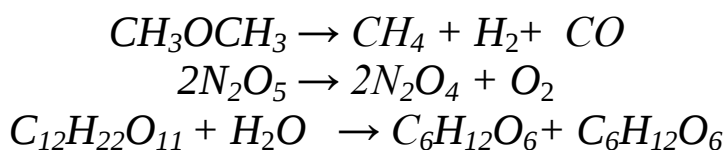
Химиялық реакцияларды сипаттау үшін жылдамдықтың тұрақтысы *k*-мен қатар *жартылай ыдырау периоды* да қолданылады. Жартылай ыдырау периоды деп алғашқы заттың жартысының реакцияға қатысатын уақытын ( $\tau$ ) айтады.

Ендеше  $C = C_0/2$  екенін ескеріп, теңдеуді (17) былайша жазуға болады:

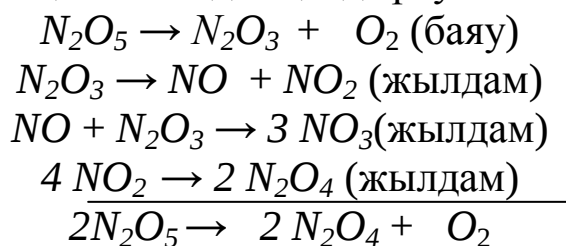
$$\tau_{1/2} = \ln 2 / K \quad (18)$$

Бұл теңдеуден жартылай ыдырау периоды бірінші реттілікті реакция үшін алғашқы заттың мөлшеріне байланыссыз, тек жылдамдық тұрақтысына кері пропорционалды болатынын көруге болады.

Бірінші реттілікті реакцияларға диметилдік эфирдің ыдырауы, азот бесоксидінің ыдырауы, қанттың гидролизденуі т.б. реакциялар жатады:



Мұндағы азоттың бесоксидінің ыдырауы сатыланып жүреді:



Жоғарыда көрсетілген сатылардың ең баяу жүретіні - біріншісі, осы мономолекулалық бірінші саты реакцияның бірінші реттілігін анықтайды.

Ал қанттың гидролиздену реакциясы - механизмі бойынша бимолекулалық. Оның жылдамдығы мынаған тең:  $V = S_{\text{қант}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$ , алайда сұйылтылған ерітіндіде гидролизге қатысатын судың концентрациясы өте аз болғандықтан, судың концентрациясын тұрақты деп қарастыруға болады.

$$V = k C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot S_{\text{қант}} = K' \cdot S_{\text{қант}}$$

Бұл теңдеу - бірінші реттілікті реакциясының теңдеуі. Дәл осы сияқты реакцияларды *псевдомономолекулалық*, (жалған мономолекулалық) реакциялар деп атайды.

Екінші реттілікті реакциялар. Екінші реттілікті реакциялардың жылдамдығы әрекеттесетін заттардың концентрациясымен мынадай байланыста болады:

$$V=k \cdot C_2 \cdot C_1 \quad (19)$$

Екінші реттілікті реакциялардың кинетикалық теңдеуін  $aA + bB = cC + dD$  реакциясы үшін қорытып шығарайық. Реакцияның басында, яғни  $t = 0$  кезінде А затының  $a$  моль, В затының  $b$  моль болсын. Егер  $t$  уақыт ішінде А затының  $x$  моль реакцияға түссе, В затының да  $x$  моль реакцияға қатысады. Сонда  $t$  уақытына сәйкес жүйеде реакцияға қатыспаған А затының  $a - x$  моль, ал В затының  $(b - x)$  моль қалады. Егер жүйенің көлемін  $K$  деп белгілесек, онда реакция жылдамдығын былай жазамыз:

$$-d(a-x)/V \cdot dT = k(a-x)/V \cdot (b-x)/V \quad (20)$$

Егер жүйенің көлемі тұрақты болса, онда мына қатынас та тұрақты болады. Ендеше:

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) \quad (21)$$

Бастапқы жағдайды еске ала отырып ( $t=0, x=0$ ), дифференциалдық теңдеуді (21) интегралдасақ:

$$k = (1/t) \cdot (1/(a-b)) \ln[(a-x) \cdot b / (b-x) \cdot a] \quad (22)$$

$k'$  пен  $k$ -ның өлшемдері мынадай:  $[k'] = T^{-1} \cdot M^{-1} \cdot L^3$ , мұндағы  $T$  - уақыт,  $M$  - масса,  $L$  - ұзындық.

Егер А заты мен В затының алғашқы концентрациялары өзара тең, яғни,  $a=b$  болса, жылдамдықтың дифференциалдық теңдеуі былай жазылады:

$$dx/dt = k(a-x)^2 \quad (23)$$

Айнымалы шамаларды бөліп, теңдеуді (23) 0 мен  $t$  және 0 мен  $X$  аралығында интегралдасақ,  $k$  мынаған тең болады:

$$k = (1/t) \cdot [x/a(a-x)] \quad (24)$$

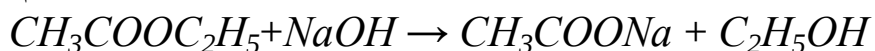
Егер алғашқы заттың жартысы реакцияға түссе, яғни  $x=a/2$  болғанда,  $t=\tau_{1/2}$   $x$ -тің мәнін теңдеуге (24) қойып, мынадай жаңа теңдеу жазуға болады:

$$\tau_{1/2} = -1/K \cdot a \quad (25)$$

Бұдан екінші реттілікті реакциялардың жартылай ыдырау периоды алғашқы заттың мөлшеріне кері пропорционал екенін көреміз. Жалпы алғанда гомогендік реакциялар үшін жартылай

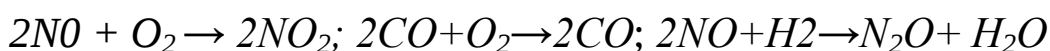
ыдырау периоды ерітінділерде концентрацияға, ал газ ортасында қысымға байланысты болады.

Екінші реттілікті реакцияларға күрделі эфирлердің этерификациясы:



йодты сутектің ыдырауы:  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$  т.б. көптеген реакциялар жатады.

Үшінші реттілікті реакциялар. Мұндай реакциялар өте аз кездеседі: Мысалға:



үшінші реттілікті реакциялардың жылдамдығын былай көрсетуге болады:

$$V = -dC/dt = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \quad (26)$$

Мұндағы  $C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$  реакцияға түсуші заттардың концентрациялары.

Реакция жылдамдығы былай да жазылуы мүмкін:  $V = k \cdot C_1 \cdot C_2^2$  немесе  $V = k C_1^2 C_2$ . Егер реакцияға түсетін заттардың концентрациялары өзара тең болса, онда теңдеуді (26) былайша жазуға болады:

$$V = -dC/dt = k \cdot C^3 \quad (27)$$

Егер реакцияға түсуші заттардың  $t$  уақытта реакцияға түскен мөлшерін  $x$  деп белгілесек,  $(a - x)$  бөлігі - реакцияға қатыспаған мөлшері. Ендеше:

$$dx/dt = k(a-x)^3 \quad (28)$$

Бұл теңдеуді 0-ден  $x$ -ке және 0-ден  $t$ -ға дейін интегралдасақ,  $k$ -ның мәні мынаған тең болады:

$$k = 1/2t \cdot [1/(a-x)^2 - 1/a^2] \quad (29)$$

Айта кететін бір жағдай: әр түрлі реттіліктегі реакциялардың константалары әр түрлі өлшеммен өлшенеді. Ендеше оларды бір-бірімен салыстыруға болмайды, тек бірдей реттіліктегі реакциялардың константасын өзара салыстырған жөн.

Жоғарыда айтқандарды қорытындылай келіп, әр түрлі реттіліктегі реакциялардың кинетикалық теңдеулері мен олардың шешімдерін 8.1-кестемен көрсетуге болады.

**8.1-кесте. Кинетикалық мәліметтердің реакция реттілігіне тәуелділігі**

| Реакция реттілігі | Реакция жылдамдығының теңдеуі | Интегралдау мәліметтері                | Жылдамдық тұрақтысының өлшем бірлігі | Уақытқа сызықты байланысты концентрация функциясы | $\tau_{1/2}$                       |
|-------------------|-------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------|
| 0                 | $-dc/dt = K_0$                | $C_0 - C = K_0 \cdot t$                | Моль/л·с                             | C                                                 | $C_0 / 2K_0$                       |
| 1                 | $-dc/dt = K_1 C$              | $\ln C_0 / C = K_1 t$                  | C <sup>-1</sup>                      | lnC                                               | $\ln 2 / K_1$                      |
| 2                 | $-dc/dt = K_2 C^2$            | $1/2 - 1/C_0 = K_2 t$                  | л /Моль·с                            | 1/C                                               | $1 / C_0 \cdot K_2$                |
| 3                 | $-dc/dt = K_3 C^3$            | $1/C^2 - 1/C_0^2 = K_3 t$              | л <sup>2</sup> /Моль <sup>2</sup> ·с | 1/C <sup>2</sup>                                  | $3/2 \cdot K_3 C_0^2$              |
| n                 | $-dc/dt = K_n C^n$            | $1/C^{n-1} - 1/C_0^{n-1} = (n-1)K_n t$ | (л/Моль) <sup>n-1</sup> ·1/C         | 1/C <sup>n-1</sup>                                | $1/n - 1 \cdot K_n (n-1)C_0^{n-1}$ |

Мұндағы:  $k_1$ ,  $k_2$  және  $k_3$  - бірінші, екінші және үшінші реттіліктегі реакциялар жылдамдықтарының тұрақтылары.

*Реакция реттілігін анықтау.* Жоғарыда реакцияның жалпы және берілген зат бойынша, яғни дербес реттіліктері болатынын айтқанбыз.

*Дербес реттілік* әр түрлі тәсілдермен анықталады. Ең қарапайым тәсіл - ол дербес реттілікті эксперименттік мәліметтерді  $C=F(t)$  әр түрлі реттіліктегі реакциялардың кинетикалық теңдеулеріне қойып, реакция константасын анықтау, яғни *теңдеуге қою тәсілі*. Егер реакция константасы бірінші реттіліктегі реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықталғанда тұрақты болса, онда реакцияның реттілігі бірінші болғаны. Мысалы, күрделі эфирдің ыдырау реакциясында реакция константасын бірінші реттілікті реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықтасақ, оның шамасы уақыт пен концентрацияға байланысты өзгеріп отырады. Ал оның реакция константасын екінші реттілікті реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықтасақ,  $k$  әрқашанда тұрақты болады да,  $t$  мен  $c$ -ның мәндеріне байланыссыз болады. Ендеше күрделі эфирдің ыдырау реакциясы екінші реттілікті екен.

Бұл тәсілдің тағы бір варианты бар. Ол - *сызба тәсілі*. Оның мәні мынада. Уақыт пен концентрация функциясының арасындағы байланысты сызба түрінде көрсету. Концентрацияның функциясын

уақытпен түзу сызықты байланыста болатындай етіп алу керек. Мысалы, бірінші реттілікті реакция үшін  $t$  мен  $\lg C$ , ал екінші реттілікті реакция үшін  $t$  мен  $1/C$ , ал үшінші реттілікті реакция үшін  $t$  мен  $1/C^2$  арасында түзу сызықты байланыстар болады. Эксперименттік мәліметтер бойынша сызба сызып, реакция реттілігін сызбаның түрі бойынша анықтауға болады.

Реттілікті анықтаудың тағы бір тәсілі - *жартылай ыдырау периоды*  $\tau_{1/2}$  мен реакцияға қатысушы бір заттың бастапқы концентрациясының арасындағы байланысты тәжірибе арқылы анықтау. Бұл жағдайда реакцияға түсетін басқа заттардың концентрациясын өте артық мөлшерде алады. Сонда олардың концентрацияларының өзгеруін елемуге болады. Егер қарастырып отырған заттың бастапқы концентрациясын  $c$  деп алсақ, онда жартылай ыдырау периодына сәйкес келетін осы заттың концентрациясы  $C = C_0/2$  болады. Ендеше бірінші, екінші және үшінші реттілікті реакциялар үшін мынадай теңдеулерді жазуға болады:

$$\begin{aligned}\tau_{1/2} &= (1 / K_1) \ln 2; \quad \tau_{1/2} = (1 / K_2) (1/C_0); \\ \tau_{1/2} &= (1 / 2K_3) (1/C_0^2)\end{aligned}$$

Бұл теңдеулерден бірінші реттілікті реакциялар үшін жартылай ыдырау периоды бастапқы концентрацияға байланыссыз, екінші реттілікті реакция үшін  $\tau_{1/2}$  бастапқы концентрацияға, ал үшінші реттілікті реакция үшін  $\tau_{1/2}$  бастапқы концентрацияның квадратына кері пропорционал екенін көреміз. Ендеше тәжірибе мәліметтері бойынша  $\tau_{1/2}$  бастапқы концентрацияның қандай функциясына байланыста екенін біліп, реакция реттілігін анықтауға болады.

Реттілікті анықтаудың тағы бір тәсілі - *Вант-Гофф тәсілі*. Бұл тәсіл бойынша реакцияның алғашқы уақыттарында  $a-x=a$  деп қарастырады. Сонда кинетикалық теңдеу мынадай түрде жазылады:

$$V_o = da/dt = k \cdot a^n$$

Мұндағы  $n$  - реакция реттілігі, ал  $V_o$  - реакцияның бастапқы жылдамдығы. Реттілігі анықталатын заттың бастапқы концентрациясын өзгертіп, яғни  $a_1$  және  $a_2$  етіп, екі тәжірибе жасалынады. Бұл кезде реакцияға түсетін басқа заттардың концентрациялары өте артық мөлшерде алынады. Сол себептен олардың өзгеруін елемуге болады. Сонда бірінші және екінші тәжірибедегі реакция жылдамдықтарын былайша жазуға болады:

$$-da_1/dt = K \cdot a_1^n \quad (30)$$

$$-da_2/dt = K \cdot a_2^n \quad (31)$$

Бұл теңдеулерді өзара бөліп, логарифмдесек:

$$n = [lg(da_1/dt - lg(da_2/dt)) / (lga_1 - lga_2)] \quad (32)$$

болады. Мұндағы бастапқы жылдамдықтарды, яғни  $da_1 / dt$  және  $da_2/dt$  мәндерін кинетикалық қисықтардың бастапқы нүктелеріне жанамалар жүргізіп, сондағы түзілген бұрыштың тангенсі бойынша табады.

*Оствальд-Нойес тәсілі* зат концентрациясының белгілі бір санға кемитін уақытты анықтауға негізделген. 8.1-кестедегі n-ші реттілікті реакцияның кинетикалық теңдеуін концентрацияның  $u$  рет кемуіне сәйкес уақыт бойынша шешсек, мына өрнекті аламыз:

$$\tau_{1/2} = (a/K)(1/(n-1))(u^{n-1}/C_0^{n-1}) \quad (33)$$

Бұны логарифмдесек:

$$lg \tau_{1/2} = lgu^{n-1}/K(n-1) - (n-1)lgC_0 \quad (34)$$

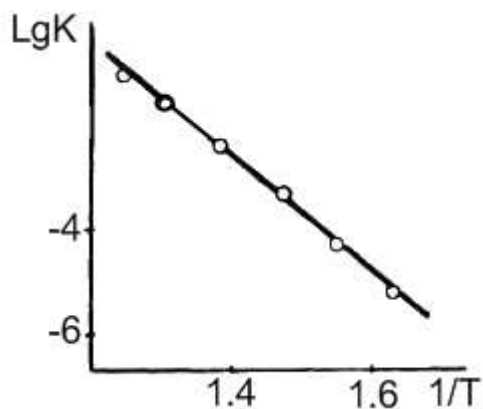
$lg \tau_{1/2} = f(lgC_2)$  координаттары бойынша теңдеуге (14) түзу сызық сәйкес келеді. Оның қисықтығының тангенсі  $1-n$ -ге тең болады.

Реттілікті анықтау үшін тәжірибелерді әр түрлі бастапқы концентрациялармен жасап, әрбір тәжірибе үшін концентрацияның  $u$  рет азаятын уақытының мәнін табады.

Бұл тәсілдің дербес түрін жартылай ыдырау периоды  $\tau_{1/2}$  мен концентрацияның  $C_0$  байланысы бойынша реттілікті табуды біз жоғарыда айтқан болатынбыз.

## 5. Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері. Аррениус теңдеуі. Активтендіру энергиясы

Химиялық реакциялардың жылдамдықтары тек концентрацияға емес, сонымен қатар температураға да байланысты. Әдетте температура өскен сайын реакция жылдамдығы артады. Көптеген гомогендік реакциялар үшін температураның  $10^\circ$  өсуі реакция жылдамдығын 2-4 рет арттырады. Мұны *Винт-Гоффтың жуықталған ережесі* деп атайды. Реакция жылдамдығын өрнектейтін шамалардың ішінде тек жылдамдық константасы ( $k$ ) температураға байланысты болады. Ол байланысты-лықты жылдамдықтың температуралық коэффициенті арқылы сипаттайды. Ол температура  $10^\circ$ -қа көтерілгенде, реакция жылдамдығының қаншалықты артатынын көрсетеді.



**8.3-сурет. HI-тың ыдырау реакциясы үшін жылдамдық тұрақтысының температураға байланыстылығы (Аррениус координаттары бойынша)**

$$\gamma = (\kappa_T + 10) / \kappa_T \quad (35)$$

Вант-Гофф ережесі бойынша  $\gamma = 2 \div 4$ . Бұл температура  $100^\circ$ -қа артқан-да, егер  $\gamma = 2$  болса, онда реакция жылдамдығы  $-2^{10}$ , яғни мың еседей, ал  $\gamma = 4$  болса -  $4^{10}$  немесе 1000000 еседей көбейетіндігін көрсетеді.

Жылдамдық тұрақтысының температураға байланыстылығын Аррениустың эмпирикалық теңдеуі дәлірек көрсетеді.

$$\lg k = -A/T + B \quad (36)$$

Бұл теңдеу бойынша  $\lg k$  мен  $1/T$  арасында сызықтық байланыс болады.

Теңдеудегі (36)  $A$  және  $B$  тұрақтыларын эксперимент мәліметі бойынша сызба арқылы табады (8.3-сурет). Теңдеу (36) көптеген реакциялар үшін жақсы орындалады. Газ фазалық HI-тың ыдырау реакциясы үшін теңдеу (36) бойынша  $\lg k$  мен  $1/T$  арасындағы байланыс 8.3-суретте көрсетілген. Суреттегі қисықтың көлбеу бұрышының тангенсі  $\tan \beta = -A = -914$  К. Реакция жылдамдығының температураға байланыстылығының себебін түсіндіру үшін активтендіру энергиясы деген ұғымға тоқталайық.

Молекулалар әрекеттесу үшін олардың өзара соқтығысуы қажет. Газдағы молекулалардың соқтығысуын есептейтін болсақ, ол өте үлкен шама екен. Егер әрбір соқтығысудың нәтижесінде молекулалар өзара әрекеттесетін болса, онда реакция әп-сәтте-ақ жүріп, қопарылыс жасалуы керек. Алайда, шын мәнінде бұлай болмайды, өйткені кез келген молекула емес, тек энергиясы басқа молекулалардан артық болатын молекулалар ғана өзара әрекеттесе алады екен. Сол себептен әрбір реакция үшін белгілі бір *активтендіру энергиясы* ( $E$ ), яғни реакция жүре алатындай молекулалардың энергиясының артық мөлшері қажет.

Активтендіру энергиясының шамасы реакцияға түсетін заттың бір мольіне шағып есептеледі. Молекулалардың артық

энергиясының көзі әр түрлі. Ол - термиялық активтендіру, яғни сырттан немесе экзотермиялық реакциялардың жылуын пайдалану, әр түрлі сәулелердің немесе өте жылдам бөлшектердің әсерлері т.б.

С. Аррениус активтендіру энергиясы мен теңдеудегі (36) А тұрақтысының арасында жай байланыс бар екенін көрсетті.

$$E=2,303K \quad (37)$$

Мұндағы К - газ тұрақтысы.

Химиялық кинетика теориясы, атап айтқанда, активтік соқтығысулар теориясы бойынша:

$$K=k_0e^{-E/RT} \quad (38)$$

Бұл да Аррениус теңдеуі. Мұндағы  $k$  екі параметрден ( $E$  және  $k_0$ ) тұрады,  $k_0$  - экспоненциал алдындағы көбейткіш.

Сонымен, жылдамдық тұрақтысының логарифмі мен температураның теріс шамасының арасындағы эксперименттік байланысты талдай отырып, активтендіру энергиясын табуға болады. Жоғарыда көрсетілген 8.3-суреттегі мәліметтер бойынша йодтық сутектің ыдырау реакциясының  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  активтендіру энергиясы - 186,4 кДж/моль, ал экспоненциал алдындағы көбейткіш 298 К температурасында  $k_0 = 9,17 \cdot 10^8 \text{C}^{-1}$  болады.

Теңдеуді (38) логарифмдеп және дифференциалдап Аррениус теңдеуінің дифференциалдық түрін алуға болады:

$$d \ln k / dt = E / RT^2 \quad (39)$$

Теңдеу (39) тура және кері реакциялардың активтендіру энергиясы мен ішкі энергияның (немесе энтальпияның) өзгеруінің арасындағы байланысты көрсетуге мүмкіндік береді. Ол үшін реакция изохорасының теңдеуіндегі

$$d \ln k_c / dT = \Delta U / RT^2 \quad (40)$$

тепе-теңдік тұрақтысын ( $k_c$ ) тура және кері реакциялардың тұрақтысының қарым-қатынасы арқылы өрнектейміз:

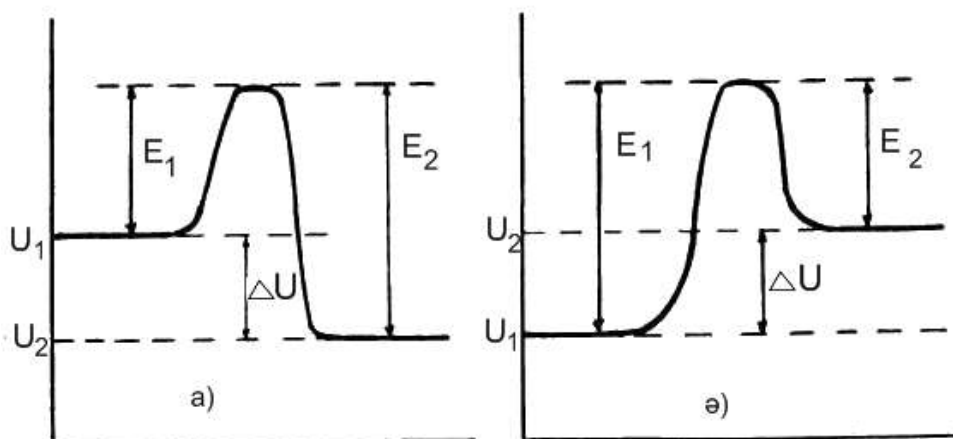
$$d \ln k_1 / dT - d \ln k_2 / dT = \Delta U / R T^2 \quad (41)$$

Бұдан теңдеуді (39) пайдаланып мына теңдеуді аламыз:

$$E_1 - E_2 = \Delta U \quad (42)$$

Бұл өрнек сұлба түрінде 8.4-суретте көрсетілген. Егер экзотермиялық реакцияларды қарастырсақ, онда бөлінген жылу таралып үлгермейді де, реакцияға түсуші қоспа қызады. Соның нәтижесінде активтік молекулалар саны өсіп, реакция жылдамдығы

артады. Сол себептен реакция барысы қопарылысқа айналуы мүмкін. Егер реакция эндотермиялық болса, онда активтік молекулалар азайып, қоспаның температурасы кемиді. Сол себептен реакция жылдамдығы азаймас үшін сырттан жылу беріп отыру қажет. Эндотермиялық реакциялар үшін тура реакцияның активтендіру энергиясы ( $E$ ),  $\Delta U$  -ден әрқашанда артық болуы керек. (8.4 ә-суретті қара).



8.4-сурет. Тура және кері реакциялардың активтендіру энергиялары мен ішкі энергияның өзгеруі арасындағы байланыс а) экзотермиялық реакция үшін, ә) эндотермиялық реакция үшін

Кейбір күрделі реакциялар үшін  $\lg k$  мен  $1/T$  арасында түзу сызықты байланыс болмайды, яғни Аррениус теңдеуі (38) түрінде орындалмайды. Мұндай жағдайларда тиімді активтендіру энергиясы температураға байланысты өзгереді. Оны теңдеуді (39) пайдаланып,  $\lg k = f(1/T)$  қисығының кез келген керекті нүктесіне жанама жүргізіп, сол жанаманың көлбеу бұрышы арқылы табады.

## 6. Активтік соқтығысулар теориясы

Газдардың молекулалық-кинетикалық теориясына негіздей отырып, С. Аррениус бимолекулалық реакциялары үшін *активтік соқтығысулар теориясы* (АСТ) деп аталатын теория жасады. Бұл теория бойынша реакция молекулалардың өзара соқтығысуының нәтижесінде жүреді. Соқтығысу кезінде реакцияға түсетін

молекулалардың арасындағы бастапқы байланыстар үзіліп, жаңа химиялық байланыстар түзіледі.

Бимолекулалық реакция үшін екі А және В молекулаларының соқтығысуын қарастырайық. Бірлік көлемде және бірлік уақыттың ішінде А және В молекулаларының соқтығысу саны газдардың молекулалық кинетикалық теориясы бойынша мынаған тең:

$$Z_0 = n_A n_B d_{AB}^2 \sqrt{8\pi k_B T / \mu} \quad (43)$$

Мұндағы  $Z_0$  - соқтығысу саны,  $n_A, n_B$  - А және В молекулаларының бірлік көлеміндегі саны,  $d_{AB}$  - тиімді диаметр,  $\mu$  - келтірілген масса, оның мәні мынаған тең:

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$$

Егер әрбір соқтығысу реакция тудыратын болса, онда бірлік уақыт пен бірлік көлемдегі (л) заттардың мөлшерінің өзгеруімен анықталатын реакция жылдамдығы мынаған тең:

$$V = Z_0 / N_A = N_A C_A C_B d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT (1/M_A + 1/M_B)} \quad (44)$$

Мұндағы:

$C_A = n_A / M$ ;  $C_B = n_B / M$ ;  $N_A$  - Авогадро саны,  $M$  - молекулалық масса.

Бимолекулалық реакция үшін  $V = k C_A C_B$  теңдеуін және активтік соқтығысулардың үлесін еске ала отырып мынаны жазуға болады:

$$k = N_A d_{AB}^2 [8\pi \cdot RT \cdot (1/M_A + 1/M_B)]^{1/2} e^{(E + E_{op})/RT} \quad (45)$$

Бұл теңдеудегі экспоненциал алдындағы көбейткіштің температураға байланыссыздығын және молекулалық кинетикалық теория бойынша  $E_{op}$  температураға тура пропорционалдығын ескерсек, мысалы, бір атомды молекула үшін:  $E_{op} = 3/2 RT$

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (46)$$

Экспоненциал алдындағы көбейткіштің ( $k_0$ ) физикалық мәні  $C_A = C_B = 1$  моль/л болған жағдайдағы А және В молекулаларының 1 секундағы соқтығысулар санын Авогадро санына бөлгенге тең.

Егер соқтығысулар санының температураға байланыстылығын ескерсек, онда:

$$k = k_0^1 \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-E/RT} \quad (46,a)$$

Бұл теңдеуді логарифмдеп және дифференциалдасак:

$$d \ln k / dT = (E + 1/2RT) / RT^2 \quad (47)$$

Теңдеуді (45) пайдаланып есептелген мәліметтер теория мен тәжірибенің сәйкес келетінін көрсетеді. Иодты сутектің ыдырау реакциясы үшін теңдеу (45) бойынша  $k$ -ның тәжірибелік мәні:  $E = 186,4$  кДж/моль, ал  $k$ -ның температуралық байланыстылығын ескерсек (46-теңдеу):  $E = 192$  кДж/моль, 46,а-теңдеуді ескерсек:  $E = 186$  кДж/моль.

Алайда көптеген күрделі молекулалар үшін тәжірибе бойынша анықталған тұрақты  $k$  теориялық мәнінен әлдеқайда аз. Ондай айырмашылық экспоненциал алдындағы көбейткіштің шамалары әр түрлі болуынан. Мысалы,  $2 \text{ NO}_2 \rightarrow 2 \text{ NO} + \text{O}_2$  реакциясы үшін:

$$k_{\text{тәж}} / k_{\text{теор}} = 0,05$$

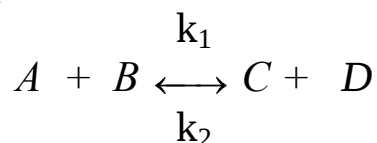
Бұл активтік соқтығысулардың барлығының реакция тудыра бермейтінін көрсетеді. Сондықтан теория мен тәжірибені сәйкестендіру үшін *стерикалық көбейткіш* деген ( $P$ ) ұғым енгізілді. Оны ескере отырып жылдамдық, тұрақтысын мынадай түрде жазуға болады:

$$k = P \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

Мұндағы  $P$ -ның мәні әр түрлі реакциялар үшін 1-ден  $10^{-8}$ -ге дейін өзгереді. Оның себебі соқтығысу кезінде молекулалардың белгілі бір бағыттағы соқтығысулары ғана реакция тудырады. Оған қоса молекулалардың артық энергиясы соқтығысу кезінде байланыстарға таралып үлгермейді де, молекулалар өзара әрекеттесе алмай, қайта ыдырайды. Сонымен стерикалық көбейткіш  $P = K_{\text{тәж}} / K_{\text{теор}}$  активтік соқтығысу нәтижесінде реакцияның жүру ықтималдығын сипаттайды.

Алайда активтік соқтығысулар теориясы болмайынша  $P$ -ның мәнін есептеуге болмайды. Кейбір реакциялар үшін (мысалы, “жылдам реакциялар” үшін)  $P \gg 1$ . Бұл жағдайды да аталған теория түсіндіре алмайды.

Стерикалық көбейткіштің табиғатын термодинамикалық тұрғыдан қарастырып ұғынуға болады. Мысалы, қайтымды бимолекулалық реакция үшін:



Активтік соқтығысулар теориясы бойынша мынаны жазамыз:

$$k=k_1/k_2= P_1/P_2 e^{-(E_1-E_2)/RT}=P_1/P_2 e^{-\Delta U/RT} \quad (49)$$

Тура және кері реакциялар үшін жуықтап  $Z_{01} \approx Z_{02}$ ,  $d_{AB} \approx d_{CD}$  және  $d=1/M_A+1/M_B=1/M_C+1/M_D$  деп жазуға болады. Термодинамикалық анықтама бойынша тепе-теңдік тұрақтысы:

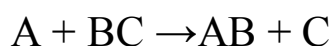
$$K=e^{-\Delta P^0/RT}=e^{-U^0/RT} e^{-\Delta S^0/RT} \quad (50)$$

Бұдан (49) және (50)-теңдеулерді салыстыра отырып, тура және кері реакциялардың стерикалық көбейткіштерінің қатынастары реакция кезінде энтропияның өзгеруіне байланысты екенін көреміз.

## 7. Активтелген комплекс (кешен) теориясы

1935 жылы Г. Эйринг, М. Поляни және М. Эванс стерикалық фактор (көбейткіш) мен активтендіру энергиясын реакцияға түсетін заттардың қасиеттері бойынша есептеуге болатын теория ұсынды. Бұл теория - *аралық күй теориясы* деп аталады.

Элементарлық химиялық реакция жүрген кезде реакцияға түсетін заттар өздерінің негізгі энергетикалық жағдайынан қозған жағдайға көшеді. Мұндай көшу кезінде реакцияға түсуші бөлшектердің конфигурациясы және олар енетін жалпы жүйенің потенциалдық энергиясы өзгереді. Мысалы, мына реакция үшін:



*A* мен *B* атомдарының арасы азайып, ал *B* мен *C* атомдарының арасы қашықтайды. Реакция өнімдері түзілмей тұрып, алдымен реакцияға түсетін бөлшектердің аралық күйі түзіледі. Оны

*активтелген кешен* деп атайды. Бұл теорияның негізгі постулаты алғашқы заттар мен активтелген кешеннің арасында тепе-тендіктің болуы. Осыған байланысты жоғарыда жазылған реакция сұлбасы былай жазылады:



Мұндағы  $K = C_{ABC} / C_A \cdot C_{BC}$  активтелген кешен түзілудің тепе-тендік тұрақтысы. Бұдан реакция өнімдерінің түзілу жылдамдығы төмендегідей жазылады:

$$V = k^1 C_{ABC} = K^* C_A C_{BC} \quad (51)$$

Егер активтелген кешеннің өмір сүру уақытын  $\tau^*$  деп белгілесек, онда оның ыдырау жылдамдығы немесе біз қарастырған реакция жылдамдығы мынаған тең:

$$V = C_{ABC} / \tau^* \quad (52)$$

Статистикалық функцияның тәсілдері бойынша:

$$\tau^* = h / k_B T = N_A h / RT = 10^{-13} \text{C} \quad (53)$$

Мұндағы:  $h$ -Планк тұрақтысы. Бұдан:

$$V = k_B T / h k^* C_A C_B \quad (54)$$

Бұл теңдеудегі концентрациялар алдындағы шамаларды  $A$  мен  $B$  арасындағы реакция жылдамдығының тұрақтысы деп қарастырсақ:

$$k = (k_B T / h) k^* \quad (55)$$

$K^*$  тұрақтысын статистикалық физиканың тәсілі бойынша бастапқы заттар мен активтелген комплекстің статистикалық қосындылары арқылы есептейді:

$$k^* = Q_{ABC}^* / Q_A Q_{BC} e^{-E_0 / RT}$$

Статистикалық қосындыны анықтау үшін бастапқы молекулалар мен активтелген комплекстің молекулалық массасын, инерциялық моментін және тәжірибе жиілігін білу қажет.

$Q^*_{ABC}$  - ны анықтау қиынырақ болады, өйткені активтелген комплекстің конфигурациясы мен молекулалық тұрақтылары белгісіз және оларды тәжірибе арқылы анықтайтын тәсілдер мәліметтері  $Q^*$  -дың айтарлықтай дәл мәнін береді.

$E_0$ -активтелген комплекс пен бастапқы молекулалардың нөлдік энергияларының айырмасы, яғни  $T=0$  кезіндегі активтендіру энергиясы. Оны осы кезде тек кейбір реакцияларда ғана есептеуге болады. Көп жағдайда оны есептеу үшін әр түрлі жартылай эмпирикалық тәсілдер қолданылады.

Айтылған қиыншылықтарға қарамастан активтелген комплекс теориясы реакция жылдамдығының тұрақтысын теориялық тұрғыдан анықтауда принциптік мүмкіндік береді. Сондықтан бұл теорияны реакциялардың *абсолюттік жылдамдықтар теориясы* деп те атайды.

Бұл теорияның тағы бір артықшылығы - ол жылдамдық тұрақтысы мен активтелген комплекстің түзілу реакциясының термодинамикалық функцияларының өзгерулерінің арасындағы байланысты көрсетеді.

$$K^* = e^{-\Delta P / RT}$$

осыны еске алсақ:

$$k = k_0 T/h e^{-\Delta S_0^* / R} e^{-\Delta U_0^* / R}$$

Бұл теңдеудегі  $\Delta S_0^*$  және  $\Delta U_0^*$ - айтылған реакцияның энтропиясы мен ішкі энергиясының стандартты өзгерулері. Оларды *активтендіру энтропиясы* және *активтендіру энергиясы* деп те атайды.

(57) мен (48)-теңдеулерді салыстырсақ, онда  $k_0 = k_B T/h$ . Бұл екі шаманың бірлік өлшемдері ( $\text{уақыт}^{-1}$ ) және 298 К температуралары шамамен  $10^{13} \text{ C}^{-1}$  -ге тең.

Теңдеу (57) активтендіру энергиясы көп жылдам реакциялардың болуын да, активтендіру энергиясы аз - баяу

реакциялардың болуын да түсіндіре алады. Мысалы, протеиндердің денатурациясының активтендіру энергиясы өте көп, соған қарамастан бұл реакция жылдам жүреді. Себебі реакция барысында энтропия өте жылдам көбейеді.

## 8. Күрделі реакциялар

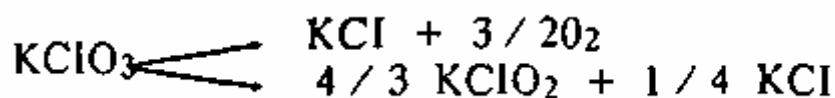
Бірнеше жай реакциялардан тұратын реакцияларды *күрделі реакциялар* деп атайды. Олардың кейбір түрлерін қарастырайық.

### 8.1 Параллель реакциялар

Егер реакцияға түсетін алғашқы заттар бір, екі және одан да көп бағытта әрекеттесетін болса, онда мұндай реакцияларды *параллель реакциялар* немесе *қатар жүретін реакциялар* деп атайды. Сұлба түрінде оларды былай көрсетуге болады:

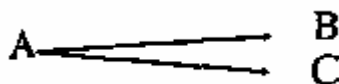


Мұндай реакциялардың мысалдары ретінде бертолеттік тұздың ыдырау реакциясын:



және бромбензолдың нитрогендеу реакцияларын қарастыруға болады. Соңғы реакцияның нәтижесінде нитробромбензолдың орто-, мета-және параизомерлерінің қоспасы алынады.

Енді ең қарапайым бірінші реттілікті екі параллель реакцияны қарастырайық:



Бұл реакцияларда кинетикалық теңдеулер былай жазылады:

$$V_1 = -dx_1/dt = k_1(a-x) \quad (58 \text{ а})$$

$$V_2 = -dx_2/dt = k_2(a-x) \quad (58 \text{ ә})$$

Мұндағы  $x_1$  - А затының бірінші өнімге (В) айналатын мөлшері,  $x_2$  - А затының екінші өнімге (С) айналатын мөлшері,  $X = X_1 + X_2$  - А затының  $t$  уақыт аралығындағы реакцияға түскен мөлшері. Бұдан:

$$dx/dt = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a - x) \quad (59)$$

Мұнда  $a$  - А затының бастапқы концентрациясы. Теңдеуді (59)  $x=0$  және  $i = 0$  бойынша интегралдасақ:

$$k_1 + k_2 = 1 / t \ln a / (a - x) \quad (60)$$

Теңдеу (60) - кәдімгі бірінші реттілікті жай реакцияның теңдеуіндей. Мұндағы жылдамдық тұрақтысы параллель реакциялардың жылдамдық тұрақтыларының қосындысына тең. Бірінші реттілікті параллель реакцияларда белгілі бір уақыт аралығындағы түзілген заттардың мөлшерінің қатынастары тұрақты және жылдамдық тұрақтыларының қатынасына тең, яғни:

$$dx_1 / dx_2 = k_1(a - x) / k_2(a - x) = k_1 / k_2 = k \quad (61)$$

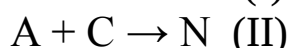
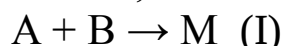
немесе:

$$x_1 / x_2 = k_1 / k_2 \quad (62)$$

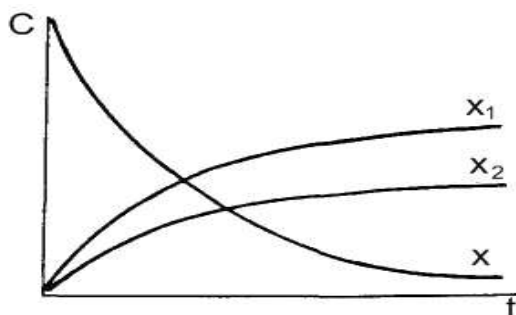
Параллель реакциялардың кинетикалық қисықтары қарастырып отырған жағдай үшін төменгі суреттегідей болады (8.5-сурет).

## 8.2 Қосарлану реакциялары немесе ілесімді реакциялар

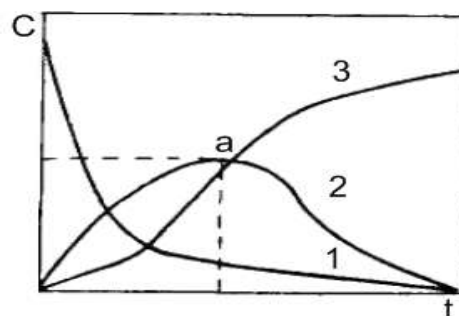
Қосарлану реакциялары параллель реакциялардың дербес жағдайы болып табылады. Мысалы, төменгі реакцияларда:



Мұнда бір зат (А) бірден жүретін екі реакцияға ортақ. Қосарлану реакциясының ерекшелігі сол, онда бір реакция (мысалы, II реакция) қосарлана жүргенде ғана болуы мүмкін, яғни I реакция II реакцияның жүру жағдайын тудырады. Мысалы, бензол немесе НJ-тың сутек пероксидімен тотығу реакциясы тек олармен қоса екі валентті темірдің сутек пероксидімен тотығу реакциясы жүргенде ғана жүреді. Мұндай реакциялардың механизмдерінің ерекшелігі бір реакцияның аралық өнімі екінші реакцияның затымен (С) реакцияға түседі, яғни ол реакция жүру үшін алғашқы заттардың бірі болуы керек.



8.5-сурет. Параллель бірінші реттілікті екі реакцияның кинетикалық қисықтары.

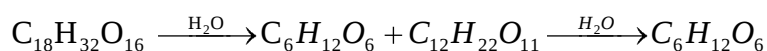


7.6-сурет. Тізбектелген реакциядағы заттардың концентрацияларының

Қосарлану (ілесімді) реакциялары биологиялық жүйелерде үлкен роль атқарады, мысалы, энергияны азот, фосфор қосылыстарымен тасымалдау процесінде және т.б. реакциялар.

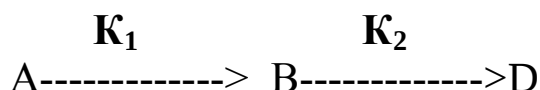
### 8.3 Тізбектелген реакциялар

Бірінен кейін бірі сатылай жүретін, бірнеше сатыдан тұратын реакцияларды *тізбектелген реакциялар* деп атайды. Мысалы, үш сахаридтің қышқылдық ортадағы гидролизі:



Екі молекулалық сатыдан тұратын тізбектелген реакцияны

қарастырайық:



Мұнда  $d_{C'_6}$  деп бірінші сатыдағы В затының концентрациясының өсуін,  $d_{C''_6}$  деп екінші сатыдағы В затының концентрациясының кемуін белгілейік. Сонда жоғарыда көрсетілген тізбектелген реакцияның жеке сатыларының кинетикалық теңдеуін төмендегідей етіп жазуға болады:

$$V_1 = -dC_A/dt = dC^1_6/dt = k_1 C_A \quad (63)$$

$$V_2 = -dC^{11}_6/dt = k_2 C_6 \quad (64)$$

$$V_6 = -dC_6/dt = dC^1_6/dt + dC^{11}_6/dt = k_1 C_A - k_2 C_6 \quad (65)$$

Мұндағы  $V_B$  аралық заттың (В) концентрациясының өзгеру жылдамдығы.

8.6-суретте 1-2 және 3-қисықтар А және В, Д заттарының концентрацияларының уақытқа байланысты өзгерісі. Мұндағы 2-қисықтың максимум арқылы өтуі В затының алдымен көбейіп, кейіннен азаятынын көреміз. 2-қисықтағы максимум, яғни *б* нүктесі *майысу нүктесі* деп аталады. Ол В затының ең көп болған жағдайын көрсетеді.

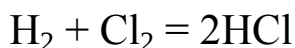
Тізбектелген реакциялардың ерекшеліктерінің бірі - *индукциялық периодтың* болуы. Индукциялық период деп реакция басталғаннан бастап реакция өнімі байқалғанға дейінгі уақыт (8.6-суреттегі)  $\tau$ -ды айтады.  $K_1/K_2$  өте аз болғанда 3-қисық іс жүзінде абцисса осімен бірдей болады, бұл индукциялық периодқа сәйкес

келеді. 2-қисықтағы максимумның орны да осы екі сатының жылдамдық тұрақтыларының қарым-қатынасына ( $K_1/K_2$ ) байланысты болады.

Жалпы жағдайда тізбектелген реакциялардың сатыларының саны екіден де көп болатыны даусыз. Мұндайда процестің жалпы жылдамдығы реакцияның ең баяу жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады.

#### 8.4 Тізбекті реакциялар

Химиялық активті бөлшектердің (бос атом, радикалдар т.б.) қатысуымен жүретін және қайталанып келетін сатыларының саны өте көп реакцияларды *тізбекті реакциялар* деп атайды. Тізбекті реакцияларды зерттеудің - жану, мұнайды крекингілеу, пластмасса өндіру т.б. процестері үшін мәні өте үлкен. Тізбекті реакциялардың теориясын жасауда Н.А. Шилов, В. Нернст, М. Боденштейн, Гиншельвуд, Н. Н. Семенов және оның шәкірттерінің жасаған еңбектері орасан зор. Тізбекті реакцияның мысалы болып табылатын хлор мен сутекті сәулелің әсерінен жүретін қосылу реакциясын қарастырайық. Оны 1918 жылы В. Нернст зерттеген болатын:



Бұл процесті үш сатыдан тұрады деп қарастыруға болады:

1. *Тізбектің тууы* (пайда болуы):



Тізбектің пайда болуы молекулалардың басқа бір молекуламен соқтығысуының нәтижесінде, күн сәулесі немесе әр түрлі өткір сәулелердің (рентген сәулесі  $\alpha$  және  $\beta$  бөлшектер), ультрадыбыстың әсерлерінен болады.

2. *Тізбектің дамуы* (өсуі):

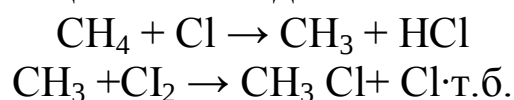
Радикалдардың қатысуымен реакция өнімдері түзілетін реакциялардың жиынтығын тізбектің *даму сатысы* деп атайды. Мысалы:



3. *Тізбектің үзілуі* (доғарылуы). Бұл-бос радикалдардың жоғалуын тудыратын саты.



Бос радикалдардың қатысуымен жүретін тізбекті реакцияға метанның хлорлану реакциясы жатады:

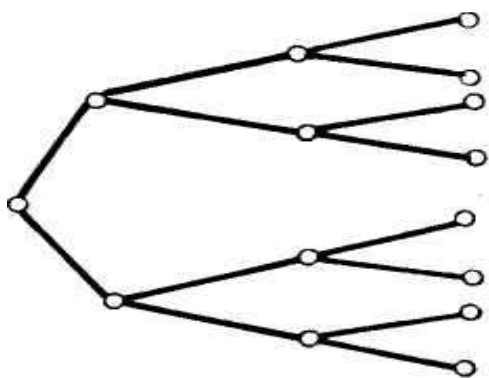
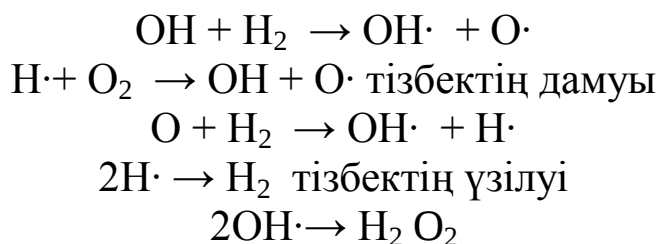


Тізбектің доғарылуы хлор атомы мен метилен радикалдарының нәтижесінде болады.

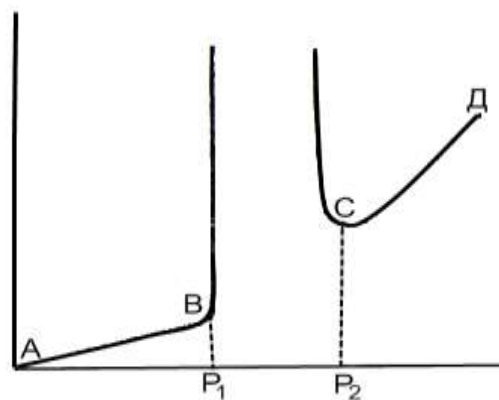
Қарастырылған хлорлы сутекті синтездеу реакциясы жай тізбекті реакциялардың бірі болып табылады. Жай тізбекті реакцияларда алғашқы түзілген активті бөлшектердің саны өзгермейді.

Егер бір элементарлық актіде екі немесе да көп химиялық активті бөлшектер түзілетін болса, ондай процестерді *тармақталған тізбекті процестер* немесе *тармақталған тізбекті реакциялар* деп атайды. Мұндай процестерді сұлба түрінде былай көрсетуге болады (8.7-сурет).

Тармақталған тізбекті реакциялардың мысалы ретінде сутектің тотығу реакциясын қарастыруға болады:  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}\cdot$  тізбектің тууы



8.7-сурет. Тармақталған тізбекті реакцияның сұлбасы



8.8-сурет. Тармақталған тізбекті реакция жылдамдығының қысымға байланыстылығы

Тармақталған тізбекті реакцияларда жылдамдықтың қысымға байланыстылығы өзінше ерекше болады (8.8-сурет).

Қысым артқан сайын жылдамдық өте аз өссе, белгілі бір қысымдар арасында жылдамдықтың күрт өсуінен қопарылыс болып, ал жоғары қысымда қопарылыс доғарылады. Қысымның осындай әсерін төмендегіше түсіндіруге болады. Төменгі қысымда активті бөлшектердің өзара соқтығысуы аз. Олар ыдыстың қабырғасына соқтығып өз активтілігін жоғалтады. Басқаша айтқанда, тізбектің даму реакцияларына жетіп үлгермейді. Ал өте жоғары қысымдарды қарастырсақ, онда газ көлемінде үштік соқтығысулар болып, ол реакцияның доғарылуына әкеп соғады. Тек қысымның белгілі бір аралықтарында көлем мен ыдыс қабырғасында тізбектің үзілуі аз болады да, реакцияға активті молекулалардың көбірек қатысуы арқылы реакция жылдамдығы артады.

Аралықтарында тізбекті реакцияның жылдамдығы артатын қысымдар *өздігінен жанудың* немесе *қопарылыстың төменгі және жоғарғы шектері* деп аталады ( $P_1$  және  $P_2$ ).

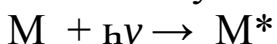
Жоғарыда айтылған қопарылыс пен жылулық қопарылыстың айырмашылығын айта кеткен жөн. Жылулық қопарылыс экзотермиялық реакция кезінде жылу реакциялық аймақта қалатындықтан, реакция жылдамдығы күрт артып, қопарылысқа әкеп соғады.

Тізбекті реакциялардың әрі теориялық, әрі практикалық мәні зор. Көптеген реакциялар: тотығу, жану, полимерлену, галогендеу және крекинглеу - тізбекті реакциялар болып табылады. Тізбекті реакциялардың адам организмінде де жүретінін айта кеткен жөн. Тізбектің үзілуінің нәтижесінде Е және С витаминдері түзіледі.

### 8.5 Фотохимиялық реакциялар

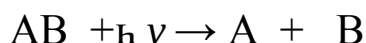
Күн сәулесі (немесе көзге көрінбейтін сәулелердің) әсерінен жүретін реакциялар *фотохимиялық реакциялар* деп аталады. Физикалық химияның фотохимиялық реакцияларды зерттейтін бөлімі *фотохимия* деп аталады. Фотохимиялық реакциялардың механизмдері әр түрлі. Соған қарамастан барлық жағдайда фотохимиялық реакциялар сәуле әсерінен болатын *бірінші текті* (алғашқы процестер) және сәулені қажет етпейтін *екінші текті* процестерден тұрады. Бірінші текті процестерге мыналар жатады:

1. Молекула немесе атомның қозуы:

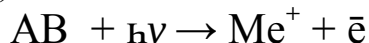


Мұндағы  $h\nu$  сәуле кванты,  $M^*$  - қозған молекула.

2. Молекулалардың атомдарға немесе радикалдарға ыдырауы (фотолиз):



3. Молекулалардың немесе атомдардың электрон бөліп иондалуы (фотоэффект):



Көрсетілген бірінші процесте түзілген активтік бөлшектер кәдімгі молекулалармен әрекеттесіп, оларға өзінің энергиясын береді де, әрі қарай тағы химиялық реакцияға түсуі мүмкін.

Ресейде Ф. Х. Гротгус (1817 ж.), Америка Құрама Штаттарында Дрепер (1839 ж.) бір-біріне байланыссыз мынадай заң ашқан болатын:

*“Химиялық қоспада тек жұтылатын сәулелер ғана химиялық активті болады”.* Мұны *фотохимияның бірінші заңы* деп атайды.

Ламберт-Бееер заңын пайдаланып, бірлік уақыттағы жұтылатын сәуленің энергиясын табуға болады:

$$Q = J_0 - J = J_0(1 - e^{-\varepsilon nl})$$

Мұндағы  $n$  - бірлік көлемдегі сәулені жұтатын молекулалар саны;  $\varepsilon$  - жұтудың (абсорбцияның) молярлық коэффициенті. Фотохимия үшін ең маңызды заңдардың бірі - Штарк-Эйнштейннің (1912 ж.) *фотохимиялық эквивалент заңы*. Бұл заң бойынша жұтылатын сәуленің әрбір кванты тек бір молекуланы түрлендіруге қатысады. Бұл заңды *фотохимияның екінші заңы* деп атайды. Сонымен сәуленің әсерінен бірлік уақытта  $n=Q/h\nu$  молекулалар саны түрленуі керек. (мұндағы  $Q$  - бірлік уақыттағы жұтылған энергияның мөлшері.) Фотохимиялық реакцияларды зерттеу реакцияға түсетін молекулалар санының жұтылған квант санына тең болмайтынын көрсетті. Осыған орай фотохимиялық реакцияларды сыйпаттау үшін *кванттық шығым* деген ұғым енізілді. Кванттық шығым былай өрнектеледі:

$$\gamma = n_p/n_0 = n_p/Qh\nu \quad (67)$$

Ендеше химиялық реакцияның жылдамдығы ( $\gamma$ ) бойынша өрнектеледі:

$$-dn/dt = dn_p/dt = \gamma \cdot Q/h\nu \quad (68)$$

Фотохимиялық эквивалент заңы бойынша бірінші текті реакциялар үшін кванттық шығым бірге тең болуы керек. Ал, барлық фотохимиялық реакция үшін екінші текті реакциялардың жүруіне байланысты оның шамасы I-ден өзгеше болады. Сол

себеппен  $\gamma$  шамасы фотохимиялық реакцияларды жіктеудің (топтаудың) негізі болып табылады.

а) *кванттық шығымы I-ге тең ( $\gamma=1$ ) реакциялар*. Мұндай реакцияларға сутек пен оттектен сутек пероксидінің түзілуі, бензолдық ерітіндіде  $\text{H}_2\text{S}$ -тің ыдырауы т.б. жатады.

ә) *кванттық шығымы I-ден аз ( $\gamma<1$ ) реакциялар*. Мұндай реакцияларға қысымы аз газдардағы және ерітіндідегі көптеген реакциялар жатады. Бұл жағдайда еріткіштің молекулалары дезактивтену процесін жеңілдетеді. Мысалы, аммиактық фотолиз реакциясы және т.б.

б) *кванттық шығымы I-ден көп ( $\gamma>1$ ) реакциялар*. Мысалы,  $\text{HI}$ -тың фотолиз реакциясы ( $\gamma\approx 2$ ), қысым  $4810^5 \text{ Па}$  (47,5 атм) болған кездегі озонның, оттектің түзілу реакциясы ( $\gamma \approx 3$ ) және т. б.

в) *кванттық шығымы I-ден бірнеше есе көп ( $\gamma>>1$ ) реакциялар*.

Кванттық шығымы өте көп реакцияларға *фотохимиялық тізбекті реакциялар* жатады. Мысалы,  $\text{HCl}$ -дың түзілу реакциясы ( $\gamma = 10^5$ ).

Жалпы фотохимиялық реакциялық бір ерекшелігі - жылдамдық пен температураның әлсіз байланыстылығы, яғни:

$$k_t + 10/k_t \approx 1,2 \div 1,5$$

Мұның себебі: бірінші текті реакциялардың сәуленің жұтылуының арқасында энергия көбірек қабылданады да, температураның артуы оны азырақ өзгертеді.

## 9. Катализ (каталитикалық реакциялар)

Реакция жылдамдығын өзгертетін заттардың - катализаторлардың қатысуымен жүретін реакцияларды *каталитикалық реакциялар* деп атайды. Каталитикалық реакцияларда активтік комплекстің құрамына катализатор да кіреді. Бұл комплекс ыдырағанда, катализатордың химиялық құрамы және сандық мөлшері өзгеріссіз бастапқы қалпында қалады, яғни регенарцияланады. Алайда катализатордың физикалық жағдайы, атап айтқанда, шамалары, беттік кабаттың құрылысы т.б. өзгеруі мүмкін.

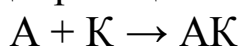
Каталитикалық процестерді *гомогендік* және *гетерогендік* процестер деп екіге бөледі. Гомогендік катализде катализатор және реакцияға түсетін заттар бір фазада болады, ал гетерогендік

катализде көбіне катализатор жеке фазада (мысалы, қатты дене) болады да, реакция сол фаза бетінде жүреді.

Каталитикалық процестерде катализатор тепе-теңдік жағдайын өзгертпейді, ол реакция жылдамдығын арттырады немесе кемітеді. Егер реакция жылдамдығы артса, оны *оң катализ*, егер кемісе, *теріс катализ* деп атайды. Оң катализде реакция жылдамдығының артуы реакцияның активтендіру энергиясының кемуінің нәтижесінде болады.

Гомогендік катализде реакция жылдамдығы катализ мөлшеріне тура пропорционал болады. Катализатордың реакция жылдамдығына әсері меншікті каталитикалық активтілік (МКА) арқылы сипатталады. Гомогендік катализде МКА катализатордың бірлік массасындағы реакция жылдамдығымен, гетерогендік катализде - катализатор бетінің бірлік ауданындағы реакция жылдамдығымен анықталады.

Катализатордың әсер ету механизмін оның реакцияға түсетін заттардың біреуімен аралық қосылыс түзуімен түсіндіруге болады. Мысалы,  $A + K \rightarrow AK^*$  реакция өнімдері реакциясын қарастырсақ, мұнда катализатор қатысуында реакция былай жүруі мүмкін:



$AK + B \rightarrow K +$  реакция өнімдері. Мұндағы: K-катализатор, немесе:

$A + B + K \rightarrow ABK \rightarrow K +$  реакция өнімдері. Бұдан реакция жылдамдығының катализатор мөлшеріне тура пропорционал екенін көруге болады.

Газ фазасында гомогендік катализдің мысалы ретінде дибутил және диэтил эфирдің, ацеталдегидтің және азот (1) оксидінің йод буының қатысында ыдырау реакцияларын айтуға болады.

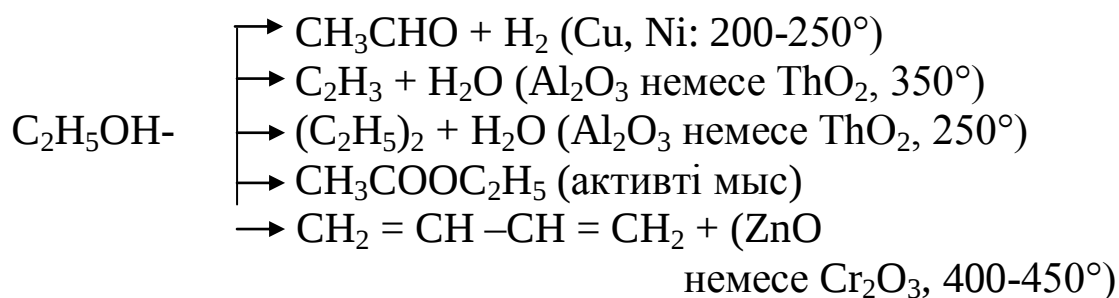
Ерітіндідегі гомогендік катализде көп жағдайда реакция жылдамдығы сутек және гидроксид иондарының қатысуында артады. Ерітіндідегі гомогендік катализдің мысалы ретінде канттың инверсиясы күрделі эфирлер мен амидтердің су қатысында ыдырауларын және т.б. көптеген реакцияларды қарастыруға болады.

Гетерогендік катализде катализатор мен реакцияға түсетін заттар әр түрлі агрегаттық күйде болады. Көп жағдайда катализатор қатты күйінде, ал реакцияға түсетін заттар сұйық немесе газ күйінде болып келеді. Гетерогендік катализде реакция

катализатордың бетінде жүретіндіктен, катализатор бетінің ауданы мен оның химиялық құрамының рөлі зор.

Бұл жағдайда катализатордың әсері адсорбциямен байланысты. Реакцияға түсетін заттардың біреуі немесе бірнешеуі катализатор бетінде адсорбцияланып тұрақсыз аралық қосылыс түзеді немесе олардың молекулаларының байланыстары әлсірейді. Ал, адсорбцияланған молекулалар реакцияға енгенде, олардың активтендіру энергиясы аз болады.

Катализатордың тағы бір ерекшелігі - олардың *талғампаздығы* (селективтілігі). Ол егер алғашқы заттардың арасында бірнеше түрлі реакциялар жүретін болса, катализатор солардың тек біреуін ғана жылдамдататынын көрсетеді. Катализатордың табиғатына байланысты әр түрлі бағыттағы реакциялардың кез келгені жылдамдауы мүмкін. Мысалы, этил спиртінің түрленуін қарастырайық:



Мұнда жақша ішінде катализатор мен температура көрсетілген. Осы жағдайға байланысты этил спиртінің түрленуі бес бағытта жүреді екен.

Осы сияқты мысалдарды органикалық химиядан көптеп табуға болады.

Катализаторлардың әсері олардың физикалық күйіне (тығыз, ұнтақ т.б.) басқа да заттардың қатысуына байланысты болады. *Промоторлар* деп аталатын заттар өздері реакция жылдамдығын өзгертпесе де олардың қатысуына катализатордың әсері күшейеді. Мысалы:  $\text{NH}_3$ -тың синтезделу реакциясында  $\text{Fe}$  катализатор болса,  $\text{K}_2\text{O}$  -промотор.

Ал басқа бір заттар - *каталитикалық улар* - катализатордың активтілігін кемітеді, яғни катализаторды уландырады. Оларға S, P, Pb, As т.б. элементтердің қосылыстары жатады.

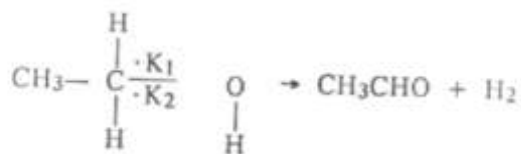
Катализаторға басқа бір заттар қосып, оның активтілігін өзгерту жалпы жағдайда *катализаторды модификациялау* деп аталады.

## 9.1 Гетерогендік катализ теориялары

Қазіргі кезде кез келген реакцияға оның жылдамдығын арттыратын катализаторды таңдай алатындай катализдің ешқандай жалпы теориясы жоқ. Алайда күрделі каталитикалық қатынастардың дербес жағдайын қарастыратын теориялар аз емес. Соның ішінде көбірек таралған үш теорияға тоқталайық.

I. А. А. Б а л а н д и н н і ң м у л ь т и п л е т т і к т е о р и я с ы. Бұл теория бойынша катализатор бетіндегі активті бөлімшелердегі атомдардың орналасуы мен реакцияға түсетін заттардың молекулаларының құрылысы арасында белгілі бір *құрылыстық* (немесе геометриялық) *сәйкестілік* болу керек. Бұл - құрылыстық сәйкестілік принципі. Мультиплеттік теория бойынша беттегі активтілік орталықтар - *мультиплеттер* болады. Егер активтік орталық екі атомнан тұрса - *дуплет*, үш атомнан тұрса - *триплет*, алты атомнан тұрса - *секстет* деп аталады. Жалпы алғанда оларды *мультиплет* деп атайды.

Катализатордың әсері реакцияға түсетін молекулалардың индекстік тобындағы атомдар арақашықтығы мен активтік орталықтағы атомдардың арақашықтығының қарым-қатынасына байланысты болады. Тәжірибелер циклопарафиндердің дегидрогендеу реакциясы үшін катализатор болуға тек бет жағындағы атомдары тең бүйірлі үшбұрыш сияқты тор түрінде орналасқан металдардың жарайтынын көрсетті. Оның үстіне осы атомдардың мынадай аралықта: 2,47 Å (Ni) және 2,47 Å (Pt) болу керек екенін көрсетті. Мысалы, этил спиртінің дегидрогендеу процесі мультиплеттік теория бойынша дуплетте жүреді. Онда дуплеттің бір атомына ( $K_1$ )  $\text{CH}_2$  және  $\text{OH}$  топтарының сутек атомдары тартылады да, оттегі атомы мен  $\text{CH}$  тобындағы көміртек дуплеттің екінші атомына ( $K_2$ ) тартылады. Осының нәтижесінде  $\text{C-H}$  және  $\text{O-H}$  байланыстары үзіліп, сірке альдегиді мен сутекте  $\text{C=O}$  және  $\text{H-H}$  байланыстары түзіледі.



Мұндағы нүктелер - катализатор бетіндегі дуплеттің атомдары. Егер дуплеттегі атомдар арақашықтығы басқаша болса, онда басқа процесс жүруі мүмкін:  $\text{CH}_3$  тобындағы сутек және оттегі атомдары

дуплеттің бір атомына, ал екі көміртек атомдары дуплеттің екінші атомына тартылады. Соның нәтижесінде реакция өнімдері этилен және су балады.

Бұл мысалдан катализатор әсерінің активтілік ортадағы атомдар арақашықтығы мен реакцияға түсетін молекулалардың қарым-қатынасына байланысты болатыны көрініп тұр.

Бұл теория бойынша промоторлардың әсерлері олардың атомдарының мультиплетке еніп, оның құрылысын өзгертуімен түсіндіріледі. Ал каталитикалық улар мультиплетке күшті адсорбцияланып, олардың бір немесе бірнеше атомдарын жабады да, құрылыстық сәкестілікті бұзады.

Бұл теорияның тағы бір қағидасы - *энергетикалық сәйкестілік принципі*. Бұл принцип бойынша индекстік топтағы атомдардың мультиплет атомдарымен байланысу энергиясы реакцияның ең кіші активтену энергиясына сәйкес келу керек. Реагенттердің индекстік топтарындағы атомдары мультиплет атомдарымен мультиплеттік комплекс түзеді.

Катализатордың ең үлкен активтілігі осы комплекстің белгілі бір энергиясына, яғни комплекстің түзілу жылдамдығы мен бұзылу жылдамдығы өзара тең болғанына сәйкес келеді.

2. Н. И. К о б о з е в т і ң а к т и в т і к а н с а м б л ь д е р т е о р и я с ы. Бұл теорияны 1939 жылы Н. И. Кобозев ұсынған болатын. Осы теория бойынша каталитикалық активтіктің орталық рөлін қатты дене бетінің жеке бөлімшелеріндегі катализатордың бос атомдарының жиынтығы (ансамблі) атқарады. Беттің жеке блокке бөлінуі реал дененің бетінде болатын әртектіліктер, қоспалар, микроскопиялық жарықшақтар түзілуінен болады. Бұл теория бойынша катализатордың қалған атомдары кристалдық фаза түзіп, каталитикалық активтілік көрсетпейді.

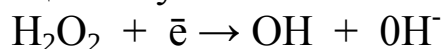
Көптеген тәжірибелер адсорбциялық катализатордың активті бетінде тасымалдағыш атомдарының мөлшері көбейген сайын белгілі бір шекке дейін артып, сонан соң қайтадан төмендейтінін көрсетті. Бетті катализатор атомдарының толтыру дәрежесіне байланысты катализатор активтілігінің максимум түзуін әрбір реакцияға белгілі бір атомдар жиынтығына сәйкес болатын ансамбльдер санының өзгеруімен түсіндіруге болады.

Активтік ансамбльдер теориясы тәжірибелік мәліметтер активтік орталықтардың құрамы мен олардың активтілігін есептеуге мүмкіндік береді. Тотығу процестерінде - бір атомдық,

гидрлену реакцияларында - екі атомдық және сол сияқты ансамбльдердің активтілік көрсететіні анықталған. Беттің құрамының және беттік шамасының өзгеруі қоспаның еруінен, термиялық өңдеу және рекристаллизация нәтижелерінде болады. Бұл ансамбльдегі атомдар санын өзгертеді. Осы жағдай арқылы катализатордың даярлау тәсілдерінің оның активтілігіне әсерін, промоторлау және олардың әсерін түсіндіруге болады.

Алайда активтік ансамбльдер теориясы катализатор мен реакцияға түсетін заттардың химиялық табиғатын есепке алмайтынын айта кеткен жөн.

3. *Катализдің электрондық теориясы.* Қатты денелердің электрондық қасиеттері мен олардың каталитикалық активтіліктерінің арасында белгілі бір байланыс болатынын алғаш рет Л. В. Писаржевский көрсеткен болатын. Металдардың кристалдық торларындағы электрондардың каталитикалық реакция үшін маңызды рөл атқаратыны туралы көп мәліметтер бар. Ауыспалы валенттілік көрсететін металдардың жоғары каталитикалық қасиет көрсетулері жартылай өткізгіштердің каталитикалық активтіліктері, заттардың каталитикалық активтіліктері мен олардың кейбір электрөткізгіштік, электрон шығу жұмысы сияқты қасиеттерінің арасындағы байланыстар жоғарыда айтылған мәселеге мысал болып табылады. Сутектің пероксидінің мыс және никель катализаторларында ыдырауын қарастыратын болсақ осы металдардың каталитикалық активтіліктері мен электрон шығу жұмысы арасында белгілі бір байланыс бар. Осы реакцияның бір сатысы - сутек пероксиді молекуласының диссоциациялануы:



Бұл сатыға керек электронды металл яғни катализатор береді. Бұдан неғұрлым металдың электрон шығу жұмысы аз болса, соғұрлым ол электронды жеңілірек береді. Тәжірибе мәліметтері осы реакция үшін никельден гөрі мыс активті катализатор екенін көрсетеді. Шын мәнінде мыстың электрон шығу жұмысы (4,1 ЭВ) никельдікінен (4,9 ЭВ) аз, сол себептен, жоғарыда айтылғандай, оның активтілігі никельдікінен артық болып тұр.

Электрондық теория тұрғысынан алғанда барлық каталитикалық реакцияларды *тотығу-тотықсыздану* және *қышқылдық-негіздік әрекеттесу* деп екіге бөлуге болады. Бірінші топтағы реакция барысында электрон не реагенттерден

катализаторға, не катализатордан реагенттерге ауысады. Ал екінші топтағы реакциялар кезінде катализатор мен реагенттер арасында қышқылдық-негіздік әрекеттесулер болады.

Бір реакциялар үшін алынған катализатор негіздік қасиет көрсетсе, екінші бір реакциялар үшін қышқылдық қасиет көрсетуі мүмкін.

Көп жағдайда катализатордың меншікті каталитикалық активтілігі, яғни катализатордың бірлік бетінің активтілігі белгілі бір жағдайда жуық шамамен тұрақты болып, ол тек осы катализатордың химиялық құрамымен анықталады (*Боресков ережесі*). Г. К. Боресков катализаторлардың активтілігі олардың алу тәсілдеріне байланыстылығын осы катализатордың беттік ауданының өзгеруімен түсіндірді.

Жартылай өткізгіштердегі электрондық теорияны жасауда Ф. Ф. Волькенштейн жұмыстарының рөлі зор. Бұл теория бойынша жартылай өткізгіш катализатор инертті газдардың электрондық бұлттарынан тұратын иондардан құралған идеал кристалл ретінде қарастырылады, Абсолют нөлден басқа температурада осында кристалдың өткізгіштік аймақтарында бетте бос валенттілік тудыратын электрондар болады. Осы электрондар адсорбцияланған бөлшектер мен катализатор бетінің арасындағы байланыстарға қатысады. Соның нәтижесінде үш түрлі байланыс түзіледі: 1) адсорбцияланатын атомдардың біреуінің валенттілік электроны кристалдың өткізгіштік аймағына тартылуына байланысты әлсіз гомополярлық байланыс; 2) адсорбция нәтижесінде кристалдың жабық аймағында пайда болатын адсорбцияланатын атомның электроны мен кристалдың электронының арасындағы күшті гетерополярлық байланыс; 3) адсорбцияланған атомның валенттілік электронының кристалл торына өту нәтижесінде болатын иондық байланыс. Осы үшеуінің реакцияға түсу белсенділігі - алғашқысында ең көп, яғни қанықпаған валенттілігін көрсететін Әлсіз гетерополярлық байланыс.

Реагенттердің молекулалары катализатордың бос валенттіліктерімен әрекеттесіп, бос атомдар немесе радикалдар түзе адсорбцияланады. Адсорбцияланған бөлшектер катализатор бетімен байланысуы жиі өзгертіп отырады. Адсорбцияланған және бетпен әлсіз байланысқан бөлшектер өзара әрекеттесіп реакция өнімдерін түзуі де мүмкін.

## 9.2 Ферментативтік катализ

Тірі организмдердің (жануарлар мен өсімдіктердің) өмірінде каталитикалық процестердің маңызы зор. Олардың бойында әр түрлі химиялық реакциялар жүріп жатады. Атап айтқанда, белоктар, майлар, көмірсулар мен т.б. заттардың синтезделуі және олардың ыдырауы. Мұндай биохимиялық реакциялар белгілі бір жағдайларда -рН-тың мәні бейтарапқа жуық болып, температура шамамен 300° К болғанда ғана жүреді. Міне, осындай жағдайда ферменттер қатысуында жүретін биохимиялық реакцияларда *ферментативтік реакциялар* деп атайды. Ферменттердің активтілігі өте зор екендігін көрсететін мысалдар көп-ақ.

Қазіргі кезде 2 мыңнан астам ферменттер белгілі. Оның 260-тан астамын таза кристалдық күйде алуға болады. Белгілі ферменттер олардың қатысуында жүретін химиялық түрленулерге байланысты жіктеледі. Осыған байланысты оларды үлкен үш топқа бөлуге болады.

1. *Гидролаздар* - яғни гидролиз процестеріндегі реакция жылдамдығын арттыратын ферменттер. Бұған асқазан шырынының құрамындағы пепсин, трипсин, химотрипсин және аминопептидаза, гипаза, фосфатаза сияқты ферменттер жатады. Бұл ферменттердің активтілігі ортаның рН-на байланысты болып, белгілі бір рН-та ең үлкен максимал мәнін көрсетеді. Көпшілік ферменттердің активтілігінің ең үлкен мәні олардың изоэлектрлік жағдайына сәйкес келеді.

2. Биологиялық нысандардағы әр түрлі атомдар топтарын және сутекті тасымалдайтын ферменттер. *Ферраза* тобындағы ферменттер фосфор қышқылының қалдығы мен метилдік топты басқа қосылыстарға тасымалдайды. Биосинтез өнімдерінің әр түрлі болуы осы топтағы ферменттердің функциясына байланысты.

3. Заттардың алмасу процестерінде реакция жылдамдықтарын арттыратын ферменттер. Мысалы, молекулалардың қайта құрылу реакцияларында молекулалардың жоғары молекулалы табиғаты белоктық болатын биологиялық катализаторлардың көмегімен жүреді. Бұл катализаторлардың яғни ферменттердің кәдімгі катализаторлардан айырмашылығы мынада: біріншіден, олар *талғамды* болады, екіншіден, олардың *активтілігі өте жоғары* болады. Кей жағдайда фермент тек бір ғана реакцияның жылдамдығын арттырып, басқа реакцияларға әсер етпейді. Мысалы, каталаза деген фермент белоктарды ыдыратады да,

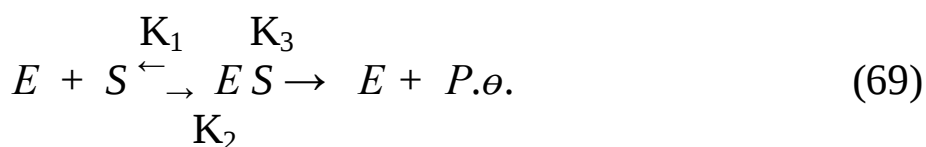
керісінше, тотығу процестерінің жылдамдығына әсер етпейді. Бұл сияқты мысалдарды жалғастыра беруге болады. Олар ферменттердің талғамдылығын көрсетеді. Ферменттердің екінші бір ерекшелігі - олардың өте активті болатындығы.

Мысалы, 1 моль каталаза ферменті 1 секундта 273 К температурасында 200000 моль сутек пероксидін ыдыратса, ең активті бейорганикалық катализатор - платина қарасының 1 грамм атомы сол уақыттың ішінде 293 К температурасында небәрі 10-80 моль сутек пероксидін ыдыратады. Тағы бір мысал келтірейік, алкогольдегидрогеназа бөлмелік температурада 1 секундта 720 моль спиртті сірке альдегидіне түрлендірсе, дәл осы процесті өндірістік катализатор - мыс 473 К температурасында 1 секундта 1 моль спиртті ғана түрлендіреді. Міне, осындай мысалдарды көптеп келтіруге болады.

Соңғы жылдары ферменттер әсірінің молекулалық механизмін зерттеуде ғалымдар біршама жетістіктерге жетіп отыр. Ферменттер молекуласының бәрі емес, тек белгілі бір бөлігі ғана каталитикалық активтілік көрсетеді екен. Оны *активтік орталық* деп атайды. Ферменттердің белоктардан тұратынын айттық. Ферменттердің белоктық емес бөлшектеріне металл иондары мен кейбір органикалық заттар кіреді. Егер олар ферменттің активтік орталығына еніп, каталитикалық активтілік көрсететін болса, онда оларды *коферменттер* деп атайды. Ферменттердің активтілік орталығы реагенттермен әрекеттесіп тұрақсыз аралық қосылыс түзеді де, одан әрі түрленетін болады. Әрине, активтік орталық кез келген молекуламен емес, құрылысы өзіне ұқсас молекулалармен ғана әрекеттеседі. Бұл - ферменттердің талғамдылығын көрсететін жай. Ферменттердің активтілігі көптеген факторларға байланысты. Атап айтқанда, олар-ортаның рН-ы, ферменттің концентрациясы, температура және т.б.

Сонымен ферментативтік катализде де басқа ферментативтік емес катализдегі (гомогендік және гетерогендік) сияқты ферменттің әсер етуінің алғашқы сатысы - оның субстраттың молекуласымен аралық қосылыс түзуінде.

Оны сұлба түрінде былай көрсетуге болады:



Мұндағы S - субстрат; E - фермент (энзим), яғни биологиялық катализатор; P. ө. - реакция өнімдері. E S-аралық қосылыс.

Стационарлық концентрациялар тәсілін пайдаланып мына өрнекті жазуға болады:

$$dC_{ES}/dt = K_1 C_E C_S - K_2 C_{ES} - K_3 C_{P\theta} \quad (70)$$

Мұндағы  $C_E + C_{ES} = C_{E0}$  болғандықтан ( $C_{E0}$ - ферменттің активтік орталығының бастапқы концентрациясы):

$$C_{ES} = C_E / [1 + (K_2 + K_3) / K_1 C_S] \quad (71)$$

Бұдан реакция өнімінің алыну жылдамдығы мынаған тең болады:

$$dC_{P\theta}/dt = K_3 C_{ES} / [1 + (K_2 + K_3) / K_1 C_S] = C_{E0} C_S / C + K_M \quad (72)$$

$(K_2 + K_3) / K_1$  өрнегі *Михаэлис тұрақтысы* ( $K_M$  деп аталады. Егер  $C_S < K_M$  болса, онда реакция өнімінің түзілу жылдамдығы  $C_S$  -ке тура пропорционал. Егер  $C_S \gg K_M$  болса, онда жылдамдық  $C_S$  -ке байланыссыз болып, максималдық мәнін алады:

$$V_{max} = K_3 C_{E0} \quad (73)$$

Бұл екі жағдайда да жылдамдық катализатордың концентрациясына байланысты бірінші реттілікті болады. Бұл теңдеудің физикалық мәні мынада: реагенттің бастапқы концентрациясында (яғни реагенттің концентрациясы өте көп болғанда катализатор (фермент) аралық қосылыстың құрамына енеді (ES), ал оның концентрациясы өзінің шектік мәніне  $C_{E0}$  жетеді. Ендеше реакция өнімін алу жылдамдығы да осы фермент үшін белгілі бір шектік мәнге жетеді ( $V_{max}$ ). Жоғарыда соңғы екі теңдеуді еске алып, *Михаэлис-Ментен теңдеуі* деп аталатын мына теңдеуді жазуға болады:

$$V = dC_p/dt = V_{max} C_S / (C_S + K_M) \quad (74)$$

Михаэлис-Ментен теңдеуі ферментативтік реакциялардың кинетикасын сипаттау үшін қолданылады. Әдетте ферменттің реакция өнімімен әрекеттесуінің әсерін болдырмау үшін эксперимент арқылы реакцияның бастапқы жылдамдығын ( $K_0$ ) анықтайды. Сонда:  $C_S = C_{S0} - C_{CS} = C_{S0}$ . Мұндағы  $C_{S0}$ - реагенттің бастапқы концентрациясы, ол ферменттің концентрациясынан алдеқайда көп ( $C_{S0} \gg C_{E0}$ ). Тәжірибелер  $C_{S0}$ -дің әр түрлі мәндерінде жүргізіледі.

$V_{max}$  мен  $K_M$  -  $d_i$  анықтау үшін Михаэлис-Ментен теңдеуін төмендегідей етіп жазған ыңғайлы:

$$1/V_0 = 1/V_{max} + K_M / V_{max} \cdot 1/C_S \quad (75)$$

Бұдан  $1/V_0 - 1/(1/C_{S0})$  координаттарында немесе Лайнуивер-Берк координаттарында түзу сызықты байланыс болады. (8.9 а-сурет).

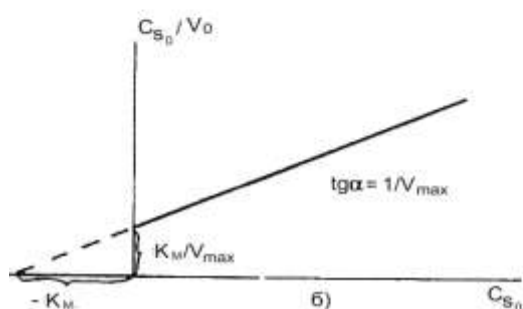
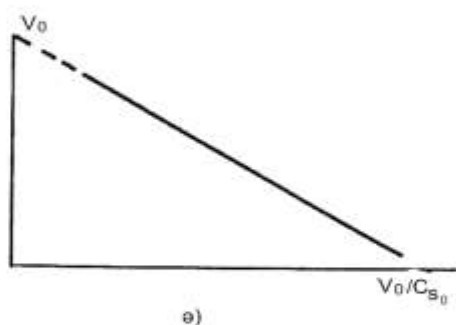
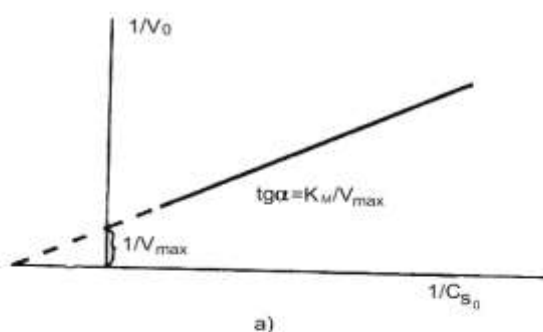
Бұл түзудің көлбеу бұрышының тангенсі  $\operatorname{tg} \alpha = K_M/V_{\max}$  ордината өсіне қиылысқанда пайда болған кесінді -  $1/V_{\max}$ , ал абцисса өсіне қиылысқандағы кесінді -  $1/K_M$  болады.

Эксперименттік мәліметтерді басқаша да өңдеуге болады. Мысалы, Михаэлис-Ментен теңдеуін ортақ бөлімге келтіріп,  $C_{S0}$ -ге бөліп, мына теңдеуді аламыз.

$$V_0 = V_{\max} - K_M V_0 / C_{S0} \quad (76)$$

Бұл жағдайда  $K_M$ -ді  $V_0$  мен  $V_0/C_{S0}$ -дік сызықтық байланысының көлбеу бұрышының тангенсімен анықтауға болады (8.9, ә-сурет).

Теңдеудің (75) екі жағын да  $C_{S0}$  -ге көбейтсек,  $C_S / V$  мен  $C_{S0}$  арасында тағы да сызықтық байланыс болады (8.9, б-сурет). Бұл жағдайда да  $K_M$  мен  $V_{\max}$  -ды 8.9 б-суретте көрсетілгендей табуға болады.



$V_{\max}$ -ды мәнінен ферменттің концентрациясы белгілі жағдайда  $K_S$ -ті, яғни фермент-субстраттық комплекстің (ES) ыдырау жылдамдығының тұрақтысын есептеуге болады.

Михаэлис тұрақтысы  $K_M$  әр түрлі жүйелер үшін 1-ден  $10^{-8}$  моль/л аралығында өзгереді. Субстраттың табиғатынан басқа ол рН-қа, температура және басқа факторларға байланысты болады.

Сол себептен Михаэлис тұрақтысының мәнін белгілі бір жағдайда берілген субстрат-фермент жүйесін сипаттау үшін береді.

Жоғарыда көрсетілген Михаэлис-Ментен теңдеуі барлық ферментативтік емес, тек олардың кейбіреулерінің

8.9-сурет. Михаэлис-Ментен теңдеуін

сызықтық түрге келтіру: а)

Лайнуивер-Берк,

ә) Иди-Хофсти, б) Хейне тәсілдері

кинетикасын ғана жақсы сипаттайды. Соған қарамастан ол теңдеудің маңызы зор. Өйткені көптеген күрделі ферментативтік реакцияларды сипаттауда, онша күрделі емес ферментативтік реакцияларға арнап қорытылған осы теңдеудің негізінде мынадай теңдеу қолданылады:

$$V_o = V_{max.эфф} C_{So} / (K_{M.эфф} + C_{So}) \quad (77)$$

Бұл теңдеу Михаэлис-Ментен теңдеуіндей, тек мұндағы тұрақтылардың ( $V_{max.эфф}$  және  $K_{M.эфф}$ ) физикалық мәні өзгеше болады.

Ферменттердің құрылысы мен олардың әсер ету механизмін биохимияның арнайы бір бөлімі - *биокатализ* қарастырады.

Бұл мәселе тек физиология емес, химияға да тығыз байланысты. Өйткені ферменттердің әсер ету механизмін білу кәдімгі катализаторлардың қасиеттерін де өзгертуге мүмкіндік береді. Көптеген ферменттер өндірістің ауылшаруашылық өнімдерін өндіретін салаларында кеңінен қолданылып келеді.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Химиялық кинетика нені зерттейді ?
2. Реакцияның анықтаушы немесе лимиттеуші сатысы дегеніміз не?
3. Химиялық реакцияның жылдамдығы дегеніміз не? Орташа және шын жылдамдық қандай формулалармен анықталады?
4. Әрекеттесуші массалар заңын тұжырымдаңыз. Оны кім ашты?
5. Жылдамдық константасының мәні не? Оған қандай факторлар әсер етеді?
6. Реакциялардың молекулалығы және реттілігі бойынша жіктеңіз. Реакцияның реттілігін анықтайтын қандай әдістерді білесіз?
7. Бірінші реттілікті реакциялардың кинетикалық теңдеуін қорытып жазыңыз.
8. Екінші реттілікті реакциялардың жылдамдық константасының теңдеуін қорытып жазыңыз.
9. Үшінші реттілікті реакцияларының жылдамдық константасының теңдеуін қорытып жазыңыз.
10. Химиялық реакцияның жылдамдығына температура қалай әсер етеді? Вант-Гофф ережесінің және Аррениус теңдеуінің математикалық өрнегін жазыңыз.
11. Активтендіру энергиясы (E) дегеніміз не? Оны қалай анықтауға болады ?
12. Активтік соқтығысулар теориясын түсіндіріңіз?
13. Активтенген кешен теориясы (аралық күй теориясы) бойынша активтелген кешен түзілу реакциясының термодинамикалық функцияларының өзгерістерін ( $S^{0*}$  және  $U^{0*}$ ) қалай көрсетуге болады?

14. Күрделі реакциялардың қандай түрлерін білесіз? Мысал келтіріңіз.
15. Тізбекті реакциялар қандай сатылардан тұрады? Тармақталмаған және тармақталған тізбекті реакциялардың қандай айырмашылықтары бар?
16. Гетерогендік катализдің теориялары (Баландиннің мультиплеттік теориясы, Кобозевтің активтік ансамбльдер теориясы, катализдің электрондық теориясы) туралы не айта аласыз?
17. Ферментативтік катализдің негізгі ерекшеліктерін көрсетіңіз және Михаэлис – Ментен тендеуін жазыңыз.  $V_{\max}$  және  $K_m$ -ді қалай анықтауға болады?
18. Егер реакцияны температуралық коэффициенті  $\gamma=3$  болса, температураны  $20^\circ$ -тан  $70^\circ$ -қа арттығанда, реакция жылдамдығы неше есе артады?
19.  $H_2 + I_2 = 2 HI$  реакциясының  $500^\circ C$  жылдамдық константасы  $0,15 \text{ моль}^{-1} \text{ мин}^{-1} \text{ л}.$  Сутекнің және иодтың бастапқы концентрациялары  $[H_2]=0,035 \text{ моль/л}$  және  $[I_2]=0,045 \text{ моль/л}$  болғандағы реакцияның жылдамдығын есептеңіз.
20. Сахарозаның гидролиздену реакциясының жылдамдық константасы  $5,3 \cdot 10^{-5}$ . Қанттың 20,40 және 60% гидролизденген кездегі уақытты және реакцияның жартылай өту уақытын анықтаңыз.
21. Сутек асқын тотығының  $500^\circ C$  ыдырау реакциясының жылдамдық константасы  $K=0,45$ ,  $520^\circ C$   $K=1,15$ . Реакциясының активтендіру энергиясын анықтаңыз.
22. Метилацетаттың 0,02 М ерітіндісін 0,02 М NaOH ерітіндісімен  $25^\circ C$ -де гидролиздегенде мынадай мәліметтер алынған:
- |         |      |      |      |                     |
|---------|------|------|------|---------------------|
| t, сек  | 180  | 300  | 420  | 600                 |
| X, моль | 2,60 | 3,66 | 4,50 | $5,4 \cdot 10^{-3}$ |
- мұндағы X – реакцияға түскен NaOH мөлшері. Реакцияның жылдамдық константасын есептеңіз. Реакцияның екінші реттілікті екенін графикалық жолмен дәлелдеңіз.
23. Мына элементарлық реакциялардың: а)  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$   
б)  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$  жалпы реттіліктері неге тең?
24. 1-, 2-, 3- реттілікті элементарлық реакциялар үшін әрекеттесуші массалар заңының өрнектерін жазыңыз.
25. Егер реакция  $20^\circ C$  2 сағат жүретін болса, онда 15 минутта біту үшін реакция қандай температурада жүруі тиіс екенін Вант – Гофф ережесінің көмегімен есептеп шығарыңыз.
26. Реакция жылдамдығы температураны  $10^\circ C$  арттырғанда 3 есе арту үшін активтендіру энергиясы қандай болу керек? А)  $300^\circ K$  Ә)  $1000^\circ K$

### • VIII – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:

Гомогендік және гетерогендік реакциялардың кинетикасын, анықтаушы (лимиттеуші) сатыны; реакция жылдамдығын; әрекеттесуші массалар заңын; реакция молекулалығын; реакция реттілігін, реакция реттілігін анықтау әдістерін; әртүрлі реттілікті реакциялардың кинетикалық тендеулерін;

активтендіру энергиясын; температураның реакция жылдамдығына әсерін; Аррениус теңдеуін; активтік соқтығысулар теориясын; активтелген кешен теориясын; күрделі реакцияларды – параллель реакциялар, ілесімді реакциялар, тізбектелген реакциялар, тізбекті реакциялар, фотохимиялық реакциялар және каталитикалық реакцияларды (катализді); гетерогендік катализ теорияларын; ферментативтік катализді, ферменттердің ерекшеліктерін; Михаэлис – Ментен теңдеуін;  $K_m$  және  $V_{max}$  анықтау әдістерін *білуге тустісіз*.

## ЕКІНШІ БӨЛІМ

### КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ



#### Екінші бөлімге кіріспе

*Коллоидтық химия – беттік құбылыстар мен дисперстік жүйелердің физика-химиясы.*

Коллоидтық химия алғашқы кезде физикалық химияның бір тарауы ғана болатын. Ол физикалық химия сияқты физика мен химияның аралық облысын зерттеді. XX-ғасырдың бастапқы кезіне дейін коллоидтық химия негізінен алғанда тек жоғарғы дисперстік жүйелер қасиеттері мен коллоидтық ерітінділерді даярлау тәсілдерін зерттеді. Бертін келе коллоидтық жүйелер мен коллоидты – химиялық процестердің зор мәніне байланысты, оның

үстіне теория мен практикалық мәліметтердің көбеюіне байланысты коллоидтық химия жеке ғылыми пән болып қалыптасты. Қазіргі кезде коллоидтық химияның өзіне тән зерттеу әдістерінің тек химия үшін емес басқа да биология, геология, медицина, топырақ зерттеу т.б. ғылымдар үшін маңызы зор. Атап айтқанда олар: ультрамикроскоптық, электрондық микроскоптық, ультрацентрифугалық, электрофорездік, нефелометрлік, вискозиметрлік, осмометрлік және т.б. әдістер.

Қазіргі кезде коллоидтық жүйелер мен коллоидты-химиялық процестердің және олардың зерттеу тәсілдерінің қолданбайтын халық шаруашылығының салаларын атап айту қиынға соғады. Міне, осы айтқанның бәрі коллоидтық химияның жеке ғылым пән болуына әсерін тигізді.

Енді кітаптан екінші бөлімінің мазмұнына қосымша тоқталайық. Екінші бөлім «Коллоидтық химия» деп аталады, ол коллоидтық химияның дамуына қысқаша шолудан және жеті (IX-XV тараулар) тараудан тұрады.

*Тоғызыншы тарауда* коллоидтық жүйелердің алыну және тазарту әдістері қарастырылған.

*Оныншы тарау* «Лиофобтық коллоидтық жүйелердің жалпы қасиеттері» деп аталады. Онда коллоидтық жүйелердің оптикалық, молекулалы-кинетикалық және электрлік қасиеттері және осы қасиеттерге негізделген коллоидтық жүйелерді зерттеу әдістері жазылған.

*Он бірінші тарауда* беттік құбылыстар, оның ішінде адсорбция құбылысының барлық түрлерінің заңдылықтары және қолдану аймақтары келтірілген.

*Он екінші тарауда* коллоидтық жүйелердің маңызды мәселелерінің бірі – олардың тұрақтылығы мен коагуляциясын қарастырады. Онда тұрақтылық пен коагуляцияға әсер ететін факторлар, коагуляцияның кинетикасы мен теориясы және электрлік коагуляцияның заңдылықтары берілген.

*Он үшінші тарау* макро- және микрогетерогендік жүйелердің негізгі өкілдерінің суспензиялар (жүзгіндер), эмульсиялар (майғындар), көбіктер, аэрозольдар және ұнтақтар - алу және бұзу жолдары, қасиеттері, ерекшеліктері мен қолдану аймақтары жазылған.

Кітаптың соңғы екі тарауы лиофильдік коллоидтық жүйелерге арналған. *Он төртінші тарауда* коллоидтық беттік-активтік

заттардың (БАЗ) алынуы, классификациясы, сулы ерітінділерінің қасиеттері, мицелла түзілу, мицелла түзілудің кризистік концентрациясын анықтау әдістері мен коллоидтық БАЗ-дың қолданылуы, ал соңғы *он бесінші тарауда* үлкен молекулалық қосылыстардың ерітінділерінің ерекше қасиеттері, ісіну құбылысы, тоңазытпалар, олардың қасиеттері мен қолданылуы қарастырылады,

Суреттер мен кестелердің және формулалардың нөмірленуі бірінші бөлімдегідей болды, яғни суреттер мен кестелер екі цифрмен белгіленсе (біріншісі тараудың нөмірі, екіншісі реттік нөмірі), жеңілдету мақсатымен формулалар әр тарауда тек бір цифрмен ғана нөмірленді.

### **Коллоидтық химияның дамуына қысқаша тарихи шолу**

Адам баласы коллоидтық жүйелермен өте ерте кезден-ақ таныс болып, оларды өз керегіне қолдана бастаған. Ертеде Қытай, Үнді, Мысыр, Грек, Рим халықтары тамақ даярлау, тері илеу, мата бояу, т.б. үшін коллоидтық құбылыстарды қолданған болатын. 1852 жылы М.В. Ломоносов коллоидтық ерітінділерді зерттей отырып, сол кездің өзінде-ақ жаңа өндірістің негізін салды. Ол-түсті шыны өндірісі еді. Бұл үшін М.В. Ломоносов алтынның коллоидтық ерітіндісін (алтынның зольін) қолданған болатын.

Ең бірінші ерітінділердің қатты дененің бетіндегі – адсорбенттердегі адсорбциясын 1792 жылы орыс химигі Ловиц зерттеген болатын. Ол қатты адсорбент – көмір арқылы ерітінділерді тазартты.

1808 жылы Мәскеу университетінің профессоры Рейсс коллоидтық ерітінділердің электрлік қасиеттерін байқап, электрфорез, электросмос құбылыстарын ашты. Ол бұл құбылыстарды топырақ суспензияларын (жүзгіндерін) тексеру арқылы ашты.

1845 жылдан бастап италян ғалымы Франциско Сельми коллоидтық жүйелерді зерттей бастады. Ол хлорды күміс, күкірт, берлиндік лазурьдің судағы ерітінділерінен тұратын жүйелерді зерттеді. Бұл заттардың суда ерімейтіні белгілі бола тұрса да, Сельми алған жүйелер сырт жағынан қарағанда мөлдір кәдімгі (шын) ерітінділерге ұқсас болды. Сельми осы заттардың судағы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$  сияқты тұздардың ерігендегі мөлшеріндей ұсақ бөлшектер сияқты емес екенін атап көрсетті. Бұндай ерітінділерді

кәдімгі ерітінділерден айыру үшін Сельми оларды *псевдо (жалған) ерітінділер* деп атады.

Швед ғалымы И.Я. Берцелиус 1824-1934 жылдардағы еңбектерінде жуу кезінде сүзгіден өтіп кететін біраз тұнбалардың қасиеттерін жазған болатын. Мысалы, кремний және ванадий қышқылдарының тұнбалары, күкіртті темір, хлорлы күміс, берлиндік лазурь және т.б. оларды сумен жуғанда қайтадан ерітіндіге айналатынын және олардың қасиеттері кәдімгі ерітіндіден өзгеше болатынын көрсетті. Бұл ерітінділердің қасиеттері суспензиялар (жүзгіндер) мен эмульсиялардың (майғындар) қасиеттеріне жақын екенін көрсетеді.

Аналитикалық химиядағы сүзгіден өткен тұнбаларды таза сумен емес, оларға сәйкес электролиттің ерітіндісімен жуу туралы ережені Берцелиус айтқан болатын. Осы қарастырып отырған ерітінділер – қазіргі түсінік бойынша коллоидтық жүйелер. Псевдоерітінділердің өзіне тән мынандай қасиеттері болды. Олар сәулені өте *күшті шапыратады*, осы заттарға әсер етпейтін тұздарды ерітіндігі өте аз мөлшерде *қоссақ та олар тұнбаға түседі*.

Ф.Сельмидің түсінігіндей түсінік К. Нэгелиде де болды. Ол хлорлы күміс, күкірт бөлшектері т.б. заттардың жоғарғыда айтқандай жүйелерде олардың кәдімгі молекулаларға қарағанда үлкенірек агрегат күйінде болатынын айтты. Осы сияқты көп молекулалы агрегаттарға К. Нэгели «мицелла» деген ат берді. Ал мицелла болатын жүйені «золь» деп атады. Осы атаулар коллоидтық химияда қазіргі кезде де қолданылады.

1857 жылы М.Фарадей құрамында алтыны бар су көлемінде бөлінген жүйелердің (ондай жүйелер бұрынырақ алхимиктерге белгілі болатын) оптикалық қасиеттерін тексеріп, алтын осы жүйелерде өте кішкентай бөлшек күйінде болады деген қорытындыға келді.

1861 жылы ағылшын ғалымы Т. Грэм жасаған зерттеулер коллоидтық химияның дамуында үлкен роль атқарды. Ол барлық заттарды *диффузия жылдамдығы бойынша* екі класқа бөлді: жақсы диффузияланатын заттар (*кристаллоидтар*) және нашар диффузияланатын заттар (*коллоидтар*). I – ші топқа әртүрлі электролиттер жатса, II – ші топқа Грэм крахмал, белок, агар-агар т.б. физикалық жағынан желімге ұқсас заттарды жатқызды.

«Колла»- латынша желім деген сөз. Мысалы ол электролиттер мен аталған заттарды салыстыра отырып, мынаны байқады. Тұз қышқылы жұмыртқа (тұқым) белогіне қарағанда 50 рет, крахмалға қарағанда 100 рет жылдам диффузияланды. Грэм коллоидтарды кристалдардан бөлетін «диализ» деген тәсіл жасады. Ол үшін Грэм табиғи, иә жасанды материалдар алынған кристалдарды өз бойынан өткізіп жіберетін, ал коллоидтарды ұстап қалатын қасиеттері бар пленкалар (қабыршақтар) қолданды.

Заттарды екі топқа бөле отырып, Грэм кристалды заттар золь түзбейді деген ұғымда болды. Бұған қарама-қарсы, Грэмнің замандасы Киевтің профессоры И.Б. Борщев 1869 жылы коллоидтық жүйелердің кристалдық құрылысы болуы да мүмкін деген жорамал айтты. Оның «Өсімдік пен жануарлардың организмдерінің түзілуіне қатысатын коллоидтардың қасиеттері мен құрылысы» деген классикалық еңбегін атап көрсеткен жөн. Бұл еңбегінде И.Б.Борщев коллоид туралы түсінігін тұжырымдады. Коллоидтық жүйені ол көп фазалық (гетерогендік) жүйе деп атап көрсетеді (бір фазалық шын ерітіндінен айырмашылығы). XX – ғасырдың бастапқы кезінде Борщевтің айтқанын орыс ғалымы Веймарн эксперимент бойынша дәлелдеді. Ол 200 – ден астам жәй жағдайда кристалдық күйде болатын заттарды коллоидтық күйінде де алды. Сөйтіп, бір заттың жағдайға байланысты кристалдық та және коллоидтық та қасиет көрсететіні дәлелденді. Мысалы, ас тұзы суда шын ерітінді, бензолда-коллоидтық ерітінді түзсе, шайыр спиртте ерігенде шын ерітінді, ол суда коллоидтық ерітінді түзеді. Міне осы айтылған жұмыстар жалпыға бірдей қабылданып, Грэмнің түсініктерінің дұрыс емес екені ақиқатталды. Сонымен коллоидтық зат емес, заттың *коллоидтық күйі* деп айтуымыз дұрыс болады.

1871 жылы өзінің «Основы химии» («Химия негіздері») деген еңбегінде Д.В. Менделеев Грэмнің жұмыстарына үлкен мән берді.

Заттың коллоидтық күйі (коллоидтық жүйе) – заттың бөлшектері жеке молекула емес, молекулалардың біріккен түрі – агрегаттардан тұратындығын, көптеген ізденістердің нәтижесінде дәлелденді. Осыны біле отырып, заттың коллоидтық күйінің (коллоидтық жүйенің) жәй ерітінділерден ерекшелігін түсіндіруге болады.

Коллоидтық бөлшек бірнеше молекулалардан тұратын болғандықтан оларға фазалардың термодинамикалық қасиеттерін

қолдануға болады, ал осы коллоидтық бөлшектерді дисперлеп (ұнтақтап, ұсақтап) тұрған орта басқа фаза түзеді. Осыдан кез келген коллоидтық ерітінді – *гетерогендік жүйе*, яғни көп фазалық, ең қарпайым күйінде – қос фазалық жүйе. Бұл-олардың бір фазалы болып келетін шын ерітінділерден айырмашылығының бірі. Коллоидтық ерітінді гетерогендік жүйе болғандықтан оның түзілуі үшін бір фазадағы заттың екінші фазадағы затта ерімеуі керек, иә өте нашар еруі керек. Тек осы жағдайда ғана заттар арасында шектелген бөлінген бет пайда болады. Осыған байланысты коллоидтық ерітінді ең кемі екі, иә көп компонентті жүйе болады. Осы жоғарғы айтылғандардан коллоидтық жүйе деп бір дененің (*дисперстік фаза*) басқа бір денеде (*дисперсиялық ортада*) дисперленген (ұнтақталған, ұсақталған, майдаланған) күйін айтамыз.

Осыған байланысты коллоидтық химияны гетерогендік жоғарғы дисперстік жүйелердің қасиеттері мен онда жүретін процестерді зерттейтін ғылым деп айтуға болады. Біз өткен ғасырдағы жиналған фактілерге сүйене отырып, коллоидтық химияға осындай анықтама беріп отырмыз. Алайда XX – ғасырдың басынан бастап коллоидтық химия теориялық жағынан одан әрі дамыды. Мысалы, Смолуховский (1906 ж) және Эйнштейн (1908 ж) броундық қозғалыс пен коллоидтық жүйедегі диффузияның теориясын жасады, Перрен, Сведберг, Ильин айтылған теорияны эксперимент арқылы растап берді.

XIX – ғасырдың аяғы мен XX – ғасырдың басында химиктерді ойландырған мәселелердің бірі – ерітінділердің табиғаты еді. Әрине мұнда коллоидтық ерітінділер туралы да сөз болып отыр. Ол кезде коллоидтық ерітінділердің табиғаты туралы, оның кәдімгі ерітінділерден принциптік айырмашылығы бола ма деген мәселелер маңында ұзақ дискуссиялар (айтыстар) болды. Бұған жауап ретінде негізгі екі бағыт пайда болды. Бірі – *суспензиялық (жүзгіндік)* оны Барус, Шнайдер т.б. қолдаса, екіншісі – *ерітінділік теория* (Линдер, Пиксон және т.б.). Екінші бағытты қолдаған Зигмонди өзінің көзқарасын өзі кейінірек теріске шығарды.

1903 ж Ф. Зигмонди, Г. Зидентопфпен бірігіп *ультрамикроскоп* деген құрал жасады, ол коллоидтық химияның жылдам дамуына әсерін тигізді.

Коллоидтық химияның дамуында үлкен көп роль атқаратын физика мен физикалық химияның XIX – ғасырдың аяғы мен XX –

басында орындалған көптеген фундаменталдық (іргелі) зерттеулерді айта кеткен жөн. Олар: П. Лапластың (1805 ж.) капиллярлық теориясы (В. Гиббстің 1887 ж. фазалар ережесі, беттік құбылыстың теориясы), Ж. Рэлейдің 1871 ж., Шульце (1882 ж) мен Гардидің 1900 ж. коллоидтардың коагуляциясы, И. Лэнгмюрдің (1917 ж. адсорбция теориясы мен мономолекулалық беттік қабаттың құрылысы), А.В. Думанскийдің (1903 ж. коллоидтық ерітінділердің электрөткізгіштігі, 1918 ж. центрифуганы коллоидтық бөлшектердің шамасын, мөлшерін анықтау үшін қолдануы), М.С. Цветтің (1903 ж. хроматография ашуы, Л.Г. Гурвичтің (1912-1917 ж. беттік құбылыстарды тексеруі), Антонов (1907 ж. ерітінділердің беттік керілуі) пен Шишковскийдің (1908 ж.) және т.б. ғалымдардың еңбектері. Бұл зерттеулермен коллоидтық химияның толық курсын оқу арқылы таныса жатамыз. Бұрын Одақ көлемінде коллоидтық химия Ұлы Қазан революциясынан кейін одан әрі кең өріс алып дами бастады. Бір қатар ғылыми-зерттеу институттардың ашылуы кеңес ғалымдарының творчестволық еңбектерінің жемісті болуына мүмкіншілік берді.

Н.П. Песков (1917 ж.) коллоидтық жүйенің *агрегативтік* және *седиментациялық тұрақтылығы* жөніндегі ілімнің негізін салды.

Коллоидтық жүйелердің тұрақтылығы мен коагуляциясын зерттеуде Фрейндлих, Кройт, Рабинович, Дерягин т.б. ғалымдардың еңбектерінің үлкен маңызы бар. Ребиндер және оның шәкерттерінің адсорбциялық қабаттың коллоидтық жүйелердің қасиетіне әсерін және олардың құрылымдық-механикалық қасиеттерін зерттеулері коллоидтық химияның дамуында үлкен орын алды. Осы зерттеулердің нәтижесінде коллоидтық жүйелердің қасиеттерін меңгеретін әдістер ашылды. Олар Кеңес Одағының өнеркәсібінің көптеген салаларында қолданыла бастады.

Қызықты бір жәйт-коллоидтық химияның дамуында коллоидтық емес жүйелерді зерттеу де үлкен орын алды.

Жоғарғы молекулалық қосылыстарды басқаша, айтқанда полимерлер деп аталатын класты біз білеміз. Оларға белок, каучук, целлюлоза т.б. жасанды заттар жатады. Осы заттардың ерітінділерін зерттеудің арқасында олардың шын ерітінді екені дәлелденді. Сонысына қарамастан олар коллоидтық жүйелердің қасиеттеріндей қасиет көрсетіні байқалды.

Сондықтан жоғарғы молекулалық қосылыстардың ерітінділері гомогендік жүйе бола тұра коллоидтық химия курсына қарастырылады. Осыған байланысты коллоидтық химияға мынандай анықтама беруге болады.

Беттік құбылыстарға сүйене отырып жоғары дисперстік гетерогендік жүйелер мен жоғарғы молекулалық қосылыстардың және олардың ерітінділердің физикалық-химиялық қасиеттерін зерттейтін химиялық пәнді *колоидтық химия* дейміз.

Коллоидтық жүйелер мен жоғарғы молекулалы ерітінділердің қасиеттерін зерттеуде Н.П. Песков, И.И. Жуков, А.В. Думанский, В.А. Каргин, Б.В. Дерягин, Б.А. Догадкин, С.С. Воюцкий, А.И. Рабинович т.б. ғалымдардың еңбектерінің маңызы зор. Коллоидтық химияның жалпы курсын оқу арқылы, келесі тарауларда жоғарғы да айтылған зерттеулермен толығырақ танысамыз.

Қазақстанда коллоидтық химияның дамуы 1972 ж. Қазақ мемлекеттік университетінде коллоидтық химия кафедрасының ашылуымен басталды деуге болады. Кафедраны ұйымдастырып, 37 жыл уақыт бойы оны басқарған ҚР ЖМ ҒА академигі, профессор Қ.Б. Мұсабеков өзінің шәкірттері – химия ғылымдарының докторлары, профессорлар Ж.Ә. Әбілов, С.Б. Айдарова, Қ.И. Омарова және С.М. Тәжібаевалармен бірге жасаған коллоидтық химияның Қазақстандық мектебі жемісті еңбектерімен жаңа ғылыми бағыт – *суда еритін полимерлер мен беттік-активтік заттардың ассоциаттарының коллоидтық химиясы* қалыптасты.

Коллоидтық химия пәні бойынша ЖОО-ын қазақша оқу құралдарымен қамтамасыз ету саласында профессор Ә.Қ. Қоқанбаевтың да еңбегі ерекше. Ол 1976 жылы алғаш рет қазақ тілінде коллоидтық химиядан дәріс оқып, одан кейін оның қазақша терминдерін жасап, көптеген терминологиялық, түсіндірме сөздіктер мен оқу құралдарын жазды.

Қазіргі кезде кафедра даярлаған жоғары білікті мамандар республикамыздың ЖОО-ның ғылыми жұмыстары мен оқу үдерістерінде үлкен үлес қосуда.

## IX-тарау

# КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕР ЖӘНЕ ЛИОФОБТЫҚ КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ТАЗАРТУ ӘДІСТЕРІ

### 1 Коллоидтық жүйелердің жалпы сипаттамасы

Коллоидтық химияның жеке ғылым ретінде пайда болуы ағылшын ғалымы Т. Грэммен басталады деп есептелінеді. Ол 1861 ж. коллоидтық ерітінділерді даярлау және тазартудың бірқатар әдістерін жасады. Т. Грэм барлық заттарды диффузиялық қабілеттігіне байланысты екі топқа бөлді.

1) *кристаллоидтар* – салыстырмалы түрде жылдам диффузияланатын және шын (шынайы) ерітінділер түзетін заттар. Ол ерітінділердің белгілі бір жағдайларда зат кристалл күйінде бөлінуі мүмкін.

2) *коллоидтар* – диффузия жылдамдығы да, осмостық қысымдары да аз заттар, олар коллоидтық ерітінділер, тоңазытпалар, желім тәрізді аморфты тұнбалар түзеді.

Т. Грэм коллоидтар мен кристалдарды бір-бірімен ұқсастығы жоқ заттардың ерекше кластары деген қате пікірде болды. 1869 ж. Орыс ғалымдары Н.Б. Борщев және П.П. Веймарн теориялық және эксперименталдық зерттеулер нәтижесінде кез-келген затты сәйкесті жағдайлар жасап коллоидтық күйге айналдыруға болады деген дұрыс қорытынды жасады.

Егер коллоидтық бөлшектер сұйық ортада болса, онда ондай жүйелерді *коллоидтық ерітінділер* немесе *золидер* деп атайды.

XIX ғасыр бойы және XX ғасырдың бас кезінде бірқатар іргелі зерттеулер коллоидтық химияның дамуына үлкен роль атқарды. Осы зерттеулердің негізінде коллоидтық ерітінділерде бөлшектер ұсақтанудың (майдаланудың) немесе диспергленудің жоғары дәрежесінде, бірақ молекуладан әлдеқайда үлкен күйде болатыны анықталды.

Сонымен, коллоидтық жүйелер дисперстік жүйелерге, яғни бір зат өлшемі әр түрлі бөлшектер күйінде басқа затта таралған жүйеге жатады екен. Бөлшектердің майдалану дәрежесі *дисперстілік дәрежесі* деп аталады. Майдаланған немесе дисперленген затты қоршаған орта *дисперсиялық орта*, ал әр түрлі өлшемдегі бөлшектер күйінде дисперленген зат – *дисперстік фаза* деп аталады.

Дисперстік жүйелер әр түрлі болып келеді, барлық биологиялық әлемнің негізін құрайтын да – сол дисперстік жүйелер. Техникада да, өндірісте де дисперстік жүйелер кең таралған. Дисперстік жүйелердің жеке компоненттерінің химиялық құрылымының, бөлшектер өлшемінің және дисперсиялық ортаның әртүрлігі азық – түліктердің көп түрлерін алуды және пайдалануды қамтамасыз етуі.

Дисперстік жүйелер ең алдымен дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемі немесе дисперстілік бойынша классификацияланады (9.1-кесте). Одан басқа оларды дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның табиғаты мен агрегаттық күйлеріне байланысты да жіктейді.

### 9.1 – кесте. Дисперстік жүйелер

| Жүйелер                  | Бөлшектердің диаметрі, м |
|--------------------------|--------------------------|
| Дөрекідисперстік жүйелер | $10^{-7}$ - $10^{-5}$    |
| Коллоидтық жүйелер       | $10^{-9}$ - $10^{-7}$    |
| Шын ерітінділер          | $<10^{-9}$               |

*Дөрекідисперстік жүйелер.* Егер дисперстік фаза қатты бөлшектерден тұрса, ондай жүйелерді *жүзгіндер* немесе *суспензиялар* деп атайды. Мысалы, лай су. Егер дисперстік фаза сұйықтықтың тамшылары болса, ондай жүйелерді *майғындар* немесе *эмульсиялар* деп атайды, мысалы майдың судағы тамшылары. Осындай жүйелер тұрақсыз болады.

*Коллоидтық жүйелер.* Коллоидтық жүйелердің бөлшектері дисперсиялық ортаны құрайтын молекулалардан (иондардан) әлдеқайда үлкен болады. Сондықтан бөлшектер мен ортаның арасында бөлу беті болады. Егер суспензиялардағы бөлшектерді микроскоп арқылы байқауға болатын болса, коллоидтық бөлшектерді микроскоппен де байқауға болмайды.

Коллоидтық жүйелер салыстырмалы түрде тұрақты, алайда уақытқа байланысты олар бұзылады. Коллоидтық жүйелерді алу кезінде оған сырттан энергия жұмсалады.

*Шын ерітінділер.* Оларды басқаша *молекулалық дисперстік* немесе *иондық дисперстік жүйелер* деп атайды. Олар тұрақты, бұзылмайды және өздігінен алынады.

Коллоидтық жүйелерді зерттеу, әсіресе олардың тұрақтылығын ерітіндідегі электролит концентрациясына байланысты зерделеу

коллоидтық жүйелерді тек дисперстілік ғана сипаттамайды, олардың басқа да қасиеттері болатынын көрсетті.

Н.П. Песков 1917 ж. коллоидтық жүйелердің қасиеттері тек бөлшектердің өлшемдеріне ғана емес, еркін энергия көп болатын бөліну бетінің болуына да байланысты болатынын анықтады. Бөлшектердің өлшеміне тәуелді болатын *кинетикалық тұрақтылықтан* басқа бөлшектердің өзара қосылуына байланысты болатын *тұрақтылықтың (агрегаттық тұрақтылық)* болатыны туралы қорытынды жасалды.

Коллоидтық жүйелер агрегативтік тұрақсыз болады. Ол дисперстік фаза бөлшектеріне молекулалар немесе иондар адсорбциялану жолымен жойылады. Сонымен, агрегативтік тұрақты коллоидтық жүйе үш компоненттен тұрады екен: *дисперстелген бөлшектер, орта және стабилизатор (тұрақтандырғыш)*.

Дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның әрекеттесу процесін және сипатын терең зерделеу коллоидтық жүйелерді *лиофобтық коллоидтық жүйелер* және *лиофильдік коллоидтық жүйелер* деп екі топқа бөлді. Біріншісіне жоғарыда қарастырылған дисперстілік жүйелер жатса, екіншісіне үлкен молекулалық қосылыстардың (ҮМҚ) ерітінділері жатады.

Лиофобтық коллоидтық жүйелерде дисперстік фаза бөлшектері дисперсиялық ортамен әрекеттеспейді немесе әлсіз әрекеттеседі. Оларды энергия жұмсап алады, олар тек стабилизаторлар (тұрақтандырғыштар) қатысында ғана тұрақты болады.

Лиофильдік коллоидтық жүйелерде дисперстік фаза мен дисперсиялық орта күшті әрекеттесетіндіктен олар өздігінен түзіледі.

В.А. Каргин және оның мектебі ҮМҚ ерітінділері термодинамикалық қайтымды молекулалық гомогенді (бір фазалық), екі компоненттік ерітіндіде стабилизаторсыз-ақ агрегаттық тұрақтылығын сақтау қабілеті бар жүйелер екенін көрсетті.

Лиофобтық және лиофильдік коллоидтық жүйелер дисперстік фазаны құрайтын бөлшектердің құрылымымен де бір-бірінен өзгеше болады. Лиофобтық жүйелерде құрылымдық бірлік – мицелла болады. Ол – адсорбцияланатын молекулалар мен иондары

айнымалы сан болатын көп комплексті агрегат. Лиофильдік жүйелер – ҮМҚ ерітінділері шын ерітінді болып табылады.

## **2 Лиофобтық коллоидтық жүйелердің алу әдістері**

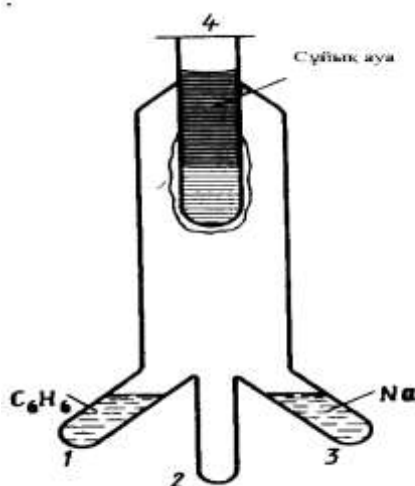
Коллоидтық жүйелер дисперстілігі бойынша шын ерітінділер мен дөрекідисперстік жүйелердің арасында болады. Сондықтан, оларды иә шын ерітінділердің молекулаларын және иондарын ассоциациялау (конденсациялау) жолымен, иә дөрекідисперстік жүйелердің бөлшектерін майдалау (дисперглеу) жолымен алады. Ендеше коллоидтық ерітінділерді екі түрлі әдістер тобымен: *конденсациялық әдістер* және *диспергациялық әдістер* арқылы алуға болады.

Коллоидтық жүйелерде қандай әдістермен алуына байланыссыз әдетте оларда бірқатар қоспалар (бастапқы заттар немесе жанама өнімдер) болады. Ол қоспалар коллоидтық жүйелердің қасиеттерін өзгертеді. Сондықтан олардан тазарту керек.

### **2.1 Конденсациялық әдістер**

*Физикалық конденсация әдістері.* Зольдерді (коллоидтық жүйелерді) алудың конденсациялық әдістерінің бірін С.З. Рогинский және А.И. Шальников ұсынды. Бұл сұйық ауамен салқындатылған ыдыстың бетінде вакуумде бұлардың конденсациясына негізделген (9.1-сурет). Ол үшін құралдың шығындыларына (1 және 3) 673К температурада бірденнен диспергленетін зат (мысалы, Na) және дисперсиялық орта (мысалы, бензол) буландырылады. Ол заттардың булары 193 К-ге дейін суытылатын ыдыстың 4 бетінде конденсацияланады; бұл кезде бетте тұздыққа айналған сұйытылған қатты бензол құрамында қатты натрий да болады. Құралдан сұйық ауасы бар ыдысты 4 алғаннан соң температура біртіндеп көтеріледі, еріген натрийдың бензолдағы ерітіндісі 2-шығындыны толтырады. Бұл әдіс сілтілік металдардың органикалық еріткіштердегі (бензол, толуол, гексан және т.б.) зольдерін алуға қолданылады.

Бір еріткішті екінші бір еріткішпен ауыстырғанда молекулалық – дисперстік күйдегі еріген зат коллоидтық күйге келуі мүмкін. Ол үшін өзара ерімейтін екі еріткіш болуы керек, оның біреуі затты ерітетін, ал екіншісі ерітпейтін болуы тиіс.



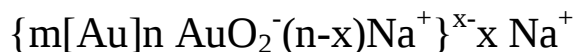
9.1-сурет. С.З. Рогинский мен А.И. Шальников әдісінің сұлбасы  
1,3-бензол мен Na үшін арналған шығындылар; 2-коллоидтық ерітінді жинауға арналған шығынды; 4-сұйық ауасы бар ыдыс

*Химиялық конденсация әдістері.* Бұл топқа ерітінді нәтижесінде ерімейтін немесе қиын еритін заттар беретін химиялық реакцияларды жүргізу жатады. Мысалы, оған тотығу, тотықсыздану, ыдырау, гидролиз, алмасу және т.б. реакциялар жатады.

1) Алтынның қызыл золы алтын тұзын формальдегидпен метал-алтынға дейін *тотықсыздандырып* алынады:

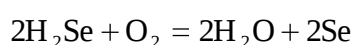
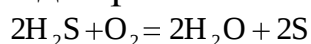


Түзілген бөлшектерге (алтын түйіршіктеріне)  $\text{AuO}_2^-$  иондары адсорбцияланады. Бөлшектің құрылысын сұлба түрінде былайша көрсетуге болады:

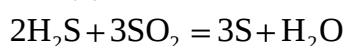


Осы сияқты өте сұйытылған күміс нитратының ерітіндісінен сары-қоңыр түсті күміс золын алуға болады.

2) Басқа элементтердің зольдерін алу үшін *тотығу реакцияларын* қолданады. Мысалы, күкірт, селен зольдерін күкіртті сутек, селенді сутек ерітінділеріне оттеппен әсер етіп алады:

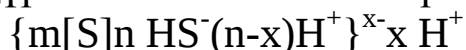


Күкірт золын күкіртті сутекке күкірт (IV) оксидін әрекеттестіріп те алуға болады:

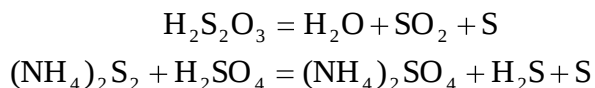


Мысал ретінде шайырдың гидрозолияның түзілуін қарастыруға болады. Шайыр спирте (немесе басқа органикалық еріткіштерде) жақсы ериді, ал суда іс жүзінде ерімейді. Шайырдың спиртегі ерітіндісін суға қосқанда шайырдың ерігіштігі күрт төмендеп оның молекулалары коллоидтық бөлшекке бірігіп, коллоидтық ерітінді түзеді. Дәл осы сияқты күкірт немесе мастиканың спиртегі шын ерітінділерінен, оларды суға қосып, олардың гидрозолийдерін алуға болады.

Күкірт зольінің құрылысын былайша көрсетуге болады:

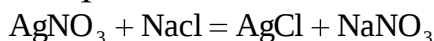


3) *Ыдырау реакцияларына* мысал ретінде күкірт зольін тиосульфаттар және полисульфиттерді ыдыратып алуды айтуға болады:

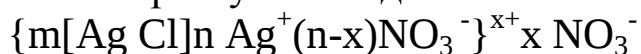


Ас тұзына радиоактивті сәулемен әсер еткенде металдық натрий түзіледі, ол кристалдық ортада таралып кристалды көгілдір түске бояйды.

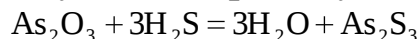
4) Зольдерді екі еритін зарттардың *алмасу реакциясының* нәтижесінде де алуға болады. Ол үшін реакция өнімі ерімейтін зат болуы керек. Белгілі бір жағдайларда олар коллоидтық ерітінді береді. Мысалы, күміс хлоридінің зольін былайша алуға болады:



Бұл кезде ерітінділер өте сұйылтылған болуы керек және екі реагенттің бірі артық мөлшерде алынуы тиіс. Мысалы, күміс нитраты артық мөлшерде алынса коллоидтық бөлшектердің мицелласын былайша көрсетуге болады:



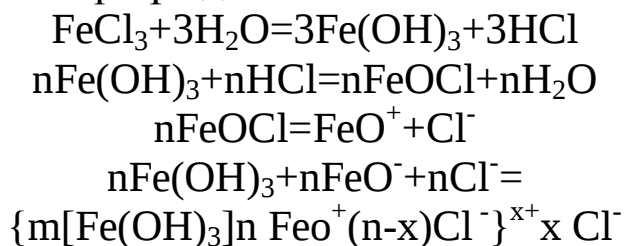
Күшән сульфидінің зольін күшән (III) оксидінің сұйылтылған сулы ерітіндісіне күкірт сутек жіберіп алуға болады:



Коллоидтық бөлшектердің мицелласының құрылымы мынадай болады:



5) Көптеген еритін заттардың *гидролиз процесі* нәтижесінде ерімейтін заттар түзіледі. Олар коллоидтық ерітінділерге айналады. Мысалы, темір (III) хлориді ерімейтін темір (III) гидроксидін түзеді. Олардың көпшілік молекулалары белгілі бір жағдайда коллоидтық бөлшектер түзеді:



Гидролиздің тепе-теңдігіне концентрация мен температура әсер етеді. Сұйылту және температура артқан сайын гидролиздену дәрежесі артады, солай темір (III) гидроксидінің зольін алады.

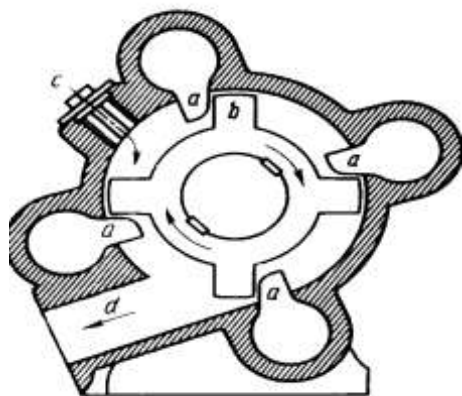
Темір (III) хлоридін ыстық суға құйса гидролиз нәтижесінде қызыл қоңыр темір (III) гидроксидінің гидрозолю алынады. Гидролиз реакциялары арқылы суда ерімейтін кремний, вольфрам, титан қышқылдары және т.б. қышқылдардың зольдарын алуға болады.

## 2.2 Диспергациялық әдістер

Бұл әдістердің негізіне қатты денелерді коллоидтық бөлшектердің өлшеміне дейін майдалау (дисперглеу) жатады. Солай коллоидтық ерітінділер алады. Дисперглеуді механикалық бөлшектеу, электрлік майдалау, ультрадыбыс әдісімен ұсақтау сияқты әдістермен жүзеге асырады.

### 1. Механикалық бөлшектеу арқылы коллоидтық ерітінділер алу

Коллоидтық ерітінділерді осы әдіспен алу үшін қатты денелерді арнайы – коллоидтық диірмендер – деп аталатын машиналарда бөлшектейді (майдалайды).



9.2-сурет. Коллоидтық диірменнің сұлбасы

Бірінші коллоидтық диірменді орыс инженері К.Плаусон (1920 ж) жасады. (9.2-сурет). Ол жан-жағы жабылған, өте жылдам айналатын, соққылау әсері бар механизм болып табылады. Валға (өзекше) бекітілген қалақшалар *a* және қозғалмайтын шығарылымдар *b* бір-біріне өте жақын және әртүрлі жағдайларда орналас-тырылған. Диспергленетін заттың бөлшектері алдын ала

ұсақталған күйінде стабилизаторы бар сәйкесті сұйықтықпен араластырылған, жүзгіндер күйінде *c* тесігі арқылы машинаға салынады. Жылдам айналатын машиналар көмегімен жүзгін жылдам айналып, зат бөлшектері жоғары жылдамдықпен қозғалмайтын шығарылымдарға ұрынады да, ұсақ бөлшектерге айналады. Жоғары дисперсті даяр өнім *d* тесігі арқылы шығарылып алынады.

## **2. Электрлік тозандату арқылы коллоидтық ерітінділерді алу**

Бұл әдісте қандай да бір дисперсиялық орта арқылы, мысалы су арқылы электродтар арасында ток жіберіледі. Электродтар коллоидтық ерітінді алатын заттардан жасалған болады. Мысалы, платинаның коллоидтық ерітіндісін даярлау үшін су астында платина электродтары арасында электр доғасын жасайды. Бұл кезде бір электрод тозанданады. Электр тоғын өткізгенде алдымен молекулалық (атомдық) ұсақтану болады, содан соң молекулалар коллоидтық бөлшектерге конденсацияланып коллоидтық ерітінді түзеді.

Электрлік тозандану әдісі алтынның, күмістің, платинаның және т.б. мысалдардың коллоидтық ерітінділерін алуға қолданылады.

## **3. Коллоидтық ерітінділерді ультрадыбыс көмегімен алу.**

Ауаның үлкен жиілікте ( $10^5$ - $10^6$  Гц) тербелуі *ультрадыбыс толқындары* деп аталады. Оларды пьезоэлектрлік осцилляторларды қолдану арқылы алады. Бұл кезде дөрекідисперстік заттың жүзгіні ультрадыбыстың толқындардың әсерімен коллоидтық күйге дейін майдаланады. Ультрадыбыстың толқындар көмегімен шайырлардың, гипстің, графиттің, металдардың, бояғыш заттардың, крахмал және т.б. көптеген заттардың коллоидтық ерітінділерін алуға болады.

### **2.3 Пептизация әдісі**

Суда іс жүзінде ерімейтін көптеген тұнбалар оларға кейбір заттармен әсер еткенде коллоидтық ерітіндіге көшеді. Зольдерді алудың көп тараған осы әдісін ең алғаш биохимиктер ұсынған болатын.

Коллоидтық жүйелерді алудың басқа әдістерімен салыстырғанда пептизация әдісінде бөлшектердің дисперстілік дәрежесі өзгермейді. Тұнбаны коллоидтық ерітінділерге айналдыратын заттарды *пептизаторлар* деп атайды. Пептизаторлар, немесе олардың иондары коллоидтық бөлшектердің бетіне адсорбцияланып олардың зольге (коллоидтық ерітіндіге) көшуін болдырады.

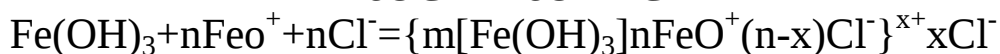
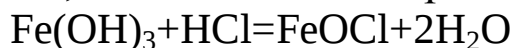
Пептизация әсер ету механизмі бойынша екі жолмен: *тікелей* және *жанама*лық пептизация жүзеге асады. Егер бөлшектердің

бетіне оларды бөлмей тұрып қоспадан пептизатор тікелей адсорбцияланса оны *тікелей пептизация* деп атайды. Жанамалық пептизация кезінде бөлшектер бетіне пептизатордың дисперстік фаза затымен әрекеттесу өнімі (дәлірек айтқанда жаңадан алынған пептизатор иондары) адсорбцияланады.

Тікелей пептизация мысалына темірдің (III) гидроксидінің тоңазытпалық тұнбасын темір (III) хлоридінің ерітіндісінің әсерімен диспергілеу жатады. Бұл кезде темір иондары бөлшектердің бетіне адсорбцияланып, оларға оң заряд береді. Бірдей оң зарядталған бөлшектер өзара тебіліп тұнбадан ерітіндіге көшеді. Пептизацияны сұлбалық түрде былайша көрсетуге болады:



Жанамалық пептизация мысалына сол темір (III) гидроксиді зольін алу жатады. Бұл кезде темір (III) гидроксиді молекулаларының біраз бөлігі тұз қышқылымен әрекеттесіп, темірхлороксидін  $\text{FeOCl}$  түзеді. Жаңадан түзілген қосылыстың  $\text{FeO}^+$  иондары темір (III) гидроксиді тұнбасының бөлшектерінің бетіне адсорбцияланып, оны коллоидтық күйге көшіреді:



### 3 Коллоидтық ерітінділерді тазарту әдістері

Коллоидтық жүйелердің кейбір молекулалық-кинетикалық қасиеттерін (келесі тарауды қара) коллоидтық ерітінділерді тазарту үшін пайдаланады.

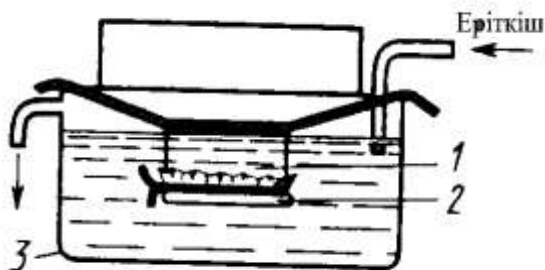
Коллоидтық ерітінділердің ішінде қоспа түрінде электролиттер және молекулалық еріген заттар болатынын жоғарыда айтқан болатынбыз. Олардың болуы коллоидтық ерітінділерді зерттеу нәтижелерін өзгертеді, сондықтан олардан коллоидтық ерітінділерді тазарту керек.

Коллоидтық ерітінділерді тазартудың көп тараған әдістері: *диализ, электрдиализ және ультрасүзу*.

*Диализ.* Бұл әдісте коллоидтық ерітінділерді тазарту (бөлу) жартылай өткізгіш жарғақтың иондар мен кіші өлшемді молекулаларды өз бойынан өткізіп, коллоидтық бөлшектерді ұстап қалу қасиетіне негізделген.

Осы әдіспен коллоидтық ерітіндіні тазартатын құралды *диализатор* деп атайды. Қарапайым диализатор төменгі жағы

жартылай өткізгіш жарғақпен жабылған ыдыс 1 болады (9.3-сурет). Ол ыдысқа коллоидтық ерітіндіні құяды, содан соң оны сумен толтырылған басқа бір үлкен ыдысқа 3 салады. Әдетте қарапайым диализаторда сыртқы ыдыстағы су оқтын-тектін ауыстырылып тұрады, ал ағындық диализаторда су үздіксіз ағып тұрады. Суретте ағындық диализатордың сұлбасы көрсетілген.



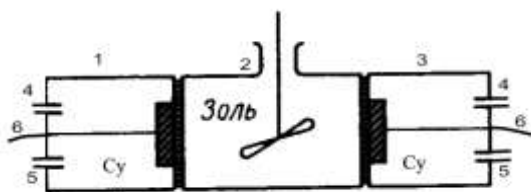
**9.3-сурет. Ағындық диализатордың сұлбасы**

Жарғақтан өте алатын иондар мен молекулалар өткізгішке өтеді, белгілі-бір уақыт өткен соң коллоидтық ерітіндіні қоспалардан тазартуға болады.

Қарапайым диализаторда коллоидтық ерітіндіні тазарту үшін көп уақыт (бірнеше апта немесе ай) қажет, сондықтан қазіргі диализаторда жарғақтың бетін көбейтеді, жарғақтың екі жағында жоғары концентрация градиентін жасайды (ағындық диализатор), немесе температураны арттырады. Осының бәрі диализ үдерісінің уақытын азайтады.

Тазарту дәрежесі коллоидтық бөлшектердің тұрақтылығымен шектеледі, диализ өте ұзақ болса, зольді тұрақтандыратын бөлшектерді (иондарды) кетіріп, коллоидтық жүйе бұзылуы мүмкін.

Коллоидтық ерітінділерді электролиттерден жылдам әрі толық тазарту үшін өндірісте басқа бір әдіс-*электрдиализ* қолданады. Электрдиализді жүргізетін құрал – *электрдиализатор* деп аталынады.



**9.4-сурет. Электрдиализатордың сұлбасы**

Электрдиализатор үш бөліктен тұрады (9.4-сурет).

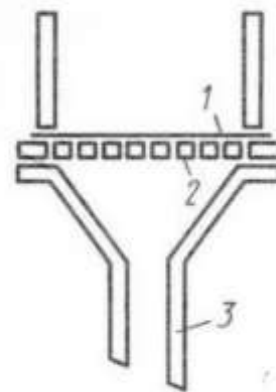
Электрдиализатордың ортаңғы бөлігі 2 коллоидтық ерітіндімен толтырылады; ал оған жанасатын екі бөлігінен жартылай өткізгіш жарғақ арқылы бөлінген. Ол

ерітіндінің (1 және 3) арнайы тетіктері болады: бірі суды беруге екіншісі суды шығаруға арналған және 6-жарғақтың ішкі жағына

жанасатын электродтарды енгізуге арналған. Электролизде әдетте тығыздығы аз тоқты пайдаланады, тығыздығы жоғары ток болса, ол зольді қыздырып, қасиеттерін өзгертеді. Әдетте зольде электролит өте көп болғандықтан, оған алдымен қарпайым диализ жүргізеді. Ол кезде золь электролиттің көп бөлігінен тазаланады. Содан соң оған электрдиализ қолданады. Электрдиализдің қарапайым диализден айырмашылығы тазартуды тек жылдам жүргізіп қоймай, оның үстіне толық жүргізуі, яғни электролиттен золь толығымен тазаланады. Әрине мұндай тазартуға диализбен қол жеткізуге болмайды.

*Ультрасүзу.* Бұл процесте дисперстік фазаны дисперсиялық ортадан коллоидтық ерітіндіні жартылай өткізгіш жарғақ арқылы сүзу жолымен бөледі. Ультрасүзу кезінде коллоидтық бөлшектер сүзгіде (жарғақта) қалады, ал электролиті бар орта еріткішке өтеді.

Ультрасүзуді жылдамдату үшін әдетте оны қысым астында жүргізеді. Қысым айырмашылығын иә сүзгі астында вакуум жасау арқылы (қысым астындағы ультрасүзу) жасайды. Вакуумдағы ультрасүзу үшін арнайы құйғышты пайдаланады (9.5-сурет), оны ыдысқа вакуумдық сораптама арқылы қосады. Түбінде кәдімгі сүзгі (кеуек табақша) және ультрасүзгісі (жарғақ) бар құйғышқа коллоидтық ерітіндіні құяды.



**9.5-сурет. Ультрасүзгісі бар құйғыштың сұлбасы**

Вакуум жасай отырып дисперстік фазаны бөліп алады. Ультрафильтрат сүзгілерден өтіп кетіп, дисперстік фаза құйғышта қалып қалады. Егер коллоидтық ерітіндіні фракциялау қажет болса, өзара кеуектілігі әртүрлі ультрасүзгілерді қолданады. Ультрасүзгінің өлшемін біле отырып, әртүрлі фракциядағы бөлшектердің өлшемін шамалап анықтауға болады.

Коллоидтық ерітінділерді тазарту үшін *электрультрасүзу* әдісі де қолданылады. Ол - электр өрісінде жүргізілетін ультрасүзу.

9.2-кестеде көп қолданылатын әртүрлі әдістердің тазартудың салыстырмалы жылдамдықтары салыстырылған:

## 9.2-кесте. Коллоидтық ерітінділер тазартудың салыстырмалы жылдамдықтары

| Әдіс             | Тазалынатын заттың салыстырмалы жылдамдығы |      |
|------------------|--------------------------------------------|------|
|                  | NaCl                                       | Қант |
| Диализ           | 1                                          | 0,3  |
| Электрдиализ     | 163                                        | 2    |
| Ультрасүзу       | 14                                         | 14   |
| Электрультрасүзу | 182                                        | 14   |

### Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар:

1. Коллоидтық химия нені зерттейді?
2. Заттың коллоидтық күйінің негізгі ерекшеліктері қандай?
3. Коллоидтық ерітінділердің нағыз (шын) ерітінділерден және суспензиялардан қандай айырмашылықтары бар?
4. Дисперстік жүйелер деп қандай жүйелерді айтады? Олардың ерекшеліктері қандай?
5. Дисперстік жүйелерді жіктеудің қанша түрін білесіз? Әрқайсысын түсіндіріп, мысал келтіріңіз.
6. Лиофобтық коллоидтық жүйелерді алудың қандай әдістері болады? Олардың бір-бірінен негізгі айырмашылықтары қандай?
7. Коллоидтық жүйелерді алудың конденсациялық әдістерінің түрлеріне жеке-жеке тоқталып, олардың әрқайсысына мысал келтіріңіз.
8. Коллоидтық жүйелерді алудың диспергациялық әдістерінің түрлеріне жеке-жеке тоқталып, олардың әрқайсысына мысал келтіріңіз. Стабилизатор дегеніміз не, оның атқаратын рөлі қандай?
9. Коллоидтық жүйелерді алудың пептизациялық әдісінің ерекшелігі неде? Тікелей және жанама пептизация дегеніміз не? Мысал келтіріңіз.
10. Коллоидтық жүйелерді тазартудың қандай әдістерін білесіз? Олардың қайсысы тиімдірек?
11. Диализдеу кезінде коллоидтық ерітіндінің тазаланғанын, диализдің аяқталғанын қалай білуге болады?
12. Диализатор, электрдиализатор, ультрасүзгіштердің жұмыс істеу принциптерін түсіндіріңіз.

### *IX – тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:*

Коллоидтық жүйелердің негізгі ерекшеліктерін; дисперстік жүйелерді, дисперстілікті, дисперстік фаза, дисперсиялық ортаны; дисперстік (коллоидтық) жүйелердің классификациясын; коллоидтық жүйелерді алу

әдістерін — конденсациялық әдістер, диспергациялық әдістер және пептизация әдісін; коллоидтық жүйелерді тазарту әдістерін — диализ, электрлік диализ, ультрасүзу әдістерін *білуге тистісіз*.

## **Х-тарау**

# **ЛИОФОБТЫҚ КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ЖАЛПЫ ҚАСИЕТТЕРІ**

### **1 Коллоидтық жүйелердің оптикалық қасиеттері және оларды зерттеудің оптикалық әдістері**

Жарық денеге түскенде әртүрлі құбылыстар: жарықтың шағылуы, сынуы, өтуі, жұтылуы және шашыраулары – байқалады. Дисперстік жүйелерде көбінде жұтылуы, шашырауы және шағылуы болатындықтан нәтижесінде жарықтың қарқындылығы төмендейді. Кей жағдайда бірнеше құбылыстар бірден жүруі мүмкін: мысалы, алтын, темір (III) гидроксиді, графиттің зольдері жарықты жұтады және өткен жарық шашырайды. Жарық жұтылғанда түскен жарықтың электрмагниттік энергиясының біраз бөлігі түрленіп, соңында жылуға айналады. Жарық шашырағанда немесе шағылғанда электрмагниттік сәуленің біраз бөлігі өздерінің бастапқы бағытын өзгертетіндіктен өткен жарықтың қарқындылығы әлсірейді. Коллоидтық жүйелерде жарықтың шашырауы (опалесценция) және жұтылуы болады. Осы құбылыстарды және соларға негізделген коллоидтық жүйелерді зерттеудің кейбір оптикалық әдістерін қарастырайық.

#### **1.1 Жарықтың дисперстік жүйелерде шашырауы**

Дисперстік жүйелердің оптикалық қасиеттері шын ертінділердікінен ерекше болады. Ол ерекшелік, біріншіден дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемімен, екіншіден түскен жарықтың толқын ұзындығымен анықталады. Егер бөлшектің өлшемі түскен жарықтың толқын ұзындығынан үлкен болса, жарық бөлшек бетінен шағылады, ал шағылу бұрышы жарық толқынының түсу бұрышына тең болады. Бұл дәрекі дисперстік жүйелерде болады. Мысалы, суспензиялар мен эмульсиялардың мөлдір болмай, лайланып тұруы осымен түсіндіріледі. Коллоидтық жүйелерде бөлшектер түскен жарық толқын ұзындығынан кіші болады, сондықтан жарық шашырамайды да, жүйе мөлдір болып көрінеді.

Мысалы коллоидтық жүйелердегі бөлшектердің ең үлкен өлшемі 100 нм, ал көрінетін жарықтың толқын ұзындықтары 400 нм-ден (күлгін) 700 нм-ге (қызыл) дейін болады, сондықтан

коллоидтық жүйелерде жарықтың тек шашырауы болады, шағылуы болмайды.

Егер қараңғыда линза арқылы жарық сәулесінің шоғырын коллоидтық ертіндіге бағыттап, бір-бүйірден қараса, онда ертіндіде жарық конусты байқауға болады. (10.1-сурет). Оның себебі – коллоидтық бөлшектермен шашырауы. Жарықтың коллоидтық бөлшектермен шашырауын алғаш М.В. Ломоносов айтқан болатын. Бұл құбылысты М.Фарадей (1857 ж.) және оның шәкірті Д. Тиндаль (1869 ж.) тұманның табиғатын зерттей отырып толығырақ қарастырды. Сол себептен коллоидтық ертіндідегі жарқылдаған конусты *Фарадей-Тиндаль конусы*, ал бұл құбылысты – *Фарадей-Тиндаль құбылысы (эффектісі)* деп атайды.

Осыған ұқсас құбылыстарды қараңғы болғанда жарық сәулесін түсіргенде (мысалы, кинотеатрда, немесе қараңғы үйде) немесе түңгі қараңғылығында прожектор сәуленің шоғыры түскенде байқауға болады. Сол кезде біз шаң-тозаңның жарқылдаған жеке бөлшектерін байқай аламыз. Сонымен жарықтың өте ұсақ бөлшектермен шашырауы – Фарадей-Тиндаль эффектісінің негізі болып табылады.

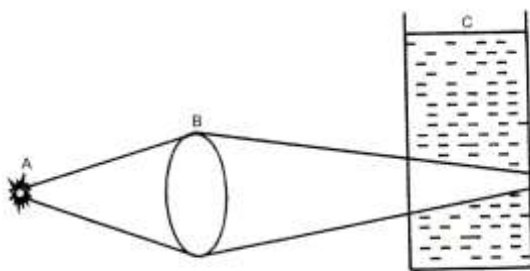
Шашыраған жарықтың қарқындылығы бөлшектің өлшемі мен толқын ұзындығына ғана емес, одан да басқа факторларға тәуелді болады. Оны ағылшын физигі Д. Рэлей былай көрсеткен болатын.

$$J_{ш} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} J_0 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{cV}{\rho} \quad (1)$$

мұндағы:  $J_{ш}$  және  $J_0$  – шашыраған және түскен жарықтың қарқындылықтары;  $c$ - дисперстік фазаның салмақтық концентрациясы;  $\rho$ - дисперстік фазаның тығыздығы;  $n_1$  және  $n_2$  - дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның сыну көрсеткіштері;  $V$  - бөлшектің көлемі;  $\lambda$ -түскен жарықтың толқын ұзындығы.

Рэлей теңдеуі дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемі толқын ұзындығының оннан бір бөлігінен аспайтын  $r=0.1\lambda$ , яғни  $r<40\div70$  нм болатын монодисперстік коллоидтық жүйелер үшін дұрыс.

Рэлей теңдеуінен шашыраған жарықтың қарқындылығы басқа жағдайлар бірдей болғанда бөлшектің көлемінің квадратына ( $V^2$ ) тура пропорционал екенін көруге болады. Сондықтан шын ертінділерде еріген заттың бөлшектерінің көлемі өте аз және еріткіш бөлшектерінікімен шамалас болғандықтан, оларды іс жүзінде жарық шашырауы байқалмайды.



**10.1 - сурет. Фарадей-Тиндаль  
эффектісі А-жарық көзі; В-линза; С-  
коллоидтық ерітінді**

Тендеуден шашыраған жарық қарқындылығы түскен жарықтың толқын ұзындығының төрт дәрежесіне кері пропорционал, ендеше толқын ұзындықтары үлкен жарық (мысалы, қызыл, қызғылт немесе сары) толқын ұзындығы

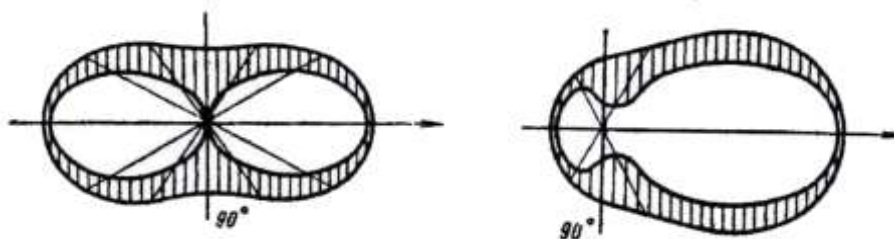
кіші жарықтан (күлгін немесе көгілдір) әлсізірек шашырайды. Осыған байланысты жарық шашырағанда шашыраған жарық көгілдірленіп көрінеді. Мысалы, зольдерде ақ жарық шашырағанда Фарадей-Тиндаль көгілдір болып көрінеді: күкірттің золы және т.б. кейбір зольдер шашыраған жарықтың әсерінен көгілдір болып байқалады, сұйылтылған сүтте көгілдір болып көрінеді. Аспанның көгілдір беті, мұхиттың суының көк болып көрінуі де осы жарық шашырауымен түсіндіріледі. Ертінділерде өткен жарық пен шашыраған жарықтың түстерінің өзгеше болуын *опалесценция* деп атайды. (Опал – түсі көгілдір-сарғыш минералдың аты болғандықтан).

Егер коллоидтық ерітінді түсті болса, оның түсі қарқынды болады. Мысалы, күшән сульфиді золы қызғылт сары, немесе темір (III) оксиді золінің түсі қою-қоңыр болады. Коллоидтық ертінділердің түстері дисперстік фазаның дисперстілігінің дәрежесіне де (бөлшектің өлшеміне де) тәуелді болады. Мысалы, алтын золінің дәрежі дисперстік ерітіндісі көк, одан дисперстілігі жоғары болса күлгін, ал өте жоғары дисперстілікті болса – ашық қызыл болады.

Жарық шашырауының толығырақ теориясы мен оған лайықты есептеулерді дисперстілігі әртүрлі барлық дисперстік жүйелер үшін Г. Ми жасады. Ол үлкен бөлшектер үшін ( $r > 0.1\lambda$ ) электрлікпен қатар магниттік те өрістер пайда болатынын және жарық шашырауының  $r/\lambda$  қатынасына өте сезімтал болатынын ескерді. Жарық шашырауының максимумы бөлшек өлшемдері  $1/4 \lambda$  мен  $1/3 \lambda$  аралығында болғанда байқалатынын көрсетті. Ми теориясы Рэлей формуласы жарамсыз электр тогын өткізетін бөлшектері бар жүйелерді де түсіндіреді. Ми теориясына сәйкес жарық

шашырауының қарқындылығы жарық толқынының ұзындығына байланысты максимум арқылы өседі.

Шашыраған жарық әрқашанда ішінара поляризацияланған болады, тіпті түскен жарық поляризацияланбаған болса да. Бұл кезде өлшемдері аз бөлшектерде  $90^\circ$  бұрышпен шашыраған жарық толығымен поляризацияланған, ол түскен жарық бағытымен бағытталған жарық (шашырау бұрышы  $180^\circ$  және  $0^\circ$ ) толығымен поляризацияланбаған болады. 10.2 б – суретте түскен жарықтың бағытына байланысты әртүрлі бұрышпен шашыраған жарықтың қарқындылығының таралуы көрсетілген. Штрихталмаған аймақ поляризацияланбаған, ал штрихталған аймақ поляризацияланған жарыққа сәйкес келеді.



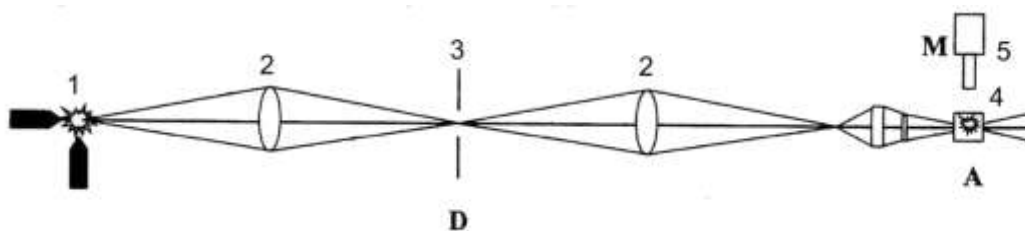
**10.2-сурет. Кіші (а) және үлкен (б) бөлшектермен шашыраған және поляризацияланған жарықты сипаттайтын Ми диаграммасы**

Жарық шашырауына негізделген: ультрамикроскоптық және нефелометрлік және коллоидтық жүйелерді зерттеуге қолданылатын басқа да әдістерді қарастырайық.

## **1.2 Ультрамикроскоптық әдіс**

Кәдімгі оптикалық микроскоп арқылы коллоидтық бөлшектерді көруге болмайды. Микроскоптың көру қабілеттілігі  $S$  біздің көзіміз қабылдайтын екі жарқылдамайтын нүктенің ең аз қашықтығымен анықталады. Ол мынаған тең:  $S=0.51 \lambda/A$ ; мұндағы:  $\lambda$  жарық толқынының ұзындығы, ал  $A$  объективтік сандық опертурасы, оны мына формуламен есептейді:  $A = n \sin \frac{\alpha}{2}$ , мұндағы:  $n$  – нысан мен объектив арасындағы ортаның сыну көрсеткіші;  $\alpha$  - объективке енетін ең шеткі сәулелерді арттыру үшін нысан мен объектив арасындағы кеңістікті сыну көрсеткіші жоғары ( $n$ ) имерсиялық сұйықтықпен толтырады. Соның өзінде де оптикалық микроскоптың көру қабілеттілігі коллоидтық бөлшектерді байқауға ( $r < 100$  нм) жетпейді.

Жеке бөлшектерді байқау мүмкіндігі нысан мен фонның контрастылығына тәуелді болады. Мысалы, күндізгі жарықта біз қарапайым көзбен жағылған шақпақты (сіріңкені) 500 м қашықтықтан көре алмаймыз. Алайда түнде қараңғы фонда жағылған сіріңке жарқылдаған нүкте сияқты көрінеді. Ультрамикроскоп деп аталған құралды қолдану да осыған негізделген, оның көмегімен өлшемдері 10-300 нм бөлшектерді жарқылдаған нүктелер ретінде көреміз. Ультрамикроскоп ол да кәдімгі оптикалық микроскоп, тек көру қабілеттілігі жоғары. Оның себебі коллоидтық жүйені немесе басқа дисперттік жүйені қараңғы фонда бір-бүйірден жарық түсіріп қарастырады. Жүйеден өткен жарық көзге тікелей түспейді. Тек коллоидтық жүйенің кейбір бөлшектері қараңғы фонда жарықтың шашырауынан жарқылдаған нүктелер ретінде «көрінеді». Ультрамикроскоптың сұлбасы 10.3-суретте көрсетілген.



**10.3 - сурет. Ультрамикроскоптың сұлбасы.**  
**1-жарық көзі; 2-линзалар; 3-диаграмма; 4-коллоидтың ертіндісі бар ыдыс; 5-объектив**

Қуатты жарық көзінен жарық шоғыры линзалардың жүйесінен өтіп коллоидтық ертіндіге түседі. Оны бір бүйірден микроскоп арқылы қарап, жарқылдаған бөлшектерді айыру үшін олардың концентрациясын аз етіп алу керек (сұйылтылған ертінді), өйтпесе әр бөлшектен шашыраған жарық бірігіп, тұтас жарық жолақшасын береді.

Ультрамикроскопты пайдалану арқылы коллоидтық жүйелерді зерттеу әдісін *ультрамикроскоптық әдіс (ультрамикроскопия)* деп атайды. Бұл әдіс бөлшектерді жарқылдаған нүктелер ретінде байқауға, олардың қозғалысын бақылауға, олардың қозғалу жылдамдығын анықтауға, байқалған көлемдегі коллоидтық бөлшектердің концентрациясын анықтауға, бөлшектердің коагуляциясын, олардың жарқылдаған нүктелерінің бірігуі ретінде бақылауға мүмкіндік береді. Ультрамикроскоп арқылы бақылау

коллоидтық бөлшектердің өлшемі мен пішінін анықтауға мүмкіндік бермейді, оларды жанама жолмен анықтауға болады.

Дисперстік фазаның (коллоидты – еріген зат) 1 л көлемдегі массасын біле отырып, зерттеп отырған көлемдегі бөлшектің массасын есептеуге болады

$$m = nVd \quad (2)$$

мұндағы:  $m$  - барлық бөлшектердің массасы;  $n$  - бөлшектердің саны;  $V$  - бір бөлшектің көлемі;  $d$  - дисперстік фазаның тығыздығы.

Ендеше бөлшектің көлемі: 
$$V = \frac{m}{nd}$$

Егер бөлшек шар тәрізді болса, оның көлемі арқылы радиусын анықтауға болады.

$$V = 4/3 \cdot \pi r^3 \text{ немесе } \frac{m}{nd} = 4/3 \cdot \pi r^3$$

Одан: 
$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m}{\pi nd}} \quad (3)$$

Егер бөлшек куб тәрізді болса, онда  $V = l^3$  мұндағы:  $l$  - кубтың қабырғасы:

Одан: 
$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{nd}} \quad (3 \text{ а})$$

Ультрамикроскоп арқылы коллоидтық бөлшектердің пішінін де жанама жолмен білуге болады. Егер бөлшектер пішіні сфера немесе куб тәрізді болса (*изодиаметрлік бөлшектер*), онда жарық ағынын бағытына тәуелсіз шашыраған жарық қарқындылығы тұрақты болады. Егер бөлшектер *анизодиаметрлік* болса (мысалы, таяқша, табакша және т.б. тәрізді), онда басқаша көрініс байқалады. Егер түскен жарықтың бағыты анизометрлік бөлшектердің өзектерінің (осьтерінің) параллельді болса, онда шашыраған жарық қарқындылығы аз, ал егер олардың өзектеріне перпендикуляр бағытталса, онда шашыраған жарық қарқындылығы көп болады. Бөлшектер үздіксіз жылулық қозғалыста болғандықтан олар өздерінің орнын жарық ағынының бағытына қатысты өзгертіп тұрады, оған сәйкес шашыраған жарықтың қарқындылығы да өзгертіп тұрады. Нәтижесінде бөлшектер жалт-жұлт етіп тұрады. Мұндай кезде бөлшектердің пішіндері анизометрлік пішінде болады деген тұжырымдама жасауға болады.

### 1.3 Нефелометрлік әдіс

Бұл әдісте жарықтың шашырауына негізделген *нефелометр* деген құралдың көмегімен жүйелерді коллоидтық бөлшектердің концентрациясы мен орташа өлшемін анықтауға мүмкіндік береді. Нақты дисперстік жүйе үшін белгілі-бір жарық көзін пайдаланғанда Рэлей теңдеуіндегі  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\rho$  және  $\lambda$  шамаларының мәндері тұрақты болады.

$$J = kcVJ_0 \quad (4)$$

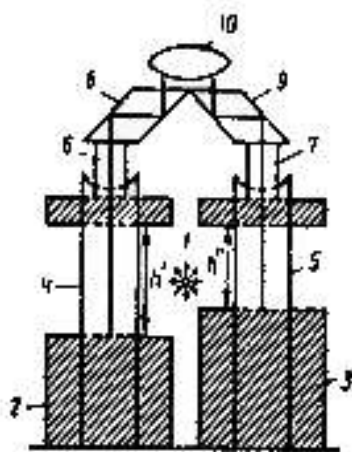
мұндағы:

$$k = \frac{24\pi^3}{\rho\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 = const$$

Бұл өрнек арқылы жарықтың шашырау қарқындылығын өлшеу арқылы екі нәрсені жүзеге асыруға болатынын көрсетуге болады: зерттеп отырған коллоидтық бөлшектердің пайыздық концентрациясын анықтау үшін (егер бөлшектер шамасы өзгермей және зерттеп отырған бөлшектер шамасы стандарттық зольдің шамасымен бірдей болса) және зерттеп отырған зольдің бөлшектерінің шамасын анықтау үшін егер пайыздық концентрация тұрақты бола отырып, қалыпты (стандартты) зольдің пайыздық концентрациясы тең болатын болса қолданылады.

Нефелометр зерттеп отырған коллоидтық ерітінділердің жарық шашырату қарқындылығын стандарттық ерітіндідегі жарық шашырату қарқындылығымен салыстырмалы түрде анықтайды.

Оның құрылысы 10.4 – суретте көрсетілген.



2.4 – сурет. Нефелометрдің құрылысы. 1 – жарық көзі; 2,3 – қозғалғыш экрандар; 4,5 – цилиндрлік кюветалар; 6,7 – шыны цилиндрлер; 8,9 – призмалар; 10 – окуляр

Нефелометр бірдей екі цилиндр тәрізді ыдыстан тұрады, оның біріне стандарттық ерітінді, екіншісіне зерттеп отырған коллоидтық ерітінді толтырады. Ыдыстарға, бір жағынан күшті шоғырланған параллель сәуле түсіріп, Фарадей-Тиндаль эффектін байқауға болады. Ал шашыраған сәулелер болса, ыдыстардың жоғарғы жағына

орналасқан ыдыстардың оптикалық бөлігіне түседі. Егер зольдерге бөлшектер шамасы бірдей және олардың концентрациясы әртүрлі болатын болса, онда шашыраған сәуле қарқындылығы бірдей болмайды; яғни окулярда жартылай шеңберлердің түстерінің әртүрлі – бірі қараңғылау, бірі жарықтау – болатынын көреміз.

Жарықтың шашырау қарқындылығы бірлік көлемдегі бөлшектер санына, басқаша айтқанда зольдің концентрациясына пропорционал. Сондықтан жартылай шеңберлердің жарықтылығы бірдей болу үшін, оны шашыратып тұрған бөлшектер саны стандарттық және зерттеп отырған ерітінділерде бірдей болу керек. Егер ерітінділер әр түрлі концентрациялы болса, төменгі концентрациясы ерітіндінің жарықталынған бөлігінің биіктігі екінші ерітіндідегі биіктіктен көп болу керек. Ол биіктікті нефелометрдің арнаулы тетігімен реттеуге болады. Егер екі ерітіндіден шашыраған жарық қарқындылығын бірдей етіп реттесек ( $I_1 = I_2$ ), онда жарық түсірілген биіктік пен ерітінділердің концентрациясы арасындағы байланысты былай көрсетуге болады:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1}$$

Ал стандарттық ерітіндінің концентрациясын ( $c_1$ ) біле отырып, зерттеп отырған ерітіндідегі бөлшектер концентрациясын былай жазуға болады:

$$c_2 = c_1 \frac{h_1}{h_2}$$

Егер екі ерітінділердің концентрациясы бірдей болса, онда зерттеп отырған ерітіндідегі бөлшектің көлемін осыған ұқсас мына өрнек бойынша,  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1}$  былайша табуға болады:

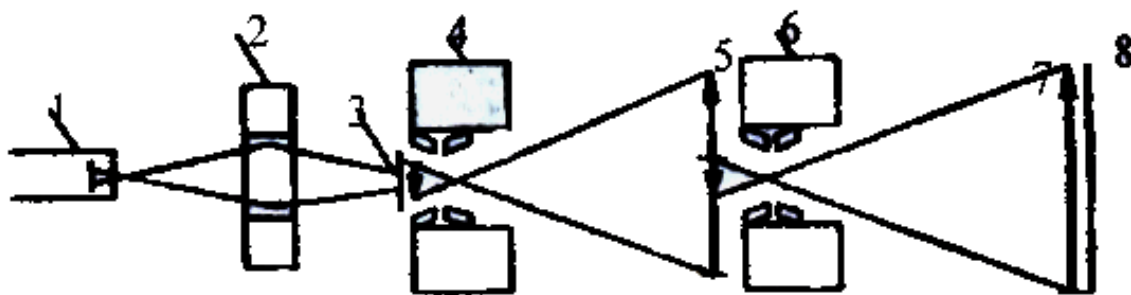
$$V_2 = V_1 \frac{h_1}{h_2}$$

Мұнда  $V_1$  - деп отырғанымыз стандарттық зольдің бөлшегінің көлемі.

#### 1.4 Электрондық микроскоптық әдіс

Бұл әдісте электрондық микроскоп қолданылады. Электрондық микроскопта кәдімгі ультрамикраскоптағы жарық сәулелерінің орнына 40÷ 100 кВ электрлік кернеумен жылдамдатылған жылдам ұшатын электрондар шоғыры қолданылады. (10.5 -сурет)

Электрондық микроскопта электронның екі түрлі табиғаты – корпускалық және толқындық - пайдаланылады. Электронға сәйкес келетін толқын ұзындығы берілген кернеуге байланысты 0,05 нм-ге дейін жетуі мүмкін. Сондықтан электрондық микроскоптың көру қабілеттігі  $S$  0,025 нм-ге дейін ( $S=0,51\lambda=0,51\cdot0,005=0,025$ ) жетуі мүмкін. Қазіргі кездегі электрондық микроскоптың қабілеттігі 0,3÷0,5нм-ге жетеді, ендеше коллоидтық өлшемдей бөлшектердің бейнесін алуға мүмкіндік береді. Электрондық микроскоптағы электрондардың жүрісі кәдімгі микроскоптағы сәулелердің жүрісіндей. Оптикалық шыны немесе кварц линзалардың ролін электромагниттік катушкалар атқарады. Алынатын бейне флуоресценцияланатын экранда пайда болады, оны фото табақшада түсіріп алуға болады.



**10.5-сурет. Электрондық микроскоптағы электрондардың жүру жолдарының сұлбасы. 1. Электрон көзі. 2. Конденсорлық линза. 3. Зерттеу объектісі. 4. Объективтің линзасы. 5. Аралық бейне. 6. Проекциялық линза. 7. Флуоресценциялық экрандағы соңғы бейне. 8. Фото табақша**

Электрондық микроскоп арқылы коллоидтық бөлшектердің бейнесін және пішінін көруге болады. Мысалы, өлшемі 1-100нм болатын вирустардың пішіні мен құрылысын зерттеуге болады, макромолекулаларды, мысалы белоктардың молекулаларын және коллоидтық бөлшектердің қалыптасу динамикасын, тоңазытпалардың (сірнелердің) құрылысын және т.б. байқауға болады.

Электрондық микроскоптың кемшіліктерінің бірі – зерттейтін нысанды өте жұқа қабатты нақты күйінде алу. Сонысына қарамастан қазіргі кезде электрондық микроскоп көп қолданылады.

## 1.5 Рентгенграфтық және электронграфтық әдістер

Рентген сәулелерінің толқын ұзындығы молекулалардағы немесе кристалдардағы атомдар және иондардың ара қашықтығымен шамалас ( $\sim 0,1$  нм) болады. Сондықтан кристалды рентген сәулесіне қатысты дифракциялық тор ретінде қарастыруға болады. Рентген сәулелері кристалдан өте отырып кристалдық тор параметрлеріне байланысты ауытқиды, шағылады. Олардың жолына фотоқабыршақты қоя отырып, кристалдың рентгенграммасын рентген құрылым үшін нүктелі детектор түрінде немесе талшықтық және ұнтақтық құрылымдар үшін жұқа доғалар ретінде алады.

Коллоидтық бөлшектерді зерделеу үшін ұсақ кристалды материалды зерттеу үшін қолданылатын Дебай-Шеррердің шағылған рентгендік сәулелерін пайдалану әдісі ең тиімді болады. Фотоқабыршаққа түсіп шағылған сәулелер жұқа қисайған жолақшалар – дифракциялық сызықтар түрінде іздер қалдырады. Осы жолақшалар жақын-қашықтықтағы бөлшектердің өлшемдеріне тәуелді болады. Сондықтан, дифракциялық сызықтардың көлемін өлшей отырып, коллоидтық бөлшектердің өлшемдерін анықтауға болады. Рентгенграфтық әдіс көптеген зольдердің табиғи полимерлер мен синтетикалық полимерлік материалдардың кристалдық құрылымдарын зерделеуде үлкен роль атқарады және олардың элементтерінің өзара орналасуын анықтауға мүмкіндік береді. Осы жолмен гемоглобиннің,  $B_{12}$  витаминінің, пеницилиннің құрылымдары зерттелген.

Электронграфтық әдіс рентгенграфтық әдіске ұқсас болады. Ол кристалдарда электронның дифракциялануына негізделген. Электрондық әдістің рентгенграфтық әдіспен салыстырғанда ерекшелігі электронның затпен өте күшті (бірнеше реттілік) әрекеттесуі және электронның толқын ұзындығының аз болуы. Сондықтан бұл әдіс өлшемі 1-100 нм, яғни коллоидтық дисперсиялық бөлшектердің құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді. Электронграфтық әдіс көптеген коллоидтық бөлшектердің беттік қабыршықтарды жұқа адсорбциялық қабаттарды зерделегенде табысты қолданылуда.

## 1.6 Коллоидтық жүйелерде жарықтың жұтылуы (абсорбциясы) және коллоидтық ертінділердің түстері

Коллоидтық ертінділердің түстері басқа да дисперстік жүйелердікі сияқты жарықтың шашырау және жұтылу құбылыстарымен байланысты болады. Жарықтың жұтылуы таңдамалы сипатта болады. Жарықтың шашырауы коллоидтық жүйеге өткен жарықта қызғылттау түс, ал шашыраған жарықта көгілдірлеу түс береді. Жалпы алғанда коллоидтық жүйенің түсі осы екі құбылыс – жарықтың жұтылуы мен шашырауы – нәтижесімен анықталады. Дисперстік фазаның дисперстілігі мен бөлшектердің пішінінің өзгеруі дисперстік жүйенің түсінің өзгеруіне әкеп соғады.

Молекулалық ертінділердегі жарықтың жұтылуын Ламберт-Бугер-Бер теңдеуімен сандық түрде анықтауға болады:

$$J_{\theta} = J_0 e^{-kcl} \quad (7)$$

мұндағы  $J_{\theta}$  және  $J_0$  ертіндіден өткен және ертіндіге түскен жарықтың қарқындылығы;  $c$ -еріген зат концентрациясы;  $l$ - ертінді қабатының қалыңдығы;  $k$  - жұтылу коэффициенті; ол еріген заттың табиғаты мен жарық толқынының ұзындығына тәуелді болады.

Жарықтың жұтылуы таңдамалы сипатта болғандықтан (7) – теңдеу тек монохроматтық сәулелер үшін ғана дұрыс болады. Бұл теңдеуге сәйкес салыстырмалы мөлдірлік мына өрнекпен өрнектеледі:

$$J_{\theta} / J_0 = e^{-k \cdot c \cdot l} \quad (8)$$

ал салыстырмалы жұтылу былай өрнектеледі:

$$\frac{J_0 - J_{\theta}}{J_0} = 1 - e^{-kcl} \quad (9)$$

Бұл теңдеулер жоғарыда айтылғандай молекулалық ертінділер үшін қорытылған. Коллоидтық ертінділер үшін (8) теңдеуге жарықтың қосымша жұтылуына эквивалентті болатын жарықтың шашырауын есепке алатын түзетпе енгізуі тиіс. Оны еске алатын (9) – теңдеудің модификациясының бірі былай жазылады:

$$J_{\theta} = J_0 e^{-kclV^2 / \lambda^2} \quad (10)$$

мұндағы:  $V$  - коллоидтық бөлшектің көлемі.

Металдардың зольдері үшін барлық заңдылықтар күрделірек болады. Олар үшін жарықтың жұтылуында да, жарықтың шашырауында да аномалия болады. Осындай зольдер үшін

жарықтың едәуір жұтылуы тән болады, ол болса олардың түстерінің қарқындылығын анықтайды. Осы екі оптикалық құбылыс үшін де толқын ұзындығы және зольдің дисперстілігіне байланысты максимум болады. Сол себептен олардың түстері «ақ» жарықта өзгереді. Мысалы, радиусы 20 нм, пішіні сфералық алтын зольінде максималдық абсорбция  $\lambda=530$  нм болады, ол жасыл сәулелердің абсорбциясына сәйкес келеді. Сондықтан олар қызыл түсті болады. Радиусы 30 нм алтын зольінде максималдық абсорбция  $\lambda=600$  нм-де болады. Бұл кезде золь көк түсті болады. Келтірілген мәліметтер Мидің теориялық есептеулеріне жақсы сәйкес келеді.

Бірқатар жағдайларда метал емес зольдер (берлиндік көк, темір (III) гидроксиді, сүрме сульфиді зольдері) үшін ашық қою түс тән болады. Олардың қарқындылығы дисперстілік дәрежесі төмендегенде айтарлықтай азаятынын айта кеткен жөн.

## **2 Коллоидтық жүйелердің молекулалы-кинетикалық қасиеттері**

Коллоидтық химияның дамуының басында коллоидтық жүйелерде диффузия және осмос құбылыстары болмайды деп есептеді. Алайда кейінірек дәлірек әдістерді пайдалану ол пікірдің дұрыс еместігін көрсетті. Ультрамикроскопты жасау (1903 ж.) тіпті жеке коллоидтық бөлшектердің қозғалысын тікелей бақылауға, ол құбылыстың диффузия және диффузия коэффициентілігімен байланыстыруға мүмкіндік берді. Жеке коллоидтық бөлшектердің қозғалысын бақылау молекулалық-кинетикалық теорияға негізделген есептеулерді, диффузия формуласын, седиментациялық тепе-теңдікті және т.б. с.с тексеруге және растауға мүмкіндік берді.

### **2.1 Броундық қозғалыс**

Коллоидтық жүйелердің молекулалық-кинетикалық қасиеттері шын ерітінділердікімен бірдей болады.

Егер микроскоппен суспензияны немесе эмульсияны қарайтын болсақ, онда сұйықтағы бөлшектердің әртүрлі тәртіпсіз қозғалыста болатынын байқаймыз. Бұл құбылысты 1927 ж ағылшын ботанигі Р. Броун гүлдің тозаңдарының суспензиясын микроскоппен қарастыра отырып, бөлшектердің үздіксіз тәртіпсіз қозғалыста болатынын байқаған. Содан бастап бұл қозғалысты Р. Броунның құрметіне *броундық қозғалыс* деп атаған. Басында бұндай қозғалыс

тек жанды материя бөлшектеріне тән деп қарастырса, кейін бейорганикалық заттық бөлшектерде де ондай қозғалыстардың болатыны белгілі болған. Кейінгі зерттеулер жеке бөлшектердің бір-біріне тәуелсіз қозғалыста болатынын және бөлшектердің өлшемі азайған сайын олардың қозғалыс қарқындылығы күшейетінін көрсетті. Көптеген зерттеулердің нәтижесінде броундық қозғалыс заттың табиғатына тәуелсіз болатыны және келесі факторлармен – температура, бөлшектердің өлшемі, жүзгіндегі ортаның тұтқырлығымен анықталатыны белгілі болған. Температураның артуы мен ортаның тұтқырлығының азаюы да бөлшектердің қозғалысының қарқындылығын арттырады.

Броундық қозғалыстың теориясын 1906 ж А. Эйнштейн мен М. Смолуховский бір-біріне тәуелсіз жасады және оны эксперимент арқылы Ж. Перрен, Т. Сверберг және т.б. ғалымдар растап берді. Сұйықтықтағы жүзгіндердің диффузиялық теориясын зерттеп, А. Эйнштейн мынандай формуланы қорытып шығарды:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (11)$$

мұндағы:  $D$  - диффузия коэффициенті;  $r$  - бөлшектердің радиусы;  $N$  - Авагадро саны;  $\eta$  - дисперсиялық ортаның тұтқырлығы;

Бұл формуладан диффузия коэффициенті температураға тура, ал ортаның тұтқырлығы мен коллоидтық бөлшектің өлшеміне кері пропорционал болатынын көреміз. Коллоидтық бөлшектердің қозғалысы ортаның молекулаларының соқтығысуынан болады да, өздерінің бағыттары мен жылдамдықтарын өзгертіп отырады. Бөлшектің бір секундтағы соқтығысуы  $10^{16} - 10^{20}$ , ал жылдамдығы М. Смолуховскийдің есептеуі бойынша  $10^2 - 10^4$  см/сек болуы тиіс.

Коллоидтық жүйелерді зерттегенде ультрамикроскоптың үстеліне коллоидтық ерітіндісі бар ыдысты қойып, бөлшектердің қозғалысын байқайды. Объективте координаттық тордың болуы және алдын-ала оның элементтерінің шамасын сандық түрде білу  $\tau$  уақытындағы ығысу шамасын сандық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Есептеу үшін орташа квадраттық ығысуды  $\bar{X}^2$  алады:

$$\bar{X}^2 = \frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n} \quad (12)$$

мұндағы:  $x_1, x_2, \dots, x_n$  - бөлшектің жеке бақылаудағы ығысуы;  $n$  - ығысу саны.

А.Эйнштейн диффузия коэффициентімен орташа квадраттық ығысу шамасын байланыстыратын формуланы қорытты:

$$\bar{X} = \sqrt{2D\tau} \quad (13)$$

(11) – теңдеуден  $D$ -нің мәнін (13) – теңдеуге қойсақ:

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{\tau}{3\pi\eta r}} \quad (14)$$

Перрен осы формуланы пайдаланып Авагадро санын мына өрнек бойынша есептеді:

$$N = \frac{1}{x^2} \frac{RT}{3\pi\eta r} \tau \quad (15)$$

Оның алған мәліметі А.Эйнштейннің формуласының дұрыстығын дәлелдеді.

## 2.2 Коллоидтық жүйелердегі диффузия

Броундық қозғалысты зерттеу диффузия – еріген затты ерітіндінің бүкіл көлемі бойынша таралуына әкелетін құбылыс – шын ерітінділерде де, коллоидтық ерітінділерде (зольдерде) де болатынын көрсетті. Алайда, коллоидтық ерітінділердегі диффузия жылдамдығы шын ерітінділердікінен бірнеше есе аз болады. Диффузияның себебі – бөлшектердің жылулық қозғалысы. Диффузия жылдамдығы А.Фик (1985 ж) заңымен анықталады:

$$\Delta m = DS \frac{dc}{dx} \Delta t \quad (16)$$

мұндағы:  $S$  - диффузия болатын көлденең қима;  $\Delta m$  - сол көлденең қимадан диффузияланатын зат мөлшері;  $\frac{dc}{dx}$  - концентрация градиенті;  $\Delta t$  - уақыт;  $D$  - диффузия коэффициенті.

Диффузия коэффициенті физикалық мәні бірлік уақыт аралығында (1 сек), көлденең қима  $1\text{см}^2$  болған да, концентрация градиенті де бірлік өлшемде болғанда, яғни 1 см қашықтан бірлік өлшемге азайғанда диффузияланатын зат мөлшері. Ендеше диффузия коэффициентінің өлшемі  $\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$  болады.

(11) - теңдеуден  $D$ -ның бөлшектің өлшеміне кері пропорционал екенін білеміз. Ендеше коллоидтық ерітіндідегі бөлшектер шын ерітінділердегі молекулаларға (иондарға) қарағанда өте үлкен болғандықтан коллоидтық бөлшектердің жылулық қозғалысы да молекулалардың жылулық қозғалысынан көп есе аз болады. Бөлшектің өлшемі неғұрлым үлкен болған сайын олардың диффузия жылдамдығы да соғұрлым аз болады.

### 2.3 Коллоидтық жүйелердің осмос қысымы

Кез-келген ерітіндінің осмостық қысымы еріген бөлшектердің санына байланысты, және олардың табиғаты мен өлшеміне байланыссыз болады. Ерітінділердің тек сандық концентрациясына – бірлік көлемдегі еріген заттық активтік бөлшектерінің (молекулаларының, иондарының және т.б.) санына – тәуелді қасиеттері *коллигативтік қасиеттер* деп аталады. Оларға диффузия, осмос қысымы, ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы, қату температурасының төмендеуі сияқты қасиеттер жатады. Сандық концентрацияны  $\nu$  деп белгілейді.

Вант-Гофф формуласы бойынша осмос қысымы мына өрнекпен анықталады:

$$P_{осм} = RTC \quad (17)$$

Коллоидтық ерітінділер үшін молярлық концентрацияның орнына сандық концентрацияны пайдаланған дұрыс болады:

$$P_{осм} = RT\nu \quad (17 а)$$

мұндағы:  $k = \frac{R}{N}$ ;  $R$  - газ тұрақтысы;  $N$  - Авагадро саны.

Коллоидтық ерітінділердің шын ерітінділерден айырмашылығы – оларда осмос қысымы өте аз және тұрақсыз болады. Оның себебін төмендегі мысалдарға қарастырып, түсіндіруге болады.

Екі коллоидтық жүйені қарастырайық. Бірдей температурада біріншісінің осмостық қысымы  $P_{осм}^1$ , ал екіншісінікі  $P_{осм}^2$  болсын.

Ендеше:

$$\begin{aligned} P_{осм}^1 &= \nu_1 kT \\ P_{осм}^2 &= \nu_2 kT \end{aligned} \quad (18)$$

Бұл теңдіктерді бір-біріне бөлсек:

$$\frac{P_{осм}^1}{P_{осм}^2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad (19)$$

(19) – теңдеу дисперстік жүйелердің осмостық қысымы тек сандық концентрациямен анықталатындығын және табиғаты мен өлшеміне тәуелсіз екендігін көрсетеді. Коллоидтық жүйелерде бөлшектің массалары көп болғандықтан бірдей салмақтық концентрацияда олардың сандық концентрациясы шын ерітінділердікінен әлдеқайда аз болады. Сол себепті олардың осмостық қысымдары да аз болады.

Коллоидтық жүйелердегі осмостық қысымның тұрақсыз болатынын қарастырайық. Ол коллоидтық жүйелерде болатын

агрегация (бөлшектердің жылулық қозғалысының әсерінен соқтығысып өз бетінше бірігуі) құбылысына байланысты болады. Салмақтық концентрациясы бірдей, бірақ бөлшектерінің өлшемі әртүрлі екі коллоидтық ерітінді үшін мынаны жазуға болады:

$$\frac{P_{осм}^1}{P_{осм}^2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\frac{c}{4/3\pi r_1^3 \rho}}{\frac{c}{4/3\pi r_2^3 \rho}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_2^3}{D_1^3} \quad (20)$$

мұндағы:  $r_1$  және  $r_2$  – бірінші және екінші ерітінділердегі бөлшектің радиусы;  $\rho$  - дисперстік фаза тығыздығы;  $D_1$  және  $D_2$  - екі ерітінді де бөлшектердің дисперстілігі.

Бұл тендеуге байланысты екі жүйенің осмостық қысымдарының қатынастары олардың бөлшектерінің радиустарының (немесе дисперстілігінің) кубтарының қатынасына кері пропорциональ. Ендеше радиустың аз ғана өзгерісінің өзі осмос қысымының көп өзгеруін болдырады. Агрегация және дезагрегация құбылыстары коллоидтық жүйелерде әртүрлі факторлардың әсерінен болып тұратындықтан олардың осмостық қысымдары тұрақсыз болады екен.

## 2.4 Доннанның мембраналық тепе-теңдігі

Диффузия, осмос және ультрафильтрация (ультрасүзу) құбылыстарын зерттей отырып, көптеген зерттеушілер алғаш мембранада кристаллоидтардың иондары емін еркін өтеді де, ал коллоидтық бөлшектер өтпейді деген ойда болған. Доннан зольдердің электролитпен бірге диализдегенде бұндағы құбылыстың күрделі екенін көрсетті. Электролит қосқан кезде оның иондары коллоидтық бөлшектердің иондарымен әрекеттесіп жүйеде мембраналық тепе-теңдік қалыптасады. Осыған байланысты коллоидтық жүйеде осмос қысымы коллоидтық бөлшектерге ғана емес олардың тепе-теңдікте болатын оған қосылған электролит иондарына да тәуелді болады. Бұл мембраналық тепе-теңдікті алғаш Доннан зерттегендіктен соның есімімен *Доннанның мембраналық тепе-теңдігі* деп те атайды. Осы мембраналық тепе-теңдіктің негізгі жағдайларын қарастырайық. Бір осмометрдің қабырғасы арқылы коллоидтық бөлшек өте алмайтындығын, ал электролит иондары емін еркін өте алатындай

болсын. Оның ішінде  $\text{Na}^+$  катионы мен коллоидтық анионнан  $\text{R}^-$  тұратын ерітінді болсын. Бұндағы  $\text{Na}^+$  мен  $\text{R}^-$  концентрациясын  $C_1$  деп белгілеп, осмометрдің сыртында таза еріткіш емес, коллоидтық ерітіндімен ортақ ионы бар электролит болсын (мысалы,  $\text{NaCl}$ ). Ал оның концентрациясын  $C_2$  деп белгілейік. Сұйылтылған, әрі күшті электролиттерге диссоциация толық жүретінін біле отырып, тепе-теңдікке дейін сырттан осмометрге өтетін электролит санын  $X$  деп белгілеп осмометрдің ішіндегі және сыртындағы иондардың концентрацияларын сұлбалық түрде былай көрсетуге болады.

| Бастапқы жағдай            |                             | Тепе-теңдік жағдай                       |                             |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| Осмометр ішінде            | Осмометр сыртында           | Осмометр ішінде                          | Осмометр сыртында           |
| $\text{R}^- + \text{Na}^+$ | $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$ | $\text{R}^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ | $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$ |
| $C_1$                      | $C_2$                       | $C_1 + x$                                | $C_2 - x$                   |

$p$  – осмостық қысым. Тепе-теңдікте болған жағдайда осмометрдегі қысым  $p_1^1$  мынаған тең:

$$p_1^1 = RT(C_1 + C_1 + x + x) = 2RT(C_1 + x) \quad (21)$$

оған қарама-қарсы қысым  $p_2^1$ :

$$p_2^1 = RT(C_2 - x + C_2 - x) = 2RT(C_2 - x) \quad (22)$$

Мұндағы  $p_1^1 - p_2^1$  деп отырғанымыз осмометрмен өлшенетін осмостық қысым  $p$ :

$$p = p_1^1 - p_2^1 = 2RT(C_1 - C_2 + 2x) \quad (23)$$

Егер мембраналық тепе-теңдікті есепке алмасақ, онда қарастырылып отырған коллоидтық ерітіндінің осмостық қысымы

$$p_s = 2RTC_1 \quad (24)$$

тең болады.

Жоғарғы (23) теңдеуді (24) -теңдеуге бөлсек:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{C_1 - C_2 + 2x}{C_1} \quad (25)$$

Бұл өрнек тепе-теңдік жағдайдағы осмостық қысым бастапқы жағдайдан қаншалықты өзгередінін көрсетеді. Тепе-теңдік болу

үшін мембранада өте алатын иондардың концентрацияларының көбейтінділері сол мембрананың екі жағында да бірдей болу керек, яғни:

$$C_1 + x = C_2 - x \quad \text{немесе} \quad C_1 x + x^2 = C_2^2 - 2C_2 x + x^2 \quad (26)$$

Бұдан  $x$ -тің мәнін былайша табуға болады:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \quad (27)$$

Егер  $x$ -тің мәнін (5) теңдеуге қойсақ:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{C_1 + C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (28)$$

(28) - теңдеуден егер сырқы электролиттік концентрациясы өте аз болатын болса, яғни  $C_2 < C_1$ , оны елемей  $p = p_s$  деп жазуға болады, яғни бақылап отырған осмостық қысымына тең. Егер  $C_2 > C_1$ , болса, онда зольдің концентрациясын елемеуге болады.

Онда:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{C_2}{2C_2} = \frac{1}{2} \quad (29)$$

Ендеше  $2p = p_s$  яғни бұл зольдің шын қысымы бақылап отырған қысымнан екі есе көп болады. Осы қарастырып отырған екі шекті жағдайдың аралығында болатын электролиттің әр түрлі концентрациясына мынаны жазуға болады:

$$\rho_s = k \cdot \rho \quad (30)$$

Мұндағы  $k$  мына аралықта өзгереді:  $1 < k < 2$  (26) - теңдеу мембрананың екі жағында бірдей ион болмаған жағдайларда қолдануға болатынын Доннан көрсеткен болатын. Осыдан диализ кезінде зольге электролиттік қаншалықты мөлшерде тасымалданатынын былайша жазамыз: ( $x$  - ты  $C$  - ге бөлсек осы өрнек алынады)

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (31)$$

$\frac{x}{C_2}$  - электролиттің зольге өткен бөлігін көрсетеді.

Егер  $C_2 \geq C_1$ , болса, онда С-ді елемей мынаны жазуға болады.

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{2C_2} = \frac{1}{2} \quad (32)$$

яғни электролит мембрананың екі жағына бірдей белінеді.

Егер  $C_2 < C_1$  болса, онда  $\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1}$  бұдан электролиттің концентрациясы өте аз болғанда ол мембрананың сыртында болатыны керініп тұр. Доннанның мембраналық теп-теңдігінің көптеген құбылыстарды (мысалы, лиофобтық коллоидтық және ҮМҚ ерітінділерінің осмос қысымын, ісіну құбылыстарын, иондардың теріс адсорбциясын және әр түрлі физиологиялық құбылыстарды) түсіндіруде теориялық маңызы зор. (Мысалы, лиофобтық коллоидтық және ҮМҚ ерітінділерінің осмос қысымын, ісіну құбылыстарын, иондардың теріс адсорбциясын және әр түрлі физиологиялық құбылыстарды түсіндіру үшін).

## 2.5 Седиментация. Седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдік

Біз диффузияны қарастырғанда жүйеге жердің тарту күшінің әсерін елеген жоқ болатынбыз. Егер жүйеде бөлшектер ірірек болатын болса, жердің тарту күшін елемей дұрыс емес, өйткені гравитациялық күштің әсерінен бөлшектер шөге бастайды, яғни седиментацияланады. Егер бөлшектер ауыр болса, олардың бәрі тұнбаға түседі, егер жеңілірек болса, жүйеде бөлшектердің биіктікке байланысты бөлініп белгілі бір тепе-теңдік сақталады.

Дисперстік жүйенің барлық көлем бойынша бөлшектердің бір қалыпты бөліну қалпын сақтау қабілеті жүйенің *седиментациялық, иә кинетикалық тұрақтылығы* деп аталады (кинетикалық тұрақтылық дегенді Песков енгізген болатын). Бұл тұрақтылық дербес дисперстік жүйелер үшін қарастырылатынын айтқан жөн. Егер бөлшектер өте үлкен болса, дәрекі дисперстік жүйелер, (мысалы, шаң, құмның судағы суспензиясы т.б.) кинетикалық тұрақсыз болады, өйткені олар броундық қозғалыста болмай өз салмақтарының әсерінен тұнбаға түседі. Ал жоғарғы дисперстік жүйелер (газдар, шын ерітінділер) кинетикалық тұрақты, өйткені жылулық қозғалыс оларға тән қасиет, сондықтан олардың диффузиялық қабілеттілігі болады. Коллоидтық жүйелер аралық

жағдайда болады. Олардағы бөлшектерге гравитациялық күш әсер етеді және олар жылулық қозғалыстың әсерінен диффузияға да бейім. Міне сондықтан диффузиямен бөлшектердің салмақ күштерінің әсерінен көлемнің биіктігі бойынша бөлшектердің әр текті бөлінуінен жүйеде тепе-теңдік орнайды. Бұл тепе-теңдікті *седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдік* деп атайды. Тепе-теңдік жағдайда бөлшектердің биіктік бойынша бөліну заңы Лапластың газдардың атмосферада барометрлік (немесе биіктікке байланысы гипсометрлік) заңына ұқсас:

$$h = \frac{RT \ln \frac{p_1}{p_2}}{M \cdot g} \text{ немесе } h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{M \cdot g} \quad (33)$$

$C_1$  - алғашқы деңгейдегі жүйенің концентрациясы;  $C_2$  -  $h$  биіктігіндегі концентрациясы;  $M$ - заттың (1 моль) массасы;  $g$  - еркін түсу үдеуі.

Бұл формуланы термодинамикалық жолмен де кинетикалық жолмен де қорытуға болады. Орыс тілінде жазылған көптеген оқулықтарда көбінде термодинамикалық жолмен қорыту жазылғандықтан, біз тек кинетикалық жолмен қорытуға тоқталайық, Больцман заңы бойынша мынаны жазуға болады:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_0 e^{-E_1/RT} \\ n_2 &= n_0 e^{-E_2/RT} \end{aligned} \quad (34)$$

$E_1$  - моль заттың гравитациялық потенциалы 1 және 2 деген деңгейлер, төменгі және жоғарғы, немесе потенциалдық энергия.

$E$ -нің шамасы  $m^1 ghN$  мұндағы  $m$  бөлшектің тиымдылық массасы деп аталынады. Архимед заңын еске алсақ:

$$m^1 = m - m_0 = m \left( \frac{d - d_0}{d} \right) \quad (35)$$

0-деген индекс дисперсиялық ортаны көрсетеді.

Олардың мәнін қойсақ:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_0 e^{-m \left( \frac{d-d_0}{d} \right) gh_1 N/RT} \\ n_2 &= n_0 e^{-m \left( \frac{d-d_0}{d} \right) gh_2 N/RT} \end{aligned} \quad (36)$$

Бұл теңдіктерді бір-біріне бөліп және:

$$n_1 / n_2 = c_1 / c_2, k = \frac{R}{N}$$

екенін еске ала отырып шыққан нәтижені логарифмдесек мына теңдеу шығады:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(h_2 - h_1) \cdot N_A \cdot d - d_0}{RT \cdot d} \quad (37)$$

Бұл теңдеудің тарихи маңызы бар. Осы теңдеу бойынша молекулалы-кинетикалық теорияның ең қажетті тұрақтыларының бірі – Авогадро санының мәні есептелген. Оны өзінің классикалық жұмыстарында гуммигит бөлшектерінің радиусын біле отырып, әртүрлі деңгейдегі бөлшектер санын микроскоп арқылы санап, Перрен жоғарғы теңдеу бойынша бірінші рет Авогадро санын есептеп шығарды. Ол  $6,7 \cdot 10^{23}$ -ке тең, яғни қазіргі мәніне жақын. Седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдікті ең бірінші Перрен  $N_A$  есептеу үшін қолданғандықтан, ал формула Больцман заңымен қорытылғандықтан кейде *Перрен-Больцманның седиментациялық - диффузиялық тепе-теңдігі* деп атайды.

Перреннің бұл жұмысы молекулалы-кинетикалық теорияның заңдарын коллоидтық жүйелер үшін де қолдануға болатындығын көрсетті.

Вестгрен де алтынның зольдерімен жұмыс істей отырып, жоғарғы формула бойынша Авогадро санын есептеді. Ол  $6,5 \cdot 10^{23}$  - не тең болды.

## 2.6 Седиментациялық талдау

Ірі дисперстік жүйелерде қарастырылып отырған бөлшектеріміздің тығыздығы ортаның тығыздығынан жоғары болғандықтан олардың броундық қозғалыстан жылжуынан гөрі ауырлық күшінің әсерінен шөгуі өте жылдамырақ болады. Шөгу (седиментациялық) жылдамдықты өлшеу арқылы бөлшектердің шамасын (радиусын) табуға болады. Осыған негізделген тәсілді *седиментациялық талдау* дейді. Шөгетін бөлшектерге екі түрлі күш әсер етеді.

Біріншісі: бөлшектердің ауырлық күші –  $f_1$ ; Архимед заңын еске ала отырып  $f_1$ -ді былай жазуға болады:

$$f_1 = f_{\text{ауырлық}} - f_{\text{Архимед}} \quad (38)$$

Егер бөлшек шар тәрізді болса,

$$f_{\text{ау.}} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 d_s \cdot g \quad (39)$$

$$f_{\text{Ар.}} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 d_c \cdot g \quad (40)$$

Егер бөлшектерге тек ғана  $f_1$  күші әсер ететін болса, олар бірқалыпты үдей қозғалар еді. Бірақ жүйеде бөлшектерге әсер ететін тағы да бір күш бар - ол ортаның тұтқырлығынан болатын үйкелу күші  $f_2$ . Ол бағыты жағынан  $f_1$  ге қарама-қарсы,  $f_1$  - дің әсерінен бөлшектер үдей қозғалатындықтан оған әсер ететін үйкелу күші де көбейе береді. Біраз уақыт өткен соң олар ( $f_1$  және  $f_2$ ) өзара теңеседі де, бөлшектер бірқалыпты қозғалады.

Үйкелу күші Стокс заңы бойынша мынаған тең:

$$f_1 = B \cdot u \quad (41)$$

Мұндағы,  $B$  – бөлшек пен ортаның үйкелу коэффициенті;  $u$  – бөлшектің седиментациялық жылдамдығы;  $B$  – шар тәрізді бөлшектер үшін  $6\pi\eta \cdot r$ ;  $\eta$  - ортаның тұтқырлығы;  $r$  – бөлшектердің радиустары.

$f_1$  мен  $f_2$  теңескен жағдайда:

$$\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta \rho \cdot g = 6\pi\eta \cdot r \cdot u \quad (42)$$

Бұдан бөлшектердің седиментациялық жылдамдығын оңай табуға болады:

$$u = \frac{2\pi \cdot r^2}{9\eta} \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (43)$$

Бұдан бөлшектердің седиментациялық жылдамдықтарын олардың радиустарына (иә диаметріне) тура, ал ортаның тұтқырлығына кері пропорционал екенін көруге болады. Егер  $d_\theta > d_c$  болса, онда бөлшектердің шөгуін, ал егер  $d_\theta < d_c$  болса, онда бөлшектердің дисперсиялық ортаның бетіне қалқып шығуын байқауға болады. (Мысалы, парафиннің судағы суспензиясы). Соңғы теңдіктен бөлшектердің (шамасын) радиусын былайша табамыз:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot u}{2 \cdot \Delta \rho \cdot g}} \quad (44)$$

Бұл өрнектегі  $u$  басқа шамалардың бәрі берілген дисперсиялық орта мен дисперстік фаза үшін тұрақты болғандықтан басқаша оны былайша жазуға болады:

$$r = k \cdot \sqrt{u} \quad (45)$$

мұндағы:

$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2 \cdot \Delta \rho \cdot g}} \quad (46)$$

Егер монодисперстік жүйені қарастырсақ, онда шөгетін бөлшектердің шамасы бірдей болғандықтан, бөлшектердің жүрген

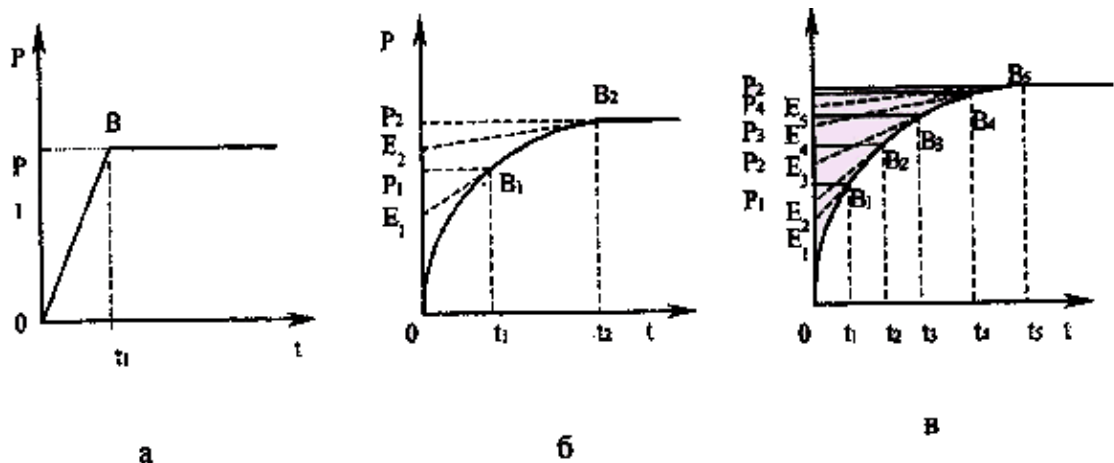
жолы ( $H$ ) уақытқа ( $\tau$ ) тура пропорционалды түрде өседі. Ендеше шөгу жылдамдығын былайша жазуға болады:

$$u = \frac{H}{\tau} \quad (47)$$

$$\text{Ал бөлшектердің радиусын: } r = k \cdot \sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad (48)$$

Мұндағы  $k$ -ның мәні жоғарыда көрсетілген.

Міне бұл формула бойынша суспензияның бөлшектерінің радиусын олардың шөгуін қарапайым көзбен де, микроскоппен байқап отырып та есептеуге болады. Ал жүйе полидисперсті болса, онда шөгетін бөлшектердің радиустары әртүрлі болғандықтан шөгетін бөлшектердің қабатының шекарасы жақсы білінбейді. Өйткені әртүрлі бөлшектер бірдей уақыт аралығында әртүрлі жол жүріп өтеді. Сондықтан полидисперстік жүйені седиментациялық талдау шөккен бөлшектердің салмақтардың өсуіне (көбеюіне) негізделген. Седиментациялық талдауды абцисса өсіне уақыттың, ордината өсіне шөккен бөлшектердің салмағының мәніне қоя отырып, график түрінде көрсетуге болады (10.6-сурет).



10.6-сурет. а) Моно, б) би және в) полидисперстік жүйелердің седиментациялық қисықтары

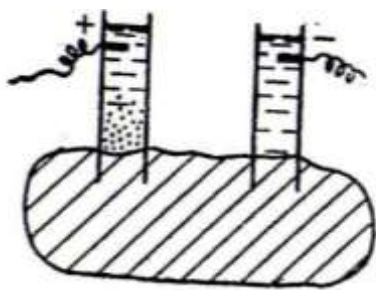
График дисперстік жүйені сипаттау үшін негізгі керекті мәліметтер беретін болғандықтан оны седиментация қисығы деп атайды. Егер суспензия монодисперстік болса, бөлшектер шамасы бірдей болса, онда оның седиментациялық қисығы а)-суретінде көрсетілгендей болады, яғни  $P$  мен  $\tau$  байланысы түзу сызықты болады. Егер суспензия бидисперстік болатын болса, онда седиментациялық қисығы б)-суреттегідей сынық түзулерден тұрады. Мұнда  $r_1$  радиусы болатын бөлшектердің салмағы ( $P_1$ ) ал радиусы  $r_2$  болатын бөлшектердің салмағы ( $P_2$ ). Әринө мұнда  $r_1 > r_2$ ,

өйткені бірінші рет үлкенірек бөлшектер шегеді. Бұлардың жалпы қосындысын  $P_1 + P_2 = P$  ( $OP_2$ ) қиылысымен көрсетуге болады.  $B_1$  және  $B_2$  нүктелеріне абциссадағы сәйкес келетін мәні  $\gamma$ -дың осы ірі және майда бөлшектердің толық шөгетін уақытысын көрсетеді. Егер суспензия полидисперстік болса, онда жалпы алғанда седиментациялық қисық  $v$ )- суреттегідей болады. Мұны да жоғарыдағыдай түсіндіруге болады. Седиментациялық қисық арқылы зерттелетін жүйелердің полидисперстілігін сипаттайтын қажетті мәліметтер алуға болады. Олар арқылы бөлшектердің размерлеріне байланысты таралу қисығын (дифференциалдық қисық) және жалпы салмақтарының өзгеру қисығын (интегралдық қисық) алуға болады, Олардың барлығы коллоидты химияның практикумдары мен зертханалық сабақтарының әдістемелік құралдарында толық қарастырылады. Бұл жерде бөлшектердің размерлерін анықтаудың Свен Оден ұсынған классикалық графиктік әдісінен басқа Н.Я. Авдеев және Н.Н. Цюрупа ұсынған седиментациялық қисықты тұрғызудың аналитикалық әдісін де айта кеткен жөн. Соңғы кезде компьютерлік техниканың дамуына байланысты арнайы бағдарламалар жасалынып, аналитикалық әдіс жиі қолданылуда.

### 3. Коллоидтық жүйелердің электрлік қасиеттері

#### 3.1 Электркинетикалық құбылыстар

Дисперстік жүйелердің электрлік қасиеттерінің болатынын алғаш рет 1808 ж. Мәскеу университетінің профессоры Ф.Ф Рейс ашқан болатын. Ол өзінің тәжірибесінде 2 шыны түтікше алып, батпаққа батырып, оның үстін сумен толтырды.

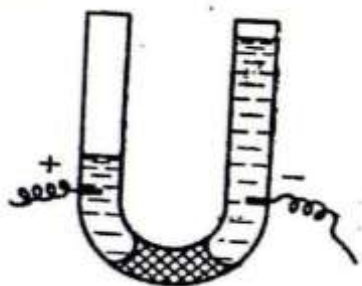


10.7 – сурет. Электрфорез құбылысының сұлбасы

Оған (10.7 - сурет) электр өрісін тудырғанда оң полюсті түтікшедегі сұйықтық лайланып, ал теріс полюсті түтікшедегі су мөлдір болып қалды. Ол топырақтың теріс зарядты бөлшектерінің оң полюске тартылғанын көрсетеді. Кейінірек зерттеушілер бөлшектердің электр өрісінде тұрақты жылдамдықпен

қозғалатынын көрсетті. Ол жылдамдықтың потенциалдар айырымы (электр өрісі) және ортаның диэлектрлік өтімділігі көп болған сайын көп, ал ортаның тұтқырлығы аз болатыны анықталды.

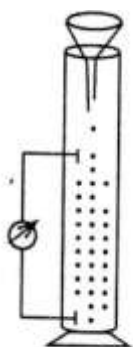
Бөлшектердің электр өрісіндегі қозғалысы *электрофорез* деп аталынды.



**10.8-сурет. Электросмос құбылысының сұлбасы**

Ф.Ф. Рейсс өзінің басқа тәжірибелерінде U тәрізді түтіктің ортаңғы бөлігі ұсақ кварц құмымен толтырылып, су құйылған аспапқа ток жібергенде (10.8 - сурет) аспаптың теріс электроды (катод) бар жағында су көтеріліп, ол оң электрод (анод) жағында судың деңгейі төмен түсетінін байқады. Ол судың оң зарядты екенін көрсетеді.

Электрофорез сияқты бұл процестің жылдамдығы да тұрақты және көтерілген сұйықтың көлемі берілген потенциалдар айырымына және ортаның диэлектрлік өтімділігіне тура пропорционал, ал ортаның тұтқырлығына кері пропорционалды болды. Сондай-ақ кеуек диафрагманың капиллярларынан өткен сұйықтық көлемі ток күшіне пропорционалды, ал ток күші тұрақты болғанда қиманың ауданына кемісе диафрагманың қалыңдығына тәуелсіз болатыны анықталды. Бұл құбылыс *электросмос* деп аталды.

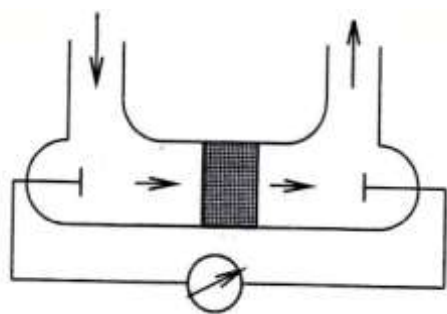


**10.9 – сурет. Шөгу потенциалы құбылысының сұлбасы**

Кейінірек зерттеулер электрофорез бен электроосмосқа қарама-қарсы тағы екі құбылыстың болатынын көрсетті. 1878ж Дорн дисперстік фаза бөлшектері, мысалы құм суда шөккенде, сол шөккен бөлшектердің әртүрлі деңгейлерінде орналасқан электродтар арасында (10.9-сурет) потенциалдар айырымының болатынын байқады. Бұл құбылысты кейін *Дорн эффектісі*, немесе седиментация

(шөгу) потенциалы деп атады.

1859ж Квинке уақ тесігі бар диафрагма арқылы сұйықтықты қысым арқылы өткізгенде, диафрагманың екі жағындағы электродтар арасында потенциалдар айырымының болатынын байқады. (10.10 - сурет)



**10.10 – сурет. Ағу потенциалының сұлбасы**

Квинке пайда болған потенциалдар айырымы диафрагманың қалыңдығы мен ауданына өткен сұйықтық мөлшеріне тәуелсіз, тек сұйықтықты ағызатын қысымға байланысты болатынын анықтады, неғұрлым қысым көп болса, соғұрлым потенциалдар айырымы көп болады. Квинке ашқан электроосмосқа қарама-

қарсы, бұл құбылысты *ағу потенциалы* немесе *Квинке эффектісі* деп атайды.

Сонымен, осы төрт құбылыс, оларда потенциалдар айырымының нәтижесінде бөлшектердің немесе сұйықтықтың қозғалысы, немесе бөлшектердің иә сұйықтықтың қозғалысының себебінен потенциалдар айырымы пайда болатындықтан *электрокинетикалық құбылыстар* деген жалпы атқа ие болды. Электрокинетикалық құбылыстар құбылыстар былайша жіктеледі.

*Бірінші текті электрокинетикалық құбылыстар* берілген кернеудің әсерінен фазалардың қозғалуы, оған: а) электрофорез-қозғалмайтын дисперсиялық ортада дисперстік фаза бөлшектерінің қозғалысы және б) электроосмос қозғалмайтын кеуек мембранада сұйықтықтың қозғалысы жатады.

*Екінші текті электрокинетикалық құбылыстар* - фазаларды еріксіз салыстырмалы қозғалтқанда потенциалдар айырымының пайда болуы, оған а) шөгу потенциалы (Дорн эффектісі)-қозғалмайтын сұйықтықта бөлшектердің қозғалу салдарынан потенциалдар айырымының пайда болуы; б) ағу потенциалы (Квинке эффектісі)- қозғалмайтын қатты фазамен салыстырғанда сұйықтықтың ағуынан потенциалдар айырымының пайда болуы жатады.

Электрофорез жылдамдығын және дзета-потенциалын есептеу үшін микроскопиялық әдіс бойынша Гельмгольц-Смолуховский теңдеуін қолданады.

$$U = \zeta E \varepsilon / 4 \pi \eta \quad (49)$$

Бұл теңдеуден дзета потенциалын мәнін табуға болады.

$$\zeta = 4 \pi \eta l U / \varepsilon E \quad (50)$$

Мұндағы  $\eta$  ортаның тұтқырлығы,  $\varepsilon$  диэлектрлік өтімділігі оларды анықтамадан алуға болады,  $E/l$  - кернеудің градиенті. Сондықтан дзета потенциалын анықтау үшін  $U$  - ды шекарасын дәлірек өлшеп табу керек.

Электросмос жылдамдығын диафрагмадан бірлік уақытта өткен сұйық фазаның көлемімен (немесе массасымен) өлшейді. Бұл жылдамдық электрофорездегі жылдамдық сияқты  $\zeta$ ,  $E$ ,  $l$ ,  $\varepsilon$  - шамаларына және барлық капиллярлардың көлденең қимасының ауданына тура пропорционалды тәуелдікте болады, ал  $\eta$  және  $l$ -ге кері пропорционалды болады. Сондықтан электросмос үшін электрофорездегі сияқты теңдеу қолданылады:

$$U = \zeta E \varepsilon S / 4\pi \eta l = \zeta I \varepsilon / 4\pi \eta \quad (51)$$

Мұндағы:  $I$ -тоқ күші,  $\eta$ -сұйықтықтың меншікті электрөткізгіштігі.

Бұл теңдеуден дзета потенциалын былайша табуға болады:

$$\zeta = 4\pi \eta \varepsilon U / I \quad (52)$$

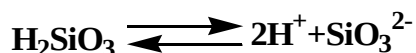
### 3.2 Қос электрлік қабаттың пайда болуы

Алғашқы кезде коллоидтық бөлшектердегі зарядтардың пайда болуын жанасқан кезде фазалардың электрондарының бір-біріне өтуінен деп қарастырған. Кейінірек келе бұл пікірдің дұрыс емес екенін көптеген тәжірбиелердің мәліметтерімен дәлелденді.

Қазіргі кезде лизольдердегі коллоидтық бөлшектерде болатын зарядтарды екі түрлі себеппен болатын қос электрлік қабаттың болуынан деп есептейді. Оның біріншісі, бөлшектің бетіне ерітіндіге иондардың таңдамалы адсорбциясы болады деп қарастырады, ал екіншісі сол заттың беттік молекулаларының иондарға ыдырауынан болады деп қарастырды. Зарядтардың пайда болуының бір-біріне қарама-қарсы екі себептеріне тоқталамыз.

#### 3.2.1 Иондарға ыдырау нәтижесінде зарядтардың пайда болуы

Қос электрлік қабаттың иондарға ыдырау жолымен түзілуін судағы кремний қос тотығын зольдеріндегі қос электрлік қабаттың пайда болуы арқылы түсіндіруге болады.  $\text{SiO}_2$  бөлшектерінің бетіндегі молекулалар сумен әрекеттесудің нәтижесінде гидраттанып кремний қышқылын түзеді. Ол диссоциацияланып иондарға ыдырайды:





10.11-сурет.  $\text{SiO}_2$ -золінің сұлбасы

ыдырамауы мүмкін, бұл айтылған құбылыстардың мәнін өзгертпейді. Осы қарастырылып отырылған жағдайда барлық комплексіміз электр бейтарапты болады.

Дәл осы сияқты алтынның золын Бредиг тәсілімен алғанда да, ондағы иондардың болуын былайша көрсетуге болады:



Мұнда да коллоидтық жүйедегі дисперстік фазаның бөлшектері теріс зарядталып,  $\text{H}^+$  ионы ерітіндіде болады. Осыларға ұқсас шынының беті суда калий иә натрий силикаты диссоциацияланатындықтан теріс зарядталған болады. Белоктардың макромолекулалары суда диссоциацияланатындықтан (карбоксил және амин топшаларының иондарына) ерітінді де зарядталған болады. Осы мысалдардың бәрі беттік молекулалардың диссоциациялантындығынан қос электрлік қабаттың пайда болатынына мысалдар.

Шындығында да электркинетикалық құбылыстарды диэлектрлік тұрақтылығы аз болатын еріткіштерде байқай алмаймыз. Өйткені ондай еріткіштерде электролиттің айтарлықтай диссоциациясы болмайды. Осындай еріткіштерге мысалға: хлороформ, күкіртті көміртек, т.б. органикалық сұйықтықтар жатады. Ал полярлығы бар нитробензол, спирттер, ацетон сияқты сұйықтықтарда, әсіресе суда электркинетикалық құбылыстарды байқауға болады. Бұның бәрі қос электрлік қабаттың пайда болуының жоғарыда айтылған себептермен болатындығын дұрыстығын көрсетеді.

Осының нәтижесінде  $\text{SiO}_3^{2-}$  иондары бөлшектің бетінде қалатындықтан бөлшек теріс зарядталады да, ал сутек ионы ерітіндіге өтеді. Оның сұлбасын былай көрсетуге болады (10.11-суретте).

Әрине  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  диссоциацияланғандағы беттегі молекулалардың бәрі бірдей иондарға

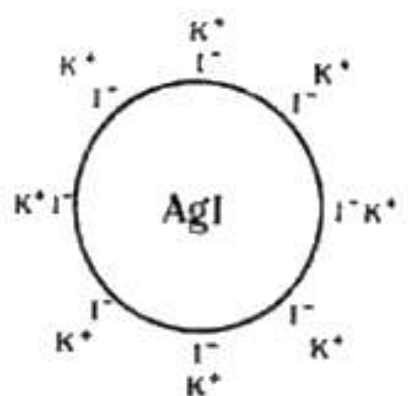
### 3.2.2 Зарядтардың адсорбция нәтижесінде пайда болуы

Электролиттердің қатты дене бетінде ерітіндіден адсорбциясын қарастырған кезде иондардың таңдамалы адсорбциясының болатынын айтқан болатынбыз. Ендеше иондардың адсорбциясының нәтижесінде бөлшектер (дисперстік фаза) зарядталады.

AgI кристалының ертіндідегі болатын қос электрлік қабатты сұлбалық түрде былай көрсетуге болады.

Бұндағы бетке адсорбцияланатын ионды, яғни кристалдық торға енетін  $I^-$  ионын – *потенциал анықтағыш ион* деп атайды. Ол бөлшекті теріс зарядтайды. Ал  $K^+$  ионы (оны *қарсы ион* деп атайды) ертіндіде фаза арасына жақын орналасқан болады.

Осы 10.12-суретте көрсетілген комплексті *мицелла* деп атайды. Ол электрбейтарапты болады. Бұл айтылған мысал егер бетіміз иондық құрылысты болғанда ғана болады. Онда өзімізге белгілі Панет-Фаянс ережесі бойынша адсорбцияланатын ион- беттегі ионмен ерімейтін, иә өте қиын қосылыс түзетін ион болады.



10.12-сурет. AgI-зольінің сұлбасы

Адсорбцияланатын ионның кристалдық торға енуі шарт емес. Мысалы, әлсіз сілті ертіндісіндегі графит бөлшектерінің қос электрлік қабаты гидроксил иондарын адсорбциялаудың нәтижесінде болады. Қарастырылып отырған жағдайда  $OH^-$  ионының адсорбциялық қабілеті  $Na^+$  ионының адсорбциялық қабілеттілігінен жоғары болуымен түсіндіріледі.

Фазалар арасында болатын қос электрлік қабаттың пайда болу себептерін айттық. Енді осы қабаттың құрылысына тоқталайық.

### 3.3 Қос электрлік қабаттың құрылысы

Қос электрлік қабаттың пайда болатын екі себебін қарастырдық. Енді қос электрлік қабаттың (ҚЭК) құрылысын қарастырайық. Лиофобтық коллоидтың электролиттермен әрекеттесуінің себебінен ерітіндіден коллоидтық ядросының бетінде адсорбцияланған белгілі бір иондары болады, оған заряды қарсы иондар беттен қашығырақ орналасатын болады екен. Нәтижесінде иондардың екі қабаты: бірі бетте (потенциал

анықтайтын иондар) екіншісі ерітіндіде (қарсы иондар) түзіледі. Осындай жүйені *қос электрлік қабат* деп атайды. Жүйе жалпы алғанда электр бейтарапты болады. Оның құрылысын түсіндіретін әртүрлі теориялар бар. Гельмгольцтің пікірі бойынша ҚЭҚ жазық конденсаторға ұқсас болады. Оның ішкі қабаты (астары) қатты фазада, ал сыртқы қабаты (тысы) сұйықтықта молекулалық өлшем қашықтығында қатты дене бетіне параллель болып орналасады. Жалпы термодинамикалық потенциал сызықты түрде жазық конденсатор теориясына сәйкес азаяды. (10.13а сурет).

Алайда иондардың орналасу тәртібі бұл айтылғандардан күрделірек. Потенциал анықтаған иондарға таңбасы қарама-қарсы иондардың (қарсы иондардың) біраз бөлігі жылулық қозғалыстың салдарынан қатты фазаның бетінің маңайында диффузиялық иондық атмосфера түзіледі. Нәтижесінде қарсы иондардың біраз бөлігін бетінен молекулалық өлшемнен артығырақ қашықтыққа қашықтайды. (10.13 б сурет) Қос электрлік қабаттың мұндай құрылысын (оның қалыңдығы 1- ден 10 мкм-ге дейін болады) Гуи ұсынған болатын. Бұл жері термодинамикалық потенциалдың өзгеруі де күрделі болады.

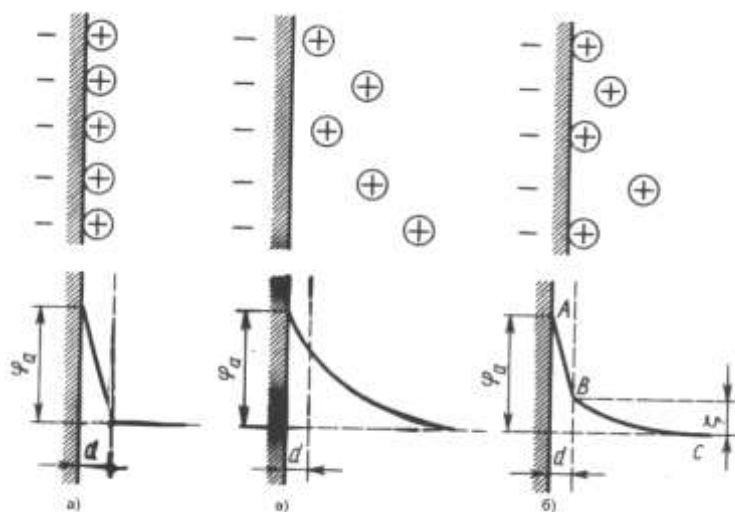
Штерн қос электрлік қабаттың басқа бір құрылысын ұсынды. Оның пікірінше қатты фаза бетінде иондар *потенциал анықтайтын және қарсы иондар* арасында тек электростатикалық күштер емес, сонымен қатар адсорбциялық күштер де болады, соның нәтижесінде қарсы ионның біраз бөлігі тығыз қабатта (Гельмгольц қабатында) орналасады да, қалған бөлігі диффузиялық қабатта болады, яғни оның ҚЭҚ-тың құрылысы Гельмгольц пен Гуи ұсынған құрылыстардың аралық жағдайы болады екен.

ҚЭҚ-тың қозғалмалы (диффузиялық) және қозғалмайтын (адсорбциялық) бөліктерінің арасындағы потенциалдар айырымы *электрокинетикалық* немесе  $\zeta$  - *потенциал* (дзета потенциал) деп аталынады.

Жоғарыда айтылған электрокинетикалық құбылыстар осы  $\zeta$ -потенциалымен сипатталады.

Егер коллоидтық (дисперстік) бөлшек тұрақты электр өрісінде болса, онда қарапайым электролиттердегі сияқты зарядтардың қозғалысы болады. Зарядтар қарама-қарсы электродтар жағына: коллоидық бөлшек бір жаққа, ал қарсы иондар екінші жаққа қарай қозғалады. Егер барлық иондар бөлшекке тәуелсіз болса, онда кәдімгі иондардың тасымалдануы болар еді. Алайда коллоидық

бөлшектер өзіне адсорбцияланған бөлшектермен бірге өзіне тығыз орналасқан қарсы иондардың біраз бөлігін қосып қозғалады (10.13-суретті қара). Ол иондар жағында қарастырылған қос электрлік қабаттың тығыз (Гельмгольц) қабатындағы иондарға сәйкес келеді (10.13а суретін қара).



**10.13-сурет. Қос электрлік қабаттың сұлбасы. а) Гельмгольц бойынша; б) Гуи бойынша; в) Штерн бойынша; Жоғарыда иондардың орналасуы; төменде потенциалдың азаюы;  $\phi$ -термодинамикалық потенциал;  $\zeta$ -электрокинетикалық потенциал**

Сол себепті электр өрісіндегі иондардың ығысуының шекарасы бөлшектердің бетінің шекарасына сәйкес келмейді, біразы ерітінді жаққа қарай ығысқан болады (10.13 суретте үзілісті қисық).

Коллоидтық бөлшектердің электр өрісіндегі қозғалу жылдамдығы оның потенциалына пропорционал болады. Егер коллоидтық бөлшек қарсы иондарсыз қозғалса, онда өлшенетін потенциал бөлшектің беті ерітінді арасындағы потенциалдардың айырымына, яғни электрохимияда анықталатын толық немесе термодинамикалық потенциалға  $\phi$  (10.13-суретті қара) сәйкес болар еді.

Алайда, іс жүзінде қарсы иондардың біраз өлігі бөлшекпен бірігіп қозғалатындықтан, электр өрісінде қозғалу бойынша анықталатын потенциал (дзета- потенциал)  $\zeta$  жалпы потенциалдың  $\phi$  тек бір бөлігі болып табылады.  $\zeta$  - потенциал электрокинетикалық құбылыстарды яғни түсіндіріп қоймайды, оның коллоидтық жүйенің тұрақтылығын түсіндіруде де маңыз зор.

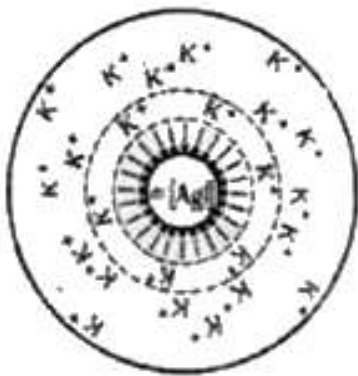
### 3.4 Коллоидтық мицелланың құрылысы

Қос электрлік қабаттың құрылысының теориясы дисперстік фазаның бөлшегінің құрылысын түсіндіруге мүмкіндік береді. XX – ғасырдың алғашқы ширегінде коллоидтық жүйенің құрылысын түсіндіру үшін *мицеллалық теория* жасалды. Ол теория әрі лиофобтық, әрі лиофильдік зольдердің құрылысын түсіндірді. Бірақ кейін келе, лиофильдік зольдің, яғни ҮМҚ ертінділерінің құрылысы лиофобтық зольдің құрылысынан өзгеше, кәдімгі молекулалық ертінділердің құрылысына жақын екені дәлелденді. Сол себепті мицеллалық теория осы кезде тек лиофобтық зольдің құрылысын ғана түсіндіреді. Бұл теория жасауда орыс ғалымдары - П.П. Веймарн, А.В. Думанский, Н.П. Песков, С.М. Липатов т.б. ғалымдардың жұмыстарының маңызы зор.

Бұл теория бойынша, кез-келген лиофобтық зольдер 2 бөліктен тұрады: *мицелладан* және *интермицеллалық (мицелла аралық) сұйықтықтан*. Мицелла – дисперстік бөлшектердің бірігіп, дисперстік фаза беретін бөлігі. Ал интермицеллалық сұйықтық - мицеллаға кірмейтін сол зольдің дисперсиялық орта және оған қоса онда болатын электролит пен электролит еместерден тұратын бөлігі.

Енді сол мицелланың өзінің құрылысына тоқталайық.

AgJ зольін мысалға алып, оның құрылысын түсіндірейік. Ол зольіміз KJ ертіндісінде болсын. Панет-Фаянс ережесін еске алатырып, мицелланың құрылысын 10.14 - суретте көрсетілгендей етіп сұлбамен көрсетуге болады. Мицелланың ортасында AgJ - тың бірнеше молекуладан тұратын кристалл болады. Н.П. Песковтың ұсынысы бойынша оны *агрегат* деп атайды.



10.14-сурет. AgJ-мицелласының сұлбасы

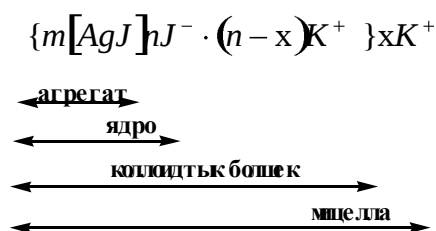
Агрегаттарға потенциал анықтағыш иондардың адсорбциясының нәтижесінде ол агрегатқа электрлік заряд тудырады. Міне потенциал анықтағыш иондардың адсорбцияланған бөлігі агрегатпен біріктіріп айтқанда *мицелланың ядросы* деп атайды.

Ядро маңайында өте аз қашықтарда олармен қарсы иондардың K + біразырақ бөлігі өте тығыз байланыста болады. Электр өрісінің

нәтижесінде қарсы иондардың осы айтылған бөлігі ядромен бірге анодқа қозғалады. Ядроны онымен мықты байланыста болатын қарсы иондармен біріктіріп *коллоидтық бөлшек* деп атайды. Мицелладан коллоидтық бөлшектің айырмашылығы, мицелла электрбейтарапты болса, коллоидтық бөлшек әрқашан зарядты болады. Мысалы қарастырып отырған жағдай үшін, теріс зарядты болады.

Ал қарсы иондардың қалған бөлігі мицелланың диффузиялық қабатын түзеді. Электр өрісінің нәтижесінде, мысалы, электрофорез құбылысында, мицелла коллоидтық бөлшек пен диффузиялық қабаттың аралығында екіге «жарылады», *оны жылжу (сырғу) жазықтығы*, иә *жылжу шекарасы* деп атайды.

Мицелланың құрылысын жазуға ыңғайлы формула түрінде де көрсетуге болады. Мысалы, AgJ зольінің мицеллааралық сұйықтықта KJ болған кездегі құрылысының формуласын былайша көрсетуге болады:

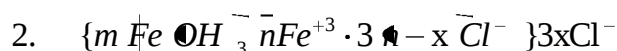
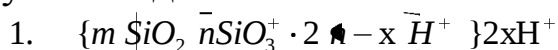


Мұнда әрқашанда  $m \gg n$  болады. Бұл формуладағы  $m$  - AgJ - агрегатты құрайтын AgJ - молекуласының саны;  $n$  – потенциал анықтағыш иондардың саны;  $(n-x)$  – ядро жақын орналасқан қарсы иондардың саны;  $x$  – диффузиялық қабаттағы қарсы иондардың саны.

Егер AgJ золы  $AgNO_3$  ертіндісінде болса, онда оның мицелласының құрылысы былайша жазуға болады.

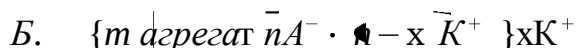
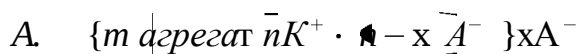


Дәл осы сияқты кремний қос тотығының гидрозольінің (1) темір гидраттарының гидрозольінің (2) мицеллаларының құрылыстарын жазуға болады:



Потенциаланықтағыш ион бір валентті болып келгенде, коллоидтық бөлшектің оң, иә теріс зарядталғанына байланысты

мицелланың құрылысының жалпы формуласын төмендегіше көрсетуге болады.



Мұндағы  $A^-$  – аниондар;  $K^+$  – катиондар; Ал квадраттық жақшада агрегат, и фигуралық жақшада коллоидтық бөлшек. Кейбір орысша жазылған ескі оқулықтарда коллоидтық бөлшекті *зарядталған комплекс*, иә *гранула* деп те атайды.

### 3.5 Коллоидтық жүйенің изоэлектрлік күйі

Жоғарыда  $AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$  теңдеуі бойынша иодты күмісті алғанда оның коллоидтық бөлшектердің заряды қай реактивтің артық мөлшерде алғанымызға байланысты болатынын көрдік. Егер күміс нитратын артық мөлшерде алсақ, онда потенциал анықтағыш ион  $Ag^+$  болғандықтан, бөлшек оң зарядталады. Егер иодты калийды артық мөлшерде алсақ, онда потенциал анықтағыш ион  $I^-$  болғандықтан бөлшектер теріс зарядталады.

Егер осы реактивтерді ( $AgNO_3$  және  $KI$ ) эквивалентті мөлшерде алсақ, онда тұрақты коллоидтық жүйе түзілмейді.

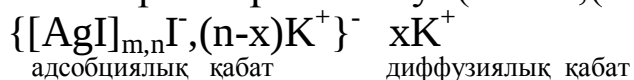
Түзілген коллоидтық бөлшектердің электрлік заряды болмайды, яғни электрокинетикалық потенциалдың мәні 0-ге тең болады.

Коллоидтық жүйедегі бөлшектердің электркинетикалық потенциалы 0-ге тең күйі *изоэлектрлік күй* деп аталады. Коллоидтық жүйенің изоэлектрлік күйі зарядты бөлшектері бар жүйе электролит қосқанда да болады. Кейбір зольдердің изоэлектрлік күйге көшу мысалдарын қарастырайық.

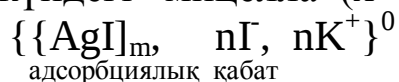
1. Күміс иодидінің мицелласы теріс зарядталған болсын:

2.

а) мицелланың изоэлектрлік күйге көшуі ( $x \rightarrow 0; (n-x) \rightarrow n$ ):

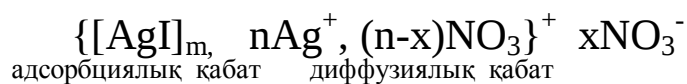


ә) изоэлектрлік күйдегі мицелла ( $x=0; (n-x)=n$ )

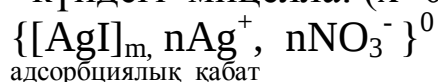


2. Күміс иодидінің мицелласы оң зарядталған:

а) Мицелланың изоэлектрлік күйге көшуі ( $x \rightarrow 0; (n-x) \rightarrow n$ )

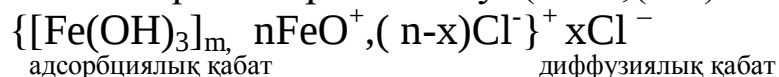


ә) изоэлектрлік күйдегі мицелла: ( $x=0; (n-x)=n$ )

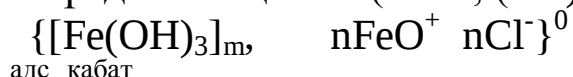


3. Темір (III) гидроксидінің мицелласы.

а) мицелланың изоэлектрлік күйге көшуі ( $x \rightarrow 0; (n-x) \rightarrow n$ )



б) Изоэлектрлік күйдегі мицелла ( $x = 0; (n-x) = n$ ):



Ерітіндіде иондардың концентрациясы арттырған сайын  $x$ -тың шамасы азаяды (қарсы ионның біраз бөлігі диффузиялық қабаттан адсорбциялық қабатқа көшкендіктен), ал  $(n-x)$  шамасы артады да  $n$ -ге жақындайды. Изоэлектрлік күйде  $x=0$  және  $(n-x)=n$  болады. Иондық стабилизатор бұл жағдайда толық адсорбциялық қабатқа көшеді де, онда ол диссоцияланбаған күйінде болады. Қос электрлік қабаттың бәрі адсорбциялық қабатта болады. Бұл жағдайда электрофорез (немесе электросмос) жылдамдығы 0-ге тең болады. Дисперстік фазаның электрокинетикалық потенциалы және бөлшектердің заряды да нөлге тең болады.

Изоэлектрлік күйдегі бөлшекті заряды жоғалған бөлшек ретінде қарастыруға болады. Сондықтан электролиттің әсерін *зарядсыздандыру* ретінде қарастырады. Алайда мұндай зарядсыздандыру бөлшектің бетінен иондарды кетіру емес. Потенциал анықтағыш иондардың саны өзгеріссіз қалады. Олардың зарядтары мицелланың ядросына жақын орналасқан қарсы иондар мен толық бейтараптанбаған. Электролит қосқанда электркинетикалық потенциалдың күшті өзгеріп, ал адсорбциялық (термодинамикалық) потенциалдың тұрақты болуы осымен түсіндіріледі. Изоэлектрлік жағдайды зольдер тұрақсыз болады және коллоидтық еріген зат тұнбаға түседі.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар, жаттығулар мен есептер:**

1. Жарық денеге түскенде қандай құбылыстарды байқауға болады? Олардың ішінде қайсылары коллоидтық жүйеге тән болады?

2. Фарадей – Тиндаль эффектісін түсіндіріңіз. Шашыраған жарықтың қарқындылығы қандай факторларға тәуелді болады? Рэлей тендеуін жазыңыз.

3. Шашыраған және поляризацияланған жарықты қандай диаграммалар арқылы сипаттауға болады, олар қандай бөлшектер үшін көрсетілген?

4. Ультрамикроскоп арқылы нені зерттеуге болады? Оның сұлбасын көрсетіп, қажетті формулаларды жазыңыз.

5. Нефелометр деген қандай құрал, ол не үшін қолданылады?

6. Электрондық микроскоптық әдістің ерекшеліктері, артықшылықтары мен кемшіліктері туралы не айта аласыз?

7. Жарықтың коллоидтық жүйеде адсорбциялануының қандай ерекшеліктері бар? Ол қандай заңға бағынады?

8. Броундық қозғалыстың теориясын кімдер жасады? Диффузия коэффициентінің Эйнштейн қорытқан формуласын жазыңыз. Бұл теорияны эксперимент арқылы кімдер растап берді?

9. Коллоидтық жүйелердегі диффузияның ерекшеліктерін айтыңыз. Фик заңының математикалық өрнегі қалай жазылады?

10. Коллоидтық жүйелердегі осмос қысымының ерекшелігі қандай? Олардың себептерін көрсетіңіз.

11. Доннанның мембраналық тепе-теңдігі деп нені айтады? Оны қарастырып, қандай құбылыстарға түсіндіруде оның маңызы зор екенін көрсетіңіз.

12. Седиментация дегеніміз не? Ол қандай жүйелерге тән болады?

13. Седиментациялық – диффузиялық тепе-теңдік деп нені айтады? Оның тендеуін жазыңыз.

14. Седиментациялық талдау дегеніміз не? Ол не үшін қолданылады? Қажетті формулаларын жазыңыз.

15. Электркинетикалық құбылыстар деп нені атайды? Олардың қандай түрлері бар? Олардың бір-бірінен қандай айырмашылықтары бар?

16. Қос электрлік қабаттың пайда болу себептерін көрсетіңіз. Әрқайсысына мысал келтіріңіз.

17. Қос электрлік қабаттың құрылысын түсіндіріңіз. Қандай түрлерін білесіз? Олардың әрқайсысының артықшылықтары мен кемшіліктерін көрсетіңіз.

18. Лиофобтық коллоидтың мицеласының құрылысы қандай болады? Мицеласының ядросы агрегат, коллоидтық бөлшек дегеніміз не? Нақты мысал келтіріңіз.

19. Коллоидтық жүйенің изоэлектрлік күйі деп нені айтады? Изоэлектрлік күйге көшу мысалдарын көрсетіңіз.

20. Барий сульфаты бөлшегінің тығыздығы  $4,51 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , тұнбаға түсу жылдамдығы  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ м/сек}$ . Судағы барий сульфаты суспензиясының бөлшегінің радиусын есептеңіз.

21. AgCl суспензиясын седиментациялағанда алынған мәліметтерге сүйене отырып, таралу қисығын сызыңдар.

Тұнбаға түсу уақыты, t мин . 1, 1,5 2 3 5 10 15 30

Тұнбаға түскен суспензиясының массасы

m, % 42 55 61 73 80 94 97 100

AgCl =  $5,56 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^3$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ ;

22. 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  немесе  $\text{BaCl}_2$  артық мөлшерін; 2)  $\text{AgNO}_3$  немесе KI артық мөлшерін; 3) KI немесе  $\text{AgNO}_3$  артық мөлшерін; 4)  $\text{HCHO}$  немесе  $\text{KAuO}_2$  артық мөлшерін алып коллоидты ерітінділер даярланған. Сондағы түзілген мицелалардың құрылысын жазып, бөлшектердің зарядын анықтаңыз.

23. Егер стабилизатор ретінде  $\text{FeCl}_3$  немесе HCl, алынған болса, темір гидроксиді зольі мицеласының формуласы қалай жазылады?

24.  $\{ mS, nS_2O_6^{2-}, 2(n-x)H^+ \}^{2x-} 2xH^+ \{ mAu, nAuO_2^-, (n-x) K^+ \}$

$-xK^+ \{ mSiO_2, nSiO_3^{2-}, 2(n-x)H^+ \}^{2x-} xH^+$  мицеллаларының құрылысын талдаңыз.

25. Бөлшектің радиусы  $r=50 \text{ нм}$ , тәжірибесінің температурасы K, ортаның тұтқырлығы  $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$  болған жағдайдағы диффузиялық коэффициенті (D) және  $\tau = 10 \text{ с}$  уақыттағы гидролиз бөлшектерінің орташа квадраттын жылжуын ( $\Delta$ ) табыңыз.

26. Судағы гексан эмульсиясы мен нитробензолдың  $20^\circ \text{C}$  температурадағы және басқа да бірдей жағдайлардағы жарық шашырату қарқындылығын салыстырыңыз. Бұл сұйықтықтардың сыну көрсеткіштерін анықтамадан алыңыз.

27. Төмендегі мәліметтер бойынша  $\text{Fe(OH)}_3$  золі бөлшектерінің электрокинетикалық потенциалын есептеңіз. Ішкі ЭҚК 170 в электродтардың ара қашықтығы 0,45 м, зольдің қатардағы жылуы 30 минутта 12 мм құрады. Тәжірибе  $298 \text{ K}$  температурада жүргізілген, ортаның тұтқырлығы  $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$  және салыстырмалы диэлектрлік тұрақтылығы 78,2 тең.

28. Бөлшектердің электркинетикалық потенциалы 50 Мв бір-бірінен 30 см қашықтықта орналасқан электродтар 180 В кернеу берілген. Зольдің тұтқырлығы 0,01% ортаның диэлектрлік тұрақтылығы 81. Золь бөлшектерінің электр формуласының жылдамдығын анықтаңыз.

29. Сұйылтылған А затының ерітіндісінің В затын өте баяу енгізудің нәтижесінде С затының гидролизі түзілуі мүмкін. Мицеллалардың формулаларын жазып, золь бөлшектерінің электрлік зарядының таңбасын

анықтаңыз. Әр золь үшін берілген заттардың ішіндегі қай коагулятор экономикалық тұрғыдан тиімді болады?

| Р/н | A                                 | B                                     | C                                      | Коагуляторлар                                                                        |
|-----|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | NaI                               | AgNO <sub>3</sub>                     | AgI                                    | NaF, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              |
| 2   | AlCl <sub>3</sub>                 | NaOH                                  | Al(OH) <sub>3</sub>                    | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KNO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>               |
| 3   | BaCl <sub>2</sub>                 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | BaSO <sub>4</sub>                      | NH <sub>4</sub> Cl, AlCl <sub>3</sub> , Zn(Ac) <sub>2</sub>                          |
| 4   | MnCl <sub>2</sub>                 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S     | MnS                                    | BaBr <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl                            |
| 5   | AgNO <sub>3</sub>                 | HCl                                   | AgCl                                   | NaF, Cu(NO <sub>3</sub> ), K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                            |
| 6   | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | KI                                    | PbI <sub>2</sub>                       | Cu(OH) <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub>          |
| 7   | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S     | PbS                                    | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , NaCl, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>          |
| 8   | FeCl <sub>3</sub>                 | K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> |
| 9   | CuSO <sub>4</sub>                 | H <sub>2</sub> S                      | CuS                                    | HCl, CuCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             |
| 10  | FeSO <sub>4</sub>                 | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | Fe <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] | KNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , NaCl                            |

• *X- тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:*

Коллоидтық жүйелердің оптикалық қасиеттерін; жарықтың дисперстік жүйелерде шашырауын, коллоидтық жүйелерді зерделеудің оптикалық әдістерін – ультрамикроскоптық, нефелометрлік, электрондық микроскоптық, рентгенграфтық және электронграфтық әдістерін; жарықтың коллоидтық жүйелерде жұтылуын; коллоидтық жүйелердің молекулалық-кинетикалық қасиеттерін – диффузия және осмос қысымын; Доннанның мембраналық тепе – теңдігін; седиментацияны және седиментациялық талдауды; коллоидтық жүйелердің электрлік қасиеттерін; электркинетикалық құбылыстарды (электрфорез, электросмос, ағу және шөгу потенциалдарын); қос электрлік қабат (ҚЭҚ) пайда болу себептерін; ҚЭҚ-тың құрылысын; лиофобтық коллоидтық мицелланың құрылысын *білуге тиістісіз*.

## XI-тарау

### БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР ЖӘНЕ АДСОРБЦИЯ

Беттік құбылыстар гетерогендік жүйелердің бөлу (жанасу) беттерінде жүреді және көп жағдайда олар жүйенің жалпы қасиеттеріне әсерін тигізеді. Беттік құбылыстарға жұғу мен жайылу, гетерогендік катализ, адсорбциялық процестер мен қатты дененің ұсақталуы, флотация, коллоидтық жүйелердің тұрақтандыру, эмульсияны алу т.б. процестер жатады.

Беттік құбылыстарды сипаттайтын шамалардың бірі - беттік керілу. Беттік керілу бөлу (*жанасу*) бетінің бірлігінің (мысалы,  $1 \text{ см}^2$ ) еркін беттік энергиясының өлшемі. Егер осы артық энергияны жанасу бетінің ауданына ( $S \text{ см}^2$ ) көбейтсек, онда берілген гетерогендік жүйенің еркін беттік энергиясын аламыз:

$$F = \sigma \cdot S \quad (1)$$

Термодинамикадан жүйенің тұрақты тепе-теңдік жағдайы еркін энергияның ең аз (минимумы) мөлшеріне сәйкес келетіні белгілі. Ендеше еркін энергиясы берілген жағдайдағы ең аз еркін энергиядан көбірек гетерогендік жүйелер тұрақсыз және оларда сол еркін энергияны азайтатын бағытта өздігінен процесс (не процестер) жүруі керек.

(1)-теңдеуден еркін беттік энергияның кемуі екі түрлі жолмен болатынын көруге болады, фазалардың жанасу беттерінің азаюының және беттік керілудің азаюының нәтижесінде болады екен. Таза заттардың табиғатына байланысты олардың беттік керілуі тұрақты бір шама. Оларда беттік энергияның кемуі тек ауданның азаюымен анықталады. Мысалы, кез-келген сұйықтың тамшысының пішінін алып қарасақ, ол шар тәрізді болады, өйткені геометриялық пішіндердің ішінде шардың ауданы ең азы.

Құрамдары күрделі жүйелерде беттік энергияның кемуі басқа да жолмен, атап айтқанда, беттік керілудің азаюымен жүзеге асуы мүмкін. Мысалы, ерітінділерде еріген заттың қоюлықтарына (концентрациясына) байланысты, яғни ерітіндінің жанасу бетінде еріген заттық қоюлығының көбеюіне немесе азаюына байланысты беттік керілудің азаюы мүмкін. Бөлу (*жанасу*) беттерінде кез-келген бір заттың өздігінен көбеюі немесе азаюы жалпы түрде *адсорбция* деп аталады. Біз осы тарауда адсорбция құбылыстарының түр-түрімен танысып, олардың ішінде ертінді - газ жанасу бетіндегі

және қатты дене – ертінді жанасу бетіндегі адсорбцияның ерекшеліктері мен қасиеттерін қарастырамыз.

### 1 Сорбциялық құбылыстардың жалпы сипаттамасы

Гетерогендік жүйелердің жанасу беттерінде болатын беттік құбылыстардың теориялық және практикалық жағынан маңызы зор, әрі көп тарағаны - сорбциялық құбылыстар. *Сорбция* деп бір заттың өз бетінше басқа бір затқа жұтылу құбылысын айтады. Әдетте өзіне жұтатын (сіңіретін) зат (қатты, не сұйық зат) *сорбент*, ал жұтылатын зат *сорбтив* (кейде *сорбат*) деп аталады. Сорбтивтің сорбентке қаншалықты терең сіңірілуіне және олардың арасындағы байланыстар мен әрекеттесуге байланысты сорбциялық құбылыстарды бірнеше түрге бөледі. Егер сорбтив сорбенттің тек бетінде ғана жиналса (жұтылса), онда бұл құбылысты *адсорбция* (*беттік сорбция*) деп атайды. Бұл жағдайда сіңіруші зат *адсорбент* ал сіңірілген зат (жұтылатын зат) *адсорбтив* (*адсорбат*) деп аталынады. Мысалы, металл бетіндегі газдардың адсорбциялары. Егер сорбтив сорбенттің бүкіл көлемінде (жұтылса), онда ол құбылысты *абсорбция* (*көлемдік сорбция*) деп атайды. Мысалы,  $H_2$ –нің Pd-дағы абсорбциясы.

Адсорбент пен адсорбтивтің арасындағы әрекеттесудің табиғатына байланысты адсорбция *физикалық* (ван-дер-ваальстік) және *химиялық* (немесе *хемосорбция*) болып екіге бөлінеді. Бірінші жағдайда адсорбент пен адсорбтив арасында физикалық (молекулалық), не басқаша айтқанда ван-дер-ваальстік күштер болады. Физикалық адсорбция әрқашанда қайтымды. Химиялық адсорбция кезінде адсорбент пен адсорбтив арасындағы байланыс химиялық болады. Мысалы:  $O_2$ -нің С-дегі;  $CO_2$ -нің СаО-дағы;  $NH_3$ -тің  $CuSO_4$  -тегі адсорбциялары.

*Капиллярлық конденсация* деп аталатын сорбциялық құбылыстардың бір түрін айта кеткен жөн. Бұл құбылыс кезінде адсорбент адсорбтивті (газдар мен буларды) жұтып қана қоймай,оның үстіне өздерінің капиллярына оларды конденсациялайды. Газдардың жұтылуына қарап капиллярлық конденсацияны *абсорбция* (жұтылу) құбылысы деуге болады, ал түтікшенің ішінде конденсацияланған сұйықтық жиналып, олардың барлық көлемде бірдей болмайтындығынан бұл құбылысты *адсорбциялық құбылысқа* да жатқызуға болады.

Адсорбенттің бірлік ауданындағы ( $1\text{см}^2$  немесе  $1\text{м}^2$ ) жұтылған зат мөлшерін *меншікті адсорбция* деп атайды. Оны  $\Gamma$  не  $A$  әріпімен белгілейді. Егер сорбтивтің мөлшері  $x$  болса, онда:

$$A=x/S \text{ немесе } \Gamma=x/S$$

мұндағы  $S$ -адсорбент бетінің ауданы.

Адсорбенттің бетін анықтау мүмкіншілігі болмаған жағдайда адсорбцияны адсорбенттің бірлік массадағы ( $\text{г,кг}$ ) адсорбтивтің мөлшерімен сипаттайды:

$$\Gamma=x/m; \text{ немесе } A=x/m;$$

мұндағы  $m$ -адсорбенттің массасы.

Берілген адсорбент пен адсорбтив үшін адсорбцияның шамасы ( $\Gamma$ ) екі термодинамикалық параметрлерге тәуелді болады: егер адсорбтив газ болса температура ( $T$ ) мен қысым ( $P$ ); егер адсорбтив сұйық болса температура ( $T$ ) мен қоюлық (концентрация,  $C$ ).

Сонымен үш шаманың  $\Gamma$ ,  $T$  және  $C$  (немесе  $p$ ) арасында белгілі бір функциялық байланыс бар екен. Оны математикалық жолмен жалпы термодинамикалық теңдеу бойынша көрсетуге болады:

$$(\Gamma, T, C)=0, \text{ немесе } f(\Gamma, T, p)=0 \quad (2)$$

бұдан:

$$\Gamma=f(T, C); \text{ немесе } f(T, p) \quad (3)$$

(3) - жалпы теңдеуден дербес теңдеулерді жазуға болады. Егер температура тұрақты болса, онда:

$$\Gamma=f(c) \text{ немесе } \Gamma=f(p) \quad (4)$$

(4) - теңеуді *адсорбция изотермасының теңдеуі* деп атайды.

Егер қысым тұрақты болса ( $p = \text{const}$ ), онда мынадай теңеуді жазуға болады:

$$\Gamma=f(T) \quad (5)$$

(5) - теңеуді *адсорбция изобарасының теңдеуі* деп атайды.

Егер қоюлық (концентрация) тұрақты ( $C=\text{const}$ ) болса, онда:

$$\Gamma=f(T) \quad (6)$$

(6) - теңеуді *адсорбция изотикнасының теңдеуі* деп атайды.

Егер адсорбция мөлшері тұрақты болса ( $\Gamma=\text{const}$ ), онда қоюлық пен температура арасындағы байланыс мынадай түрде болады:

$$C=f(T) \quad (7)$$

(7) - теңеуді *адсорбция изостерасының теңдеуі* деп атайды.

Осы теңдеулердің өзара байланысын көрсететін нақты түрлерін молекулалы – кинетикалық түсініктер негізінде немесе термодинамикалық тәсілдермен қорытуға болады. Ал кейбіреулерін теориялық жолмен қорытуға болады. Ал кейбіреулерін теориялық жолмен қорытуға болмайтындығын, тәжірибеге негізделген эмпирикалық теңдеулермен көрсетуге болады. (Мысалы, изотерманың Фрейндлих жасаған теңдеуі).

Адсорбцияның өзіне тән жалпы ерекшелігі бар, олар:

1) адсорбцияның термодинамикалық қайтымдылығы, яғни адсорбция мен оған қарама-қарсы процесс - *десорбция* өзара динамикалық тепе-теңдікте болады: адсорбция↔десорбция;

2) процесстің экзотермиялығы, яғни адсорбция кезінде жылудың бөлінуі;

3) активтендіру энергиясынан аздығы, яғни энергетикалық тосқауылдың аласалығы; Ендеше адсорбция жылдамдығы көп ( $dG/dt$  немесе  $dQ/dt$  шамалары өте көп) болады.

Адсорбциялық құбылыстарды өзара жанасатын фазалардың агрегаттық күйіне байланысты топтаған да жөн. Осыған байланысты бес түрлі адсорбциялық жүйелерді көрсетуге болады: газ бен ерітінді арасындағы; сұйықтық пен ерітінді арасындағы; өзара ерімейтін екі сұйықтық арасындағы; газдың қатты дене бетіндегі; ерітіндінің қатты дене бетіндегі адсорбциялары. Осылардың алғашқы үшеуінде адсорбент сұйықтық болса, ал соңғы екі жағдайда адсорбент – қатты дене. Сондықтан олардың өзара айырмашылықтары бар. Мысалы, алғашқы үш адсорбцияда адсорбция шамасын ( $\Gamma$ ) беттік керілумен ( $\sigma$ ) байланыстырады. Беттік керілу ұғымы белгілі болғандықтан адсорбциялық құбылыстармен толығырақ танысуды алдымен ерітінді мен газ, не сұйықтық жанасу беттерінде болатын адсорбциялармен бастайық.

## **2. Ерітінді мен газ жанасу бетіндегі адсорбция**

### **2.1 Беттік - активтік және беттік-активтік емес заттар**

Таза сұйықтықтар үшін белгілі бір температурада олардың беттік керілулері сол сұйықтықты сипаттайтын тұрақты шамалар. Ал ерітінділер үшін беттік керілу еріткіштің табиғаты, температура, екінші жанасатын заттың табиғаты, еріген заттың табиғаты мен қоюлығына тәуелді болатын күрделі шама.

Ерітіндідегі еритін заттарды сұйық пен ауа арасындағы бетте адсорбциялау (шоғырлану) қабілетіне байланысты үшке бөлуге болады:

1) беттік активтік заттар (БАЗ)

2) беттік активті емес заттар (БАЕЗ).

3) беттік индифференттік заттар (БИЗ). Бұлардың әрқайсысына жеке-жеке тоқталып өтейік.

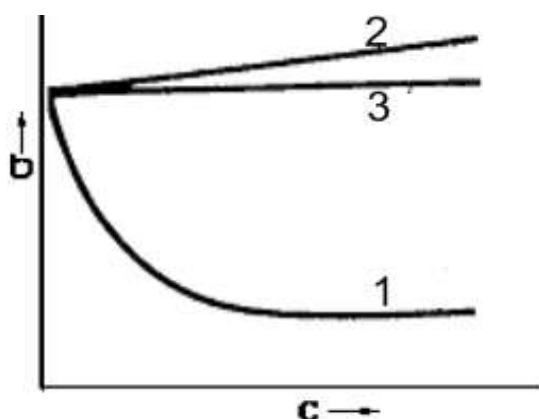
**Беттік активтік заттар (БАЗ).** Беттік активтік заттардың беттік керілуі ( $\sigma$ ) еріткіштің беттік керілуінен ( $\sigma_0$ ) аз болуы керек. Сонымен заттар ерігенде үш түрлі жағдай болады екен: (11.1 - сурет)

1) еріген зат еріткіштің беттік керілуін азайтады. (БАЗ)

2) еріген зат еріткіштің беттік керілуін арттырады; (БАЕЗ)

3) еріген зат еріткіштің беттік керілуін өзгерпейтді; (БИЗ)

Суреттегі 3 – қисық беттік индифференттік заттар, 2 – қисық-беттік активті емес заттар, ал 1- қисық – БАЗ –дың қоялықтарының ерітіндісінің беттік керілуіне әсерлері көрсетілген. Бұдан беттік индифференттік заттар еріткіштің беттік керілуін өзгерпейтін (3-қисық), ал БАЕЗ-дың қоялықтары артқан сайын ерітіндінің беттік керілуі аздап болса да көбейетінін көруге болады. Өйткені БАЕЗ-дың беттік керілуі еріткіштің беттік керілуінен көп және олар еріткіште жақсы еритіндіктен көлемде де бетте де тарайды.



11.1 - сурет. Ерітіндінің  $\sigma$  еріген заттың табиғаты мен қоялығына байланыстылығы

БАЗ-дың қоялығы (концентрациясы) артқан сайын ерітіндінің беттік керілуі алғаш өте кемісе, кейінірек ол тұрақты шамаға ұмтылатынын байқауға болады. Оның себебі алғашқы кезде сұйық пен ауаның жанасу бетінде БАЗ болмағандықтан БАЗ-дың молекулалары бетте жиналып, оның беттік керілуін кемітеді. Белгілі бір

концентрацияда БАЗ-дың молекулалары бетті толық жабады да, олардың әрі қарай адсорбциялануына кедергі жасайды. Соның нәтижесінде 3-қисықтың бойында абсциссаға параллель участокты

байқауға болады. Ал беттік керілудің кемуінің аралық жағдайы сәйкес келеді.

Заттардың беттік активтілік қасиет көрсетуі олардың өздерінің табиғатына ғана емес, сонымен қатар (ортаның) еріткіштің табиғатына байланысты болады. Мысалы, суда көптеген органикалық заттар беттік активтілік қасиет көрсетеді. Өйткені, судың беттік керілуі көпшілік сұйықтардың беттік керілуінен көп шама ( $72 \text{ эрг} / \text{см}^2$ ). Ал спирттерді алып қарасақ олардың беттік керілуі ( $\sim 22 \text{ эрг} / \text{см}^2$ ) судың беттік керілуінен аз, сол себептен суда беттік активтік қасиет көрсететін заттар, спиртке беттік активті емес болады. Бұл жөнінде көп мәліметтерді П.А. Ребиндердің еңбектерінен алуға болады.

## 2.2 Гиббс теңдеуі

Сұйықтық пен газ арасындағы адсорбция құбылысын түсіндіру үшін беттік қабаттағы адсорбцияланған заттың шамасын  $\Gamma$ , ерітіндідегі БАЗ-дың қоюлығы (концентрациясы)  $C$  және сұйық пен газ арасындағы беттік керілуді  $\sigma$  деп белгілеп, олардың арасындағы байланысты қарастырайық. Оны сұйылтылған ерітінділер үшін 1873-1875 жж. американдық ғалым Гиббс қорытып шығарған теңдеумен көрсетуге болады:

$$\Gamma \Gamma = (-C/RT) \cdot (d\sigma / dC) \quad (8)$$

Бұл теңдеуді әртүрлі жолмен қорытып шығаруға болады. Солардың ішінде ең қарапайымы – В. Остальдтың қорытқаны. Енді осыған тоқталайық. Беттік аудан  $S \text{ см}^2$ , беттік қабатында 1 моль еріген заты бар ерітінді болсын, ендеше адсорбция шамасы:

$$\Gamma = 1/S$$

Егер ерітінді көлемінен еріген заттың өте аз мөлшері бетке шығатын болса, онда беттік керілу  $d\sigma$  азаяды да, соған сәйкес беттік бос энергия да азаяды:

$$dF = S \cdot d\sigma = 1/\Gamma d\sigma \quad (9)$$

Беттік энергияның бұл өзгеруі тепе-теңдік жағдайда сол еріген затты ерітіндіден шығаратын осмостық жұмысқа тең болады:

$$dA = -V d\pi \quad (10)$$

Мұндағы  $V$  – 1 моль зат ерігендегі ерітінді көлемі;  $d\pi$  – ерітіндінің осмостық қысымының өзгеруі;  $dA = dF$ ; олардың мәндерін қоятын болсақ:

$$1/\Gamma d\sigma = -V \cdot d\pi \quad (11)$$

Сұйылтылған ерітінділер үшін Вант-Гофф заңын қолдансақ:

$$d\pi = RT/100M \cdot dc \quad (12)$$

Мұндағы,  $c$  – еріген заттың салмақтың концентрацияға, г/литр;  $M$  – молекулалық масса;  $\pi$  – атм. өлшенсе,  $R=82,07 \text{ см}^3 \text{ атм/град}$ :

Сұйылтылған ерітінділерде көлем концентрацияға кері пропорционал:

$$V = 100 \cdot M/C \quad (13)$$

$V$  мен  $d\sigma$  –ның мәндерін орнына қойсақ:

$$1/\Gamma \cdot d\sigma = -RT/C \cdot dc \quad (14)$$

(14) - теңдеуді математикалық түрлендіріп,  $\Gamma$ -ні тапсақ Гиббстің теңдеуін алуға болады:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Әрине бұл теңдеу сұйылтылған ерітінділер үшін қорытылып шығарылғандықтан сұйылтылған ерітінділерге қолданылады. Егер қоюлығы жоғары ерітінділер болса, онда теңдеудегі  $C$  орнына заттың активтілігін ( $a$ ) қоюға болады.

Гиббс теңдеуі тәжірибе жүзінде бірнеше рет тексеріліп, оның дұрыс екені расталды. (Мак-Бен, Фрумкиннің тәжірибелері).

Гиббс теңдеулеріндегі  $d\sigma/dc$  - өрнегі Ребиндердің ұсынысы бойынша *беттік активтілік* деп аталынады, оны Гиббстің құрметіне *Гиббс* деп те атайды. Оның өлшемі бірлігі – эрг  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

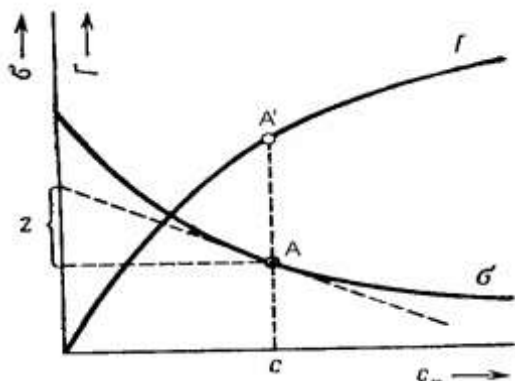
Гиббс теңдеуінен мыналарды байқауға болады:

1) егер беттік активтілік теріс шама болса ( $d\sigma/dc < 0$ ), онда оң адсорбция  $\Gamma > 0$  болады. Бұл еріген зат – БАЭ болғанда жүзеге асады, яғни беттік керілу БАЭ-дың әсерінен кемиді де, оң адсорбцияны байқауға болады.

2) егер беттік активтілік оң шама болса ( $d\sigma/dc > 0$ ), онда керісінше теріс адсорбция  $\Gamma < 0$  болады. Бұл еріген зат - БАЕЗ болғанда орындалады. Өйткені БАЕЗ-дың ерігіштігі өте жақсы болғандықтан оның қоюлығы бетке қарағанда көлемде көбірек болады.

3) егер беттік активтілік нөлге тең болса ( $d\sigma/dc = 0$ ), онда адсорбция құбылысы болмайды, яғни  $\Gamma = 0$ . Бұл индеференттік

заттарда байқалады, өйткені олар ерігенде беттік керілу өзгермейді, сол себепті адсорбция құбылысы да болмайды.



11.2 -сурет. Гиббс теңдеуі бойынша адсорбция изотермасын салу

Гиббс теңдеуін пайдалана отырып БАЗ-дың беттік керілу изотермасы бойынша олардың адсорбциясының изотермасын салуға (сызуға) болады. (11.2 – сурет). Ол үшін беттік керілу изотермасындағы кез-келген бір нүктені (мысалы 0 нүктесі) алып, сол нүктеге – суреттегідей етіп жанама және координат осьтеріне

параллельдер жүргіземіз. Сонда ордината осындағы жанама мен нүктеден абсциссаға жүргізілген параллель арасындағы кесіндінің ( $z$ ), сол нүктеден абсциссаға түсірілген перпендикуляр кесіндіге ( $C$ ) қатынасы мынаған тең:

$$Z/C = - d\sigma/dc;$$

Мұндағы –  $d\sigma/dc$ -ның мәнін Гиббс теңдеуіне қойып, адсорбция шамасын табуға болады:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{RT} \quad (16)$$

Мысалы, А нүктесіне есептеліп табылған  $\Gamma$ -нің шамасы адсорбция изотермасының қисығында А' нүктесіне келіп тұр. Дәл осы сияқты беттік керілу изотермасындағы бірнеше нүктелерге  $\Gamma$ -нің сәйкес мәндерін тауып, адсорбция изотермасын салуға болады.

### 2.3. Шишковский теңдеуі. Траубе – Дюкло ережесі

Ерітіндідегі беттік керілудің еріген заттың (БАЗ) қояулығына тәуелділігін Шишковский теңдеуімен көрсетуге болады. Оны 1908 жылы Киевте Шишковский қаныққан органикалық қышқылдардың судағы ерітіндісін зерттей отырып, ерітінді беттік керілуінің еріген зат қояулығына байланыстығын тәжірибеден алынған мәліметтерге сүйене отырып тапқан:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln(1 + C/A) \quad (17)$$

Мұндағы  $\sigma_0$  – судың беттік керілуі.  $\sigma$  – ерітіндінің беттік керілуі. А, В – тұрақты шамалар. В- беттік активтік заттардың табиғатына тәуелсіз, 20° с үшін 0,2 – ге тең шама. 1/А – беттік активтік

заттардың әрқайсысында болатын тұрақты шама, кейде оны *меншікті капиллярлық тұрақтылық* деп атайды.

Шишковский теңдеуі көбінде молекулаларында көміртек атомдары 8- ден кем болып келетін органикалық қышқылдардың беттік керілуін есептеуде өте дұрыс мәліметтер береді.

1/А-ның, яғни меншікті капиллярлық тұрақтылықтың БАЗ – дың құрылысына байланыстылығын Дюкло мен Траубе жасаған заңдылыққа сүйене отырып көрсетуге болады.

Біз бұрын БАЗ – дың молекулалары дифильдік болып келетінін айтқан болатынбыз. БАЗ –дың полярлық ( гидрофильдік) бөлігі дипольдік шағы көп болатын функциялық топтардан тұрады. Мысалы: - COOH; - OH; -NH<sub>2</sub>; - SH; -CN; -NO<sub>2</sub>; - CHO; - SO<sub>3</sub>H сияқты функциялық топтар. Ал БАЗ – дың полярсыз (гидрофобтық) бөлігі алифаттық немесе ароматтық радикалдардан тұрады. БАЗ – дың радикалдарының ұзындықтары олардың беттік активтілігіне әсерлерін тигізеді. Алғаш Дюкло 1878 жылы, кейінірек Траубе 1891 жылы қаныққан органикалық қышқылдардың судағы ерітінділерінің беттік керілуін зерттей зерттей отырып, олардың бет пен ауа арасындағы беттік активтілігі радикалдардың ұзындығы артқан сайын көбейетіндігін байқады.

БАЗ-дың радикалдары бір метилендік топқа (- CH<sub>2</sub>) артқан сайын оған сәйкес беттік активтілік 3- 3,5 (орташа – 3,2) есе артатынын да Дюкло мен Траубе көрсеткен. Сол себептен бұл заңдылықты *Траубе – Дюкло ережесі* деп атайды. Бұл ережені басқаша да тұжырымдауға болады: егер қаныққан органикалық қышқылдардың радикалдарының ұзындықтары арифметикалық прогрессиямен өссе, онда оларға сәйкес беттік активтік геометриялық прогрессиямен өседі.

Міне дәл осындай заңдылықты Шишковский теңдеуіндегі 1/А мәнінде де байқауға болады, яғни оның мәні БАЗ – дың радикалдардың ұзындығына байланысты жоғарғы заңдылыққа сәкес өзгереді. Алғаш Дюкло, кейінірек жалпы түрде Траубе көрсеткен бұл заңдылықты былайша түсіндіруге болады.

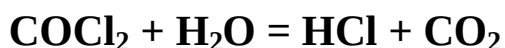
Көмірсутекті радикалдық ұзындығы өскен сайын олардың судағы ерігіштігі азаяды да, олар көлемнен бетке қарай ұмтылады.

Жоғарыда тұжырымдалғандай Дюкло–Траубе ережесі тек бөлмелі температурада ғана орындалады. Ал температура жоғарылаған сайын 3,2 қатынасы 1-ге дейін азаяды, оның себебі

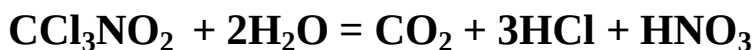
температура өскен сайын десорбцияның нәтижесінде беттік активтілік кемиді де, гомологтық қатар мүшелерінің беттік активтіліктерінің айырмашылығы азаяды. Тағы бір айта кететін жай – ол Дюкло-Траубе ережесінің БАЗ-дың тек судағы ерітінділеріне қолданылатындығы. Олардың полярсыз, яғни органикалық еріткіштердегі ерітінділері үшін Дюкло – Траубе ережесі керісіншіе болады. Олай болатын себебі радикалдардың ұзындықтары өскен сайын олардың (БАЗ-дың) органикалық еріткіштері өседі де, олардың беттен көлемге қарай таралуы артады.

### **3. Қатты дене – газ жанасу бетіндегі адсорбция**

Қатты денелердің бетінде де сұйықтар сияқты артық бос беттік энергия болады да, олар ол энергияны берілген жағдай үшін ең аз мөлшеріне дейін азайтуға тырысады. Қатты денелердің, әсіресе өте ұнтақталған қатты денелердің газдар мен бу, еріген заттарда адсорбциялануы сол беттік энергияны кеміту бағытында жүреді. Неғұрлым дененің беттік ауданы көп болса, соғұрлым адсорбцияланатын газдың мөлшері де көп болады. Сол себептен көбінде адсорбент ретінде көмірден, не сүйектен алынатын активтелген көмір, силикагель ( $\text{SiO}_2$ ) т.б. беттік ауданы көп болатын қатты денелер қолданылады. Мысалы, активтелген көмірдің бір грамының беттік ауданы активтендіру тәсіліне байланысты  $300 - 1000 \text{ м}^2$  дейін жетеді екен. Активтелген көмір өнеркәсіпте ауаны тазарту үшін, улы газдармен жұмыс істегенде қолданылады. Улы газдармен жұмыс жасағанда қолданылатын активтелген көмір улы газдарды тек адсорбцияланып әсер етіп, оларды ыдыратады. Мысалы, өте улы қосылыстар – фосген мен хлорпикриннің активтік көмірде ыдырауын былай көрсетуге болады:

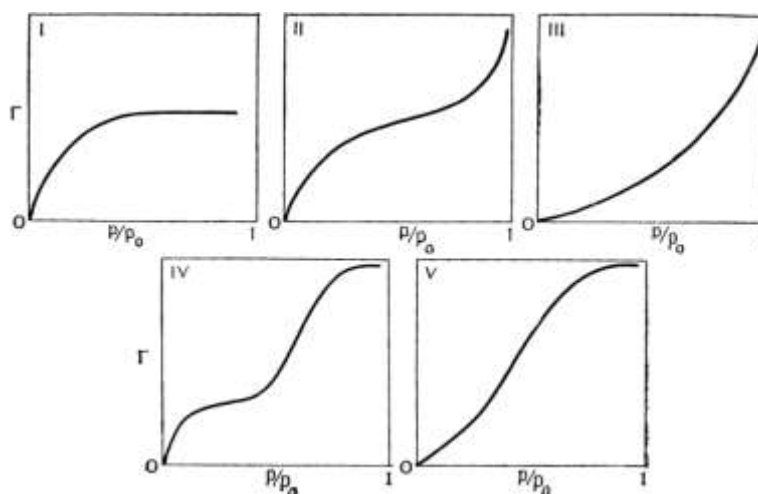


немесе



Газдардың адсорбциясын өлшеу мәліметтері әдетте адсорбция изотермасы ретінде көрсетіледі. Онда ордината осіне адсорбцияланған тәуелділік тұрақты температурада қарастырады. Адсорбция шамасы газ бен будың қысымдары артқан сайын өседі, алайда әртүрлі газдардың изотермаларының пішіндері әрқалай болады. Газдар адсорбциясына тән изотермалардың бес түрі 11.3

көрсетілген. Суретте абцисса осінде газдың салыстырмалы қысымы көрсетілген.



11.3 – сурет. Әртүрлі адсорбциялық изотермалар

11.3-суреттегідей координаталарында әртүрлі адсорбциялық изотермалардың айырмашылығы өте айқын білінеді. Изотерманың 1- түрі адсорбцияның қанаққан бу қысымынан төмен қысымында – ақ шекті мәніне жеткендігін сипаттайды. Бұл *Ленгмюрлік* адсорбция, немесе мономолекулалық адсорбцияға сәйкес келеді. Бұл жағдайда қатты дене беті адсорбтив молекулаларының бір қабатымен жабылған. Изотерманың 2 – түрі көп жағдайда кездесетін изотерманың қарапайым түрі, 3- изотерма сирегірек кездеседі, ол көп қабатты немесе полимолекулалық адсорбцияға сәйкес келеді. Бұл жағдай өте жіңішке саңылау (капиллярлы) болмайтынын адсорбенттерде кездеседі және онда капиллярлық конденсация құбылысы болмайды. Егер адсорбент молекулаларының өзара әрекеттесуі, олардың молекулалары мен адсорбенттің әрекеттесуінен әлсіз болса изотерманың 2- түрін, ал керісінше болғанда 3- түрдегі изотерма алуға болады. 2- ші және 3- ші жағдайда адсорбцияның шектік мәні болмайды да, қаныққан бу қысымында будың суға айналуы, немесе конденсация болады. 4- ші және 5-ші изотермаларда полимолекулалық адсорбцияға сәйкес келеді. Бұл жағдайларда адсорбенттің өте жіңішке қуыстары (капиллярлары) болғандықтан, сол капиллярлар адсорбент молекулаларымен толған кезде адсорбция өзінің шектік мәніне жетеді. Мұндай адсорбенттерге будың суға айналуы будың қаныққан қысымынан төменгі қысымда – ақ бола береді. Газдардың қатты дене бетіндегі адсорбциясы адсорбенттің қасиеті емес, сол

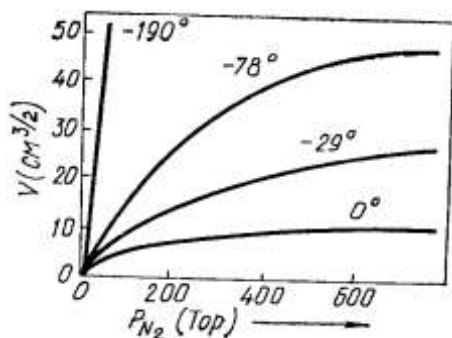
сіңірілетін газдардың (адсорбтивтердің) табиғатына байланысты. Оны 11.1 – кестеден көруге болады.

Газдардың активтелген көмірдегі адсорбциясы ( $t^0 = 25^0 \text{ C}$ )

**11.1 – кесте.**

| Газ             | A м <sup>3</sup> /МКГ | T <sub>қн, К</sub> | T <sub>криз, Т</sub> | Газ               | A м <sup>3</sup> /МКГ | T <sub>қн, Т</sub> | T <sub>криз, Т</sub> |
|-----------------|-----------------------|--------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub>  | 5                     | 21                 | 33                   | N <sub>2</sub> O  | 54                    | 183                | 310                  |
| N <sub>2</sub>  | 8                     | 78                 | 126                  | HCL               | 72                    | 190                | 221                  |
| O <sub>2</sub>  | 8                     | 91                 | 154                  | H <sub>2</sub> S  | 99                    | 211                | 373                  |
| CO              | 9                     | 83                 | 133                  | NH <sub>3</sub>   | 181                   | 240                | 405                  |
| CO <sub>2</sub> | 48                    | 195                | 304                  | COCl <sub>2</sub> | 440                   | 265                | 456                  |

Жалпы адсорбцияның изотермиялық процесс екенін жоғарыда айттық. Ендеше температура артқан сайын адсорбция азаяды да, керісінше десорбция құбылысы күшейеді. Оны осы екі құбылыс арасында болатын тепе- теңдікке Лө-Шателье принципін қолдану арқылы түсіндіруге болады.



**11.4 – сурет. Адсорбцияның температураға тәуелділігі**

11.4-суретте әртүрлі температурадағы адсорбцияның изотермалары көрсетілген. Суреттен температура неғұрлым төмен болса, соғұрлым адсорбцияның көп болатынын байқауға болады.

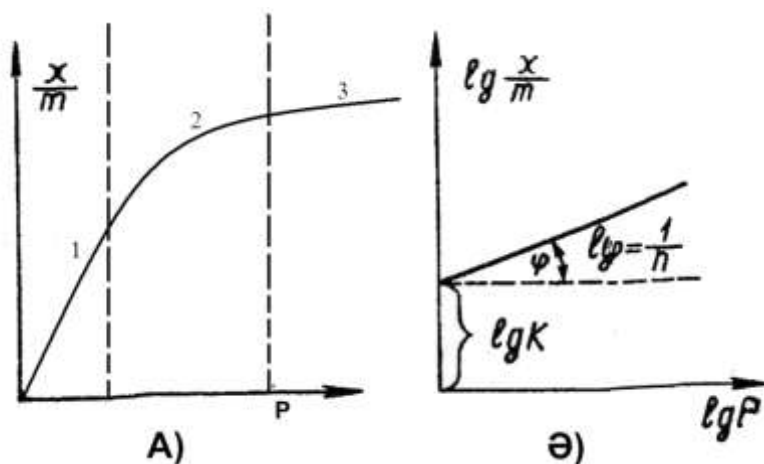
Адсорбция изотермаларынан қысымның артуы адсорбцияланған газ мөлшерін

көбейтетінін көруге болады. Алайда қысымның газ мөлшеріне әсері изотерманың әр бөлігінде әртүрлі болады. Оны 11.5<sup>a</sup> – суреттен байқауға болады.

Газдың қысымы аз болғанда қысым (P) мен газ адсорбциясының (x/m) арасында тура пропорционалдық тәуелділік болады (11.5<sup>a</sup> – сурет, изотерманың бірінші бөлігі).

Қысымды әрі қарай жоғарылатқанда газ адсорбциясы өседі, бірақ олардың арасындағы тура пропорционалдық байланыс бұзылады. Адсорбцияның өсу қарқындылығы онша болмайды (изотерманың 2- бөлігі). Ал аса жоғарғы қысымда адсорбция белгілі бір шегіне жетіп, оның мәні өзгермей қалады да,

изотерманың оған сәйкес бөлігі абцисса осіне параллель болады (изотерманың 3 – бөлігі).



11.5 – сурет

Изотерманың 2- ші бөлігін Фрейндлих теңдеуі жақсы сипаттайды. Ол тәжірибе нәтижесінде алынған мәліметтер бойынша қорытылған:

$$X/m = K \cdot P^{1/n} \quad (18)$$

Мұндағы,  $X/m$  - адсорбенттің бірлік массасындағы адсорбцияланған газ мөлшері.  $P$  – газдың тепе – теңдік қысымы.  $K$  – және  $1/n$  - адсорбция константалары, олардың мәндерін тәжірибелік мәліметтер бойынша есептеп табады. Ол үшін (18) – теңдеуді лагорифмдеп жазады:

$$\lg x/m = \lg K + 1/n \lg P \quad (19)$$

Осы 19 – теңдеуді пайдаланып, график тұрғызса (11.5<sup>б</sup> – сурет), онда түзу сызықтың ординатаға қиылысқан кесіндісі  $\lg K$  – ны береді де, ал ол қисықтың бұрышының ( $\varphi$ ) бұрышының тангенсі  $1/n$  – константасының мәнін береді.

Алайда осылайша табылған константалар изотерманың (11.5<sup>а</sup> – сурет) тек 2- бөлігін жақсы сипаттайды да, ал изотерманың 1- ші және 3 – ші бөліктері үшін ол константалардың ешқандай функциялық мәні болмайды. Бұл бөліктерді Ленгмюр теңдеуі арқылы сипаттауға болады.

### 3.1 Мономолекулалық және полимолекулалық адсорбциялар. Қатты дене бетінің ауданын анықтау

Адсорбцияның физикалық және химиялық болып бөлінетінін жоғарыда айттық. Газдардың қатты дене бетіндегі адсорбциялары

да адсорбент пен адсорбтив арасындағы байланыстардың табиғатына байланысты физикалық және химиялық болып екіге бөлінеді. Бірінші жағдайда олардың арасында ван-дер-ваальстік күштер әсер етсе, екінші жағдайда – химиялық күштер болады. Адсорбция экзотермиялық процесс болғандықтан екі жағдайда да жылу бөлінеді. Бірінші жағдайда, яғни физикалық адсорбцияның жылуы 10-30 кдж/моль аралығында болса, хемосорбцияның жылуы 40-200 кдж/моль аралықтарында болады. Егер физикалық адсорбция болу үшін ешқандай активтендіру энергиясы қажет болмаса, хемосорбцияның активтендіру энергиясы 20- 150 кдж/моль аралықтарында болады. Бұдан химиялық адсорбция кезінде адсорбент пен адсорбтив аралығында химиялық қосылыстардағы атомдардың арасындағыдай байланыстардың болатынын байқауға болады. Адсорбцияның осы екі түрінің бір-бірінен тағы бір айырмашылығы – химиялық адсорбция кезінде қатты дене бетінде адсорбтивтің тек бір ғана мономолекулалық қабаты түзіледі, өйткені атомдардың қашықтығы 0,2-0,3 нм-ден асқанда химиялық күштің әсері өте нашар болады. Ал физикалық адсорбция кезінде қатты дене бетінде адсорбтив молекулаларының бірнеше қабаты түзілуі мүмкін, оны *полимолекулалық адсорбция* дейді.

Мономолекулалық және полимолекулалық адсорбциялардың мәліметтерін қатты дене бетінің ауданын анықтауға қолдануға болады.

Алдымен мономолекулалық адсорбцияны түсіндіретін Ленгмюрдің теңдеуіне (теориясына) тоқталайық. 1915 жылы американдық ғалым Ленгмюр теориясын тұжырымдауда мынадай қағидаларға сүйенді:

1. Адсорбция валенттілік күштер арқылы жүзеге асады;
2. Адсорбция адсорбент бетінің бәрінде емес, тек оның активтік орталықтарында ғана жүреді. Ол орталықтар күш өрістері қанықпаған атомдар мен молекулалардың болуы салдарынан болады. Оларды, яғни активтік орталықтарда газ молекулалары ұсталынып тұрады. Адсорбенттің беттік атомдары неғұрлым қанықпаған болса, соғұрлым орталықтардың активтіліктері көбірек болады;
3. Адсорбциялық күштердің әсер ету радиусы өте аз, сол себептен әрбір активтік орталық адсорбтивтің тек бір молекуласын

ғана адсорбциялайды да бір- молекулалық (мономолекулалық) қабат түзеді;

4. Адсорбент бетінде адсорбцияланған газ берік ұсталмайды, бір молекуланың орнын басқа бір молекула басып, адсорбцияның динамикалық тепе-теңдігі орнығады.

Оларға сүйене отырып, Ленгмюр адсорбент бетінің адсорбтив молекулаларымен байланысқан бөлігін  $\theta$ , ал байланыспай қалған бөлігін  $(1-\theta)$  деп белгіледі.  $\Gamma$ - адсорбцияның шамасы. Егер адсорбция жүрмесе, онда  $\theta=0$ ,  $\Gamma=0$  болғаны. Егер адсорбция құбылысы өте жақсы жүрсе және барлық активтік орталық адсорбтив молекулаларымен толық толтырылса, онда  $\theta=1$  және  $\Gamma=\Gamma_{\infty}$ . Бұдан  $\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty}$ , яғни адсорбция мен шектік адсорбцияның ( $\Gamma_{\infty}$ ) қарым-қатынасы беттің адсорбтив молекулаларымен жабылған бөлігін көрсетеді.

Тұрақты температурада адсорбцияның динамикалық тепе-теңдігі орныққанда адсорбция жылдамдығы мен десорбция жылдамдығы өзара тең ( $V_a=V_d$ ).

Адсорбция жылдамдығы қысым мен адсорбенттің бос бетінің үлесіне тура пропорционал:

$$V_a = K_a P \cdot (1-\theta) \quad (20)$$

Мұндағы  $K_a$ - адсорбция жылдамдығының константасы.

Ал десорбция жылдамдығы адсорбент бетінің тек адсорбтив молекулаларымен жабылған бетінің үлесіне тура пропорционал:

$$V_d = K_d \cdot \theta \quad (21)$$

Мұндағы  $K_d$  – десорбция жылдамдығының константасы.

Адсорбциялық тепе-теңдік орныққанда осы екі процесс жылдамдықтары тең болады дедік, ендеше ( $V_a=V_d$ ):

$$K_a P (1-\theta) = K_d \cdot \theta \quad (22)$$

Бұл (22)-теңдеуден:

$$\theta = K_a \cdot P / (K_d + K_a P) \quad (23)$$

(23)- теңдеудің оң жағының алымын да, бөлімінде  $K_a$ -ға бөлсек:

$$\theta = P / (K_d / K_a + P) \quad (24)$$

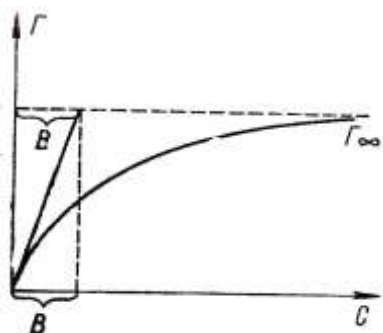
Мұнда  $K_d / K_a = \text{const}$ , оны  $B$  әрпімен белгілеп, ал  $\theta$  -ні  $\Gamma / \Gamma_{\infty}$  өрнегімен алмастырып, мынадай теңдеу аламыз:

$$\Gamma / \Gamma_{\infty} = P / (P + B) \quad (25)$$

(25)-теңдеуден:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} P / (B + P) \quad (26)$$

Бұл теңдеуді *адсорбция изотермасының Ленгмюр жасаған теңдеуі* деп атайды. Ол басқаша айтқанда асимптотасы  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$  болатын гиперболаның теңдеуі (11.6 – сурет). Ленгмюр теңдеуіндегі қысым шексіздікке ұмтылса, онда  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ . Егер қысымның мәні  $B$ -дан әлдеқайда артық болса ( $P \gg B$ ), онда  $B$ -ның шамасын ескермеуге болады, ендеше  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ . Ал керісінше  $P \ll B$  болса, онда:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} P / (B + P)$ ;  $\Gamma = 1/B \cdot \Gamma_{\infty} P = K' P$  яғни адсорбция қысымға тура пропорционал болады.



11.6 – сурет

Бұдан адсорбция изотермасының Фрейндлих теңдеуі түсіндіре алмайтын екі шектік бөлігін (1-ші және 3-ші) Ленгмюр теңдеуімен жақсы түсіндіруге болатынын көреміз.

Ленгмюр теңдеуі адсорбциялық қабат, бір – яғни мономолекулалық деген ұғымнан шығады. Алайда адсорбциялық қабаттың көп, полимолекулалық болатын

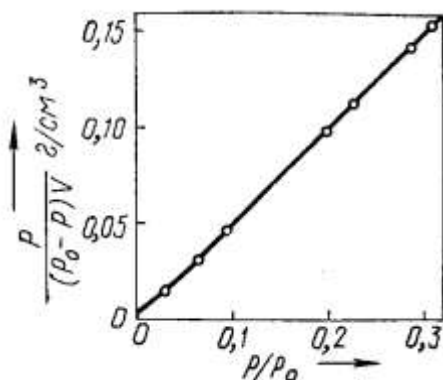
жағдайлары да бар. Оны Поляни алғаш көрсетсе, кейінірек Брунауэр, Эммет, Теллер полимолекулалық қабат түзетін адсорбцияның теориясын сол Ленгмюр мен Поляни көзқарастарын біріктіре отырып жасады. Сол себептен осы авторлардың фамилияларының басқы әріптері қысқартылып алынып, қысқаша *БЭТ теориясы* деп аталынды. Бұл теория бойынша:

$$P / (P_0 - P) V = 1 / K \cdot V_m + (K - S) / K \cdot V_m \cdot P / P_0 \quad (28)$$

Мұндағы  $P$  – газдың тепе-теңдік қысымы;  $P_0$  – қаныққан бу қысымы;  $V$  – адсорбцияланған газдың көлемі;  $V_m$  – моноқабатты толтыруға қажетті газдың көлемі;  $K$  – тұрақты шама.

(28)- теңдеуді қысқаша *БЭТ теңдеуі* деп атайды. БЭТ теңдеуін катты дененің (адсорбенттің) беттік ауданын есептеуге қолданады.

11.7 - суретте ордината осіне  $P / (P - P_0) \cdot V$ , абсцисса осіне  $P / P_0$  мәндерін салып азоттың  $TiO_2$  бетінде адсорбциялану мәліметтерін пайдаланған. Суреттен тәжірибелік мәліметтер БЭТ теңдеуімен жақсы сипатталатыны көрініп тұр, өйткені координаталары салынған екі өрнектердің арасында түзу сызықты байланыс бар. Ордината осіне түзудің қилысу кесіндісінен  $1 / K V_m$ -ді табуға болады, ол  $= 0,0054 \text{ г/см}^3$ , осы шаманы біле отырып және қисық қиғаштық бұрышының тангенсіне  $\text{tg} \varphi = (K - 1) / K \cdot V_m = 0,54 \text{ г/см}^3$ ,



**11.7 - сурет. Азоттың  $\text{TiO}_2$  бетіндегі адсорбциясы. БЭТ изотермасының қолданылуы**

моноқабаттағы молекулалар саны.

(29)-теңдеуден адсорбенттің меншікті ауданын анықтауға болады:

$$S = N_m \cdot A \quad (30)$$

$N_m = V_m / 22412 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  болғандықтан:

$$S = 2,68 \cdot 10^{13} \cdot V_m \cdot A \quad (31)$$

A-ның мәні көптеген  $\text{N}_2$ , Ar, Kr сияқты газдар үшін өте жоғары дәлдікпен анықталған. Сол себептен оның мәнін газдарда адсорбциялау кезінде адсорбент, яғни қатты дене бетін анықтауға пайдаланады:  $A_{\text{N}_2} = 16,2 \cdot 10^{-16}$ ;  $A_{\text{Ar}} = 16,6 \cdot 10^{-16}$ .  $A_{\text{Kr}} = 21,0 \cdot 10^{-16}$ .  $A_{\text{N}_2}$ -нің мәнін және жоғарыда табылған  $V_m$ -нің мәнін 31- теңдеуге қойып  $\text{TiO}_2$ -нің меншікті бетін табуға болады:

$$S = 7,9 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Дәл осы сияқты басқа да адсорбенттердің меншікті аудандарын анықтауға болады.

#### **4. Қатты дене – ерітінді жанасу бетіндегі адсорбция**

Қатты дене мен ерітінді арасындағы адсорбциясының лиозольдердің түзілуі мен бұзылуының және тұрақтылығының негізін түсіндіретін болғандықтан коллоидтық химия үшін маңызы зор. Енді адсорбцияның осы түріне тоқталайық. Қатты дене мен ерітінді арасындағы адсорбция, қатты дене мен газ арасындағы адсорбцияға жалпы алғанда ұқсас. Алайда қарастырып отырған адсорбцияның өзіне тән қиындықтары бар. Соның нәтижесінде осы уақытқа дейін қатты дене мен ерітінді арасындағы адсорбцияның жалпы теориясы жоқ. Бұл адсорбцияны түсіндіру үшін кейде бұның газ бен қатты дене арасындағы адсорбциясына ұқсастығын

одан  $K=101$  және  $V_m=1,82 \text{ см}^3/\text{г}$ .  $V_m$  – шамасы адсорбцияның тәжірибелік мәліметтерінен анықталады, оның шамасы адсорбент бетіне тура пропорционал:

$$V_m = S \cdot d = N_m \cdot A \cdot d \quad (29)$$

Мұндағы d-молекуланың диаметрі, ол адсорбциялық қабаттың қалыңдығын көрсетеді; A-бір молекуланың орнығу ауданы;  $N_m$ -

пайдаланып, (дұрысырақ айтқанда газ бен ерітіндідегі еріген заттың ұқсастығын пайдаланып) Лэнгмюр, Фреиндlich теңдеулерін қолдануға болады. Жалпы қатты дененің адсорбциясының қиындығына (қатты дене бетінің күйі және оны сандық өлшеудің қиындығы) қоса ерітіндінің қатты денедегі адсорбциясының тағы қосымша қиындықтары болады. Олар біріншіден: қатты дене де еріген заттың ғана адсорбциясы емес оған қоса еріткіштің адсорбциясы қосарлана жүруінен, яғни бәсекелік адсорбция болады.

Екіншіден адсорбцияның молекулалары мен еріткіштің молекулалары арасындағы әрекеттесудің болуынан. Ал егер еріткіштегі еріген зат электролит болатын болса, онда адсорбция иондық болады. Оны да еске алу керек.

Міне осы айтылған ерекшеліктерге сүйене отырып қатты дене мен ерітінді арасындағы адсорбцияны біз оны жалпы сапалық түрде қарастыру мен ғана шектелеміз. Көбінде бұндай адсорбцияның 2 түрлі жағдайы қарастырылады. Олардың біріншісі – молекулалық адсорбция яғни электролит еместердің адсорбциясы, екінші электролиттердің адсорбциясы, бұл электролиттің иондарының бірі таңдамалы түрде адсорбцияланғанда болады. Енді осыларға жеке-жеке тоқталайық.

#### 4.1 Ерітіндінің молекулалық адсорбциясы

Ерітінділердің қатты денеге адсорбцияланғандағы үш жағдайын қарастырайық:

Егер еріген заттың молекулалары еріткіштің молекулаларына қарағанда адсорбенттің бетіне көп адсорбцияланса, онда *оң адсорбция* болады ( $\Gamma > 0$ ).

Егер еріткішіміз еріген заттан көп болса, *теріс адсорбция* ( $\Gamma < 0$ ), ал егер заттың концентрациясы адсорбенттің беті мен ерітінді көлемінде бірдей болса, адсорбция болмайды ( $\Gamma = 0$ ).

Осы үшеуінің ішіндегі практикалық маңызы зор, оң адсорбция. Оң адсорбция кезіндегі 1 г. адсорбенттегі ерітіндіден молекулалық адсорбцияланған заттың мөлшерін (шамасын)  $a$ , формула бойынша былайша табуға болады:

$$a = (C_0 - C_1) \cdot V / m \cdot 1000 \quad (32)$$

Мұндағы  $C_0$  және  $C_1$  адсорбенттің бастапқы және тепе-теңдік концентрациясы, моль/ литр;  $V$ - адсорбцияға түсетін ерітіндінің

көлемі, л;  $m$ -адсорбенттің массасы, г.; 1000- ауыстыру коэффициенті (Өлшейтін шаманы моль/г айналдыру үшін).

Егер қатты дененің беті белгілі болса, онда адсорбция шамасын 1өлшем бетке есептейді. (Көбінде  $1\text{ см}^2$ -қа).

Көпшілік жағдайларда сұйылтылған ерітінділер үшін молекулалық тепе-теңдік адсорбцияның адсорбтивтің концентрациясына байланыстылығын өзімізге белгілі Фреиндlich немесе Лэнгмюр теңдеуінен көрсетуге болады.

#### **а) Еріткіштің табиғатының молекулалық адсорбцияға әсері**

Ерітіндінің қатты дене бетіндегі адсорбциясы бәсекелік адсорбция екенін айттық. Ендеше неғұрлым еріткіш бетте нашар адсорбцияланатын болса, соғұрлым еріген затымыз жақсы адсорбцияланады. Басқаша айтқанда заттардың беттік керілуінің еске алсақ, БАЗ-дың беттік керілуі аз шама еріткіштің беттік керілуі неғұрлым көп болса, соғұрлым ол бетте нашар адсорбцияланады да, керісінше еріген зат бетте жақсы адсорбцияланады. Міне осы себепті қатты дене бетіндегі судағы ерітінділердің адсорбциясы органикалық ерітінділердің адсорбциясынан күшті болады. Органикалық еріткіштердің беттік керілуі аз шама екені бізге бұрыннан мәлім.

Ерітінділердің қатты дене бетіндегі адсорбциясын еріткіштердің жұғу жылуы, диэлектрлік (өтімділігі) тұрақтылығы сияқты шамаларымен сипаттауға болады.

Егер еріткіш адсорбтивті өте жақсы ерітетін болса, онда адсорбция нашар болады. Бұл Траубе-Дюкло ережесін де шығатын қорытынды. Шындығында да егер органикалық қаныққан қышқылдардың органикалық еріткіштегі (мысалы бензолдағы) ертіндісін гидрофилдік адсорбентте (мысалы  $\text{SiO}_2$ ) адсорбциялайтын болсақ, онда қышқылдардың молекулалық салмақтары өскенде олардың адсорбциясы өспейді. Қайта Траубе-Дюкло ережесіне керісінше азаяды. Өйткені жоғарыда айтылғандай органикалық қышқылдардың молекулалық салмақтары өскен сайын олардың бензолдағы еруі де күшейеді. Ендеше олардың адсорбциясы азаяды екен. Ерітіндінің қатты дене бетіндегі адсорбциясына еріткіштің табиғатына ғана емес сонымен қатар адсорбент пен адсорбтивтің қасиеттері де әсерлерін тигізеді.

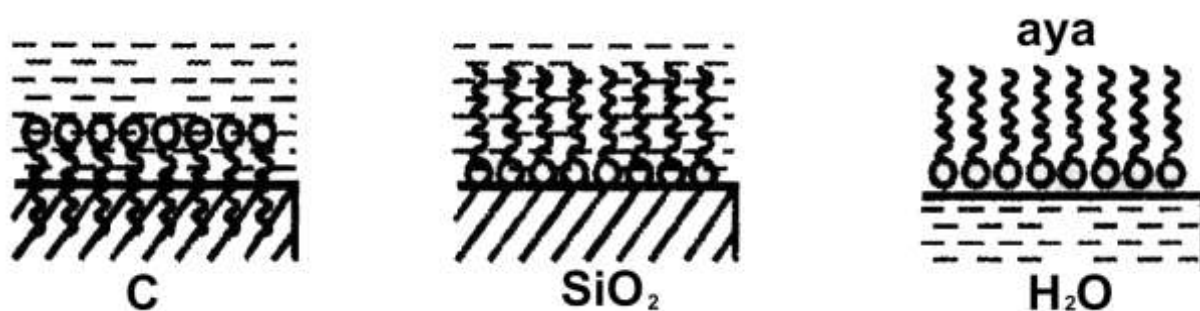
#### **ә) Адсорбент пен адсорбтивтің қасиеттерінің әсерлері.**

Адсорбция шамасына адсорбенттің полярлығы мен уақ тесіктерінің әсерлері де өте күшті болады. Полярлы адсорбенттердің полярлы адсорбтивті, ал полярлы емес адсорбенттердің полярлы емес адсорбтивтерді жақсы адсорбциялайтыны белгілі. Ал адсорбенттердің уақ тесіктерінің адсорбцияға әсерлері сол адсорбтивтің молекулалары мен уақ тесіктердің шамларының қатынасына байланысты болады. Егер тесік шамалары өссе, ал адсорбтив молекулаларының шамасы аз болса ертіндінің қатты денедегі адсорбциясы көбейеді. Ал адсорбтивтің молекулаларының шамалары тесіктердің шамаларының жоғары болса, онда олардың тесікке енуі қиындайды да, адсорбция шамасы аз болады, не адсорбция нашарлайды. Әрине егер қатты дене беті тегіс болса, онда жоғарыда да айтылғандай болмайды.

Адсорбцияға адсорбтивтік химиялық табиғатының да әсері күшті, алайда бұлардың арасындағы байланысты тікелей жалпы түрде айтуға болмайды. Өйткені бірдей адсорбтивтердің өзі адсорбент пен ортаның (яғни еріткіштің) полярлығына байланысты әртүрлі адсорбциялануы мүмкін. Соған қарамастан адсорбцияның адсорбтивтің табиғатына байланыстылығы Ребиндер ұсынған *полярлықты теңдестіру ережесімен* анықталады. Бұл ереже бойынша С адсорбтивінің адсорбциясы егер бөлу бетін түзететін фазалардың (А және В фазалары) полярлығын теңестіруге тырысатын болса, яғни А мен В фазаларының полярлығының айырмашылығын азайтатын жағдайда ғана болады. Басқаша айтқанда С-ның адсорбциясы оның диэлектрлік тұрақтылығы (өтімділігі) А мен В фазаларының диэлектрлік өтімділіктері ( $\epsilon_A$  және  $\epsilon_B$ ) аралығында болатын болса жүреді:

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ немесе } \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$$

Бұдан неғұрлым еріген зат пен ертіндінің полярлығының айырмашылығы көп болса, соғұрлым затымыз еріткіште нашар ериді. Ендеше оның беттегі адсорбциясы жақсы болады. П. А. Ребиндердің ережесі бойынша БАЗ молекулалары адсорбент пен ортаның бөлу беттерінің полярлық бөлігімен полярлық фазаға, полярлық емес бөлігімен полярлық емес фазаға қарап орналасады. Оны сұлба түрінде былай көрсетуге болады:



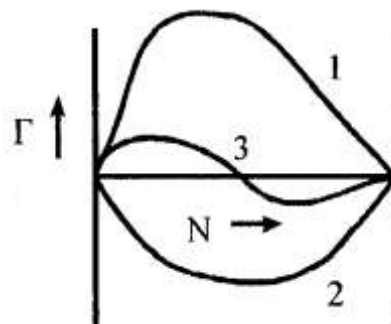
11.8-сурет. Әртүрлі бөлу бетіндегі дифильдік молекулалардың орналасуы

Бұл жоғарыда айтылған жағдайлардан басқа адсорбция шамасының неге байланыстылығын көрсететін белгілі бір жағдайлар үшін қолданылатын дербес ережелер бар. Мысалы заттың молекулалық салмағы артқан сайын оның адсорбциясы да күшейеді. Міне бояғыш заттар мен алколоидтардың жақсы адсорбциялануы осы себептен, яғни олардың молекулалық салмақтары жоғары. Ароматтық заттардың алифаттық заттардан, ал қанықпаған қосылыстардың қаныққан қосылыстардан жақсы адсорбцияланатыны сияқты т.б. дербес ережелерді де айта кеткен жөн.

#### б) Температура мен ерітінділердің концентрацияларының әсерлері

Газға қарағанда сұйықтықта диффузия шамасының аздығына байланысты ерітіндінің адсорбциясы газдың адсорбциясынан баяулау жүреді. Оны жылдамдату үшін көбінде жүйені араластыру керек. Әсіресе үлкен молекулалардың өте уақ тесікті, яғни капиллярлы адсорбенттегі адсорбциясы өте баяу жүреді. Міне бұндай жағдайлар үшін адсорбциялық тепе-теңдік болмайды да.

Температура көбейген сайын ерітіндінің беттегі адсорбциясы нашарлайды, әрине газдардың адсорбциясымен салыстырсақ ерітіндінің адсорбциясының кемуі баяулау болады. Алайда кейбір жағдайларда температура өскен сайын нашар еритін адсорбтивтік еріткіште еруі өседі де, ерітіндінің тепе-теңдік концентрациясының өсуіне байланысты адсорбция шамасы



11.9 – сурет. Г – нің адсорбтивтің мольдік үлесіне (N) тәуелділігі

да өсуі мүмкін. Мысалы бұндай құбылыс гептандағы нефталинінің гидроксилденген  $\text{SiO}_2$  бетінде адсорбцияланғанында байқауға болады. 11.9 - суретте Гиббстік адсорбция шамасының ( $\Gamma$ ) адсорбтивтік мольдік үлесінің өсуіне ( $N$ ) байланыстылығы схемалық түрде көрсетілген. Бұндағы 1 қисық алдымен өте жылдам көтеріліп максимум арқылы өседі де, оған 0-ге дейін төмендейді. Бұл 1 қисығымыз адсорбтивтің күшті, ал еріткіштің нашар адсорбцияланғандағы  $N$  мен  $\Gamma$  арасындағы байланысты көрсетеді. Бұндағы  $N$ -нің белгілері бір мәнінде адсорбцияның кемуі  $N$ -нің жоғары мәнінде бет пен көлемде адсорбтивтік концентрациясы өте көп болады да және бірдей болады.

11.9 - суреттегі 2-ші изотерма теріс адсорбцияны сипаттайды, яғни адсорбтив нашар, ал еріткіш өте күшті адсорбцияланғандағы  $\Gamma$  мен  $N$ -нің байланыстылығын көрсетеді. Бұл адсорбцияның да абсолюттік мәні алғаш түзу сызықты өсіп, максимумге жетеді де, ал адсорбтивтің концентрациясы өте жоғары болғанда 0-ге жетеді.

Ал суреттегі 3 изотерма компонентерді нашар адсорбцияланғандағы  $\Gamma$  мен  $N$ -нің байланыстылықты көрсетеді. Бұл жағдайда Гиббстік адсорбцияның алғаш оң болып,  $N$ -нің белгілі бір мәнінен бастап оның шамасы теріс болатыны көрініп тұр. Бұл да  $N$ -нің жоғарғы мәнінде 0-ге тең болады. Изотерманың (3) абсцисса осімен қиылысу нүктесінде көлем мен беттегі ерітіндінің концентрациясы бірдей, бұндай жағдайда қарастырып отырған адсорбентіміз қоспаларды бөле алмайды. Бұл құбылысты *адсорбциялық азеотропия* деп атайды.

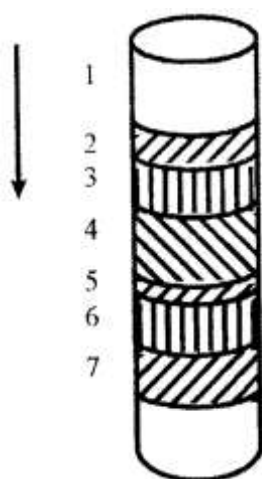
Тағы бір айтып кететін нәрсе егер полярсыз еріткіштегі БАЗ-дың ерітінділерінің адсорбциясын қарастырсақ, кейбір жағдайларда БАЗ қалыңдығы 0,05-0,5 мк болатын полимолекулалық қабаттар түзеді екен. Б. В. Дерягин мен Г. И. Фукстің шәкірттерімен бірге жасаған еңбектерінде ондай қабаттарында механикалық қасиеттері ерітіндінің қасиеттерінің өзгеше және сол БАЗ-дың құрылысы мен молекулалық салмағына байланысты болатындығын көрсетілген.

#### **4. 2 Ерітінділердің адсорбциясының маңызы**

Ерітіндінің адсорбциясының көптеген физика-химиялық процесстердегі маңызы зор. Олар көбінде өсімдік және жануарлар организмдеріндегі көптеген процестермен де тікелей байланысты. Қоректі заттарды сіңіру, алдымен олардың табиғи катализаторлардың – ферменттердің бетіне жиылуынан басталады.

Техникада молекулалық адсорбция көп қолданылады. XVIII-ғасырдың өзінде-ақ Т. Е. Ловиц көмір арқылы әр түрлі ерітінділерді тазартуға болатындығын көрсетті. Қазіргі кезде қанттың (сироптарын) шырындарын тазарту активтік көмір арқылы жүзеге асырылады. Майлайтын сұйықтарды (немесе майларды) адсорбент ретінде қолданылатын топырақтар арқылы тазартуға болады.

Көптеген өте аз тараған элементтерді ерітіндіден адсорбция арқылы бөліп алуға болады. Аналитикалық химияда өте қиын бөлінетін қосылыстардың да адсорбция арқылы бөлуге болады. 1903 ж. орыс ғалымы М. С. Цвет адсорбцияға негізделген хроматография тәсілін ашты. Бұл тәсілмен Цвет құрамы күрделі хлорофилді жеке бөліктерге бөлді. Адсорбцияның хроматографиялық негізін қысқаша былайша түсіндіруге болады. Түтікше (адсорбциялық колонка) арқылы әртүрлі заттар еріген ерітіндінің көп уақыт бойы жібереді. Ал түтікшеміз кез келген адсорбентпен толтырылған. Мысалы,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  т.б.



**11.10 – сурет. Хлорофилл хроматографиясы**

Міне ерітінді адсорбенттен өткенде түтікшенің жоғарғы жағында жақсы адсорбцияланатын заттар қалады да, ал төменгі жағында нашар адсорбцияланатын заттар жиналады. Әрине ерітіндіміздің жоғарыдан төмен қарай стрелка бағытымен қозғалатын болса. Шындығында да адсорбенттің жоғары қабаттарында нашар адсорбцияланатын заттардың болуы мүмкін емес, өйткені адсорбенттің бойымен ерітіндінің жаңа порциясы

/бөлігі/ өткенше нашар адсорбцияланатын заттарды күшті адсорбцияланатын заттар ығыстырып шығады. Осының нәтижесінде әр түрлі компоненттермен қаныққан түтікшеде көптеген зоналар болады. Егер компоненттер түсті болатын болса, оларды түсі арқылы ажыратуға болады. Егер компоненттер түссіз болып бірақ люменесценциялық қабілеті болатын болса, олардың шекарасын зонаға ультракүлгін сәулелер түсіру арқылы анықтауға болады. Жеке компоненттерді бөлу үшін зоналардағы адсорбенттерді бір-бірімен араластырмай бөліп алады да, оларды

адсорбцияланған компоненттерді белгілі бір еріткіштер арқылы жиып алуға болады.

Міне химиялық жолмен бөлінбейтін кейбір заттарды хроматография тәсілімен осылайша бөліп алуға болады. Біз жоғарыда тек колонналық хроматография тәсіліне ғана тоқталдық. Әрине хроматографияның көптеген түрлері болады. Олар ығысу, газдық, газ-сұйықтық, тұнбалық т.б. хроматографиялар. Олар толығырақ аналитикалық химия курсына қарастырылатын болғандықтан біз оларға жеке-жеке тоқталмаймыз. Қазіргі кезде хроматографиялық әдістер дәрілік заттарды, витаминдерді, энзим, алколоид, т.б. заттарды бөлу үшін қолданылады. Жасанды жолмен алынған трансурандық элементтерді ашу үшін хроматографияның ролы күшті болды. Мысалы №99 энштейний (Es), №100 фермий (Fm) және №101 менделеевий (Md) элементтері хроматография әдісі бойынша бөлінген болатын.

#### **4.3 Электролиттердің адсорбциясы**

Біз жоғарыда ерітінділердің молекулалық адсорбциясына тоқталдық. Егер ерітіндіміздегі еріген зат электролит болып келсе, онда олардың адсорбциясының өзіне тән ерекшеліктері болады. Күшті электролиттерді толық диссоцияланады деп қарастыруға болады. Ендеше оларды адсорбциялау тек адсорбциялық күштердің әсерімен ғана емес, сонымен қатар электрлік күштердің де әсерімен болады. Осыған байланысты ондай адсорбциялардың теорияларының теория және практикаға маңызы зор өзіндік ерекшеліктері болады. Көбінде практикалық маңызы көп ерітінділер электролиттердің судағы ерітіндісі болғандықтан, төменде осындай ерітінділердің адсорбциясына тоқталамыз.

##### **а) Иондық адсорбция**

Электролиттердің иондарға адсорбцияланатынын айтып кеттік. Ендеше электролиттің адсорбциясы деп отырғанымыз сондағы *иондардың адсорбциясы*. Олардың адсорбциясы адсорбенттердің табиғатына байланысты болады. Иондар поляризацияланатын болғандықтан олар полярлы молекулалардан тұратын, иә иондардан тұратын беттерде ғана адсорбцияланады. Сондықтан иондық адсорбцияны көбінде *полярлық адсорбция* деп те атайды. Беттің зарядталған микроучасткалары өзінің зарядына қарама-қарсы зарядталған иондарды адсорбциялайды. Ал адсорбцияланбаған электролиттердің иондары электростатикалық

тарту күштерінің әсерінен адсорбцияланған иондардың маңында болады да, олар мен бірге бірігіп адсорбент бетінде қос электрлік қабат түзеді. Бұл қабаттың құрылысы жөнінде келесі тарауда толығырақ айтамыз. Иондардың адсорбциялану қабілетіне олардың радиустарының әсерлері күшті. Егер бірдей валентті иондардың адсорбциясын қарастырсақ онда неғұрлым ионның радиусы көп болса, соғұрлым оның адсорбциясы күшті болады. Бұның себебі екі түрлі.

Біріншіден: ионның радиусы үлкен болса, оның полеризациясы күшті сол себепті адсорбция да күшті болады.

Екіншіден: егер ионның радиусы үлкен болса, оның гидратациясы азаяды. Ал гидратацияның иондар арасындағы адсорбцияны азайтатыны белгілі. Өйткені гидраттық қабаттар электрлік әрекеттесуді азайтады. Міне осының нәтижесінде ионның радиустары өскен сайын оның адсорбциясының да өсетіні көрініп тұр.

Иондардың ортамен байланысуымен азаюына қарай бір қатарға орналасатын қатарды *лиотропты қатар*, немесе *Гофмейстер қатары* деп атайды. Бір валентті катиондар үшін оны былайша жазуға болады.



Екі валентті катиондар:  $\text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Sr}^{+2} < \text{Ba}^{+2}$ , ал бір валентті аниондар төмендегіше орналасады:



Иондардың адсорбциясы олардың валенттіліктеріне күшті тәуелді болады. Неғұрлым иондардың валенттіліктері жоғары болса, соғұрлым ол бетке күшті адсорбцияланады. Мысалы әр түрлі валентті катиондар адсорбциялық қабілеттігі бойынша төмендегідей орналасады:  $\text{K}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Th}^{+4}$ . Кристалдардың бетінде сол кристалдардың құрамында болатын иондардың адсорбциясының коллоидтық химияда маңызы зор. Бұл адсорбцияны кристаллизация құбылысы ретінде қарастыруға болады, яғни кристалдық торды сол иондардың толтыруы деп қарастыруға болады. Панет пен Фаянстың ережесі бойынша кристалдың торына тек сол кристалды түзетін иондар мен атомдар ғана орналасады. Мысалы, AgJ кристалы КЖерітіндісінде болса, онда бетке J<sup>-</sup> адсорбцияланады. Егер AgJ кристаллы AgNO<sub>3</sub> -дің ерітіндісінде болса, онда бетке Ag<sup>+</sup> - ны адсорбцияланады.

Кристалдық торды толтыру үшін тек кристалл құрамына кіретін иондар ғана емес, сонымен қатар оларға *изоморфтық иондар* да бетте адсорбцияланады. Мысалы, жаңағы  $\text{AgI}$  кристалы үшін  $\text{I}^-$  ионына изоморфты  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  иондарын айтуға болады. Кристалдық тормен мықты байланысты кристалда болатын иондар ғана емес, сонымен қатар кристалдың бетінде болатын атомдар тобына (группасына) жақын атомдар топтары да бере алады екен.

Мысалы, көмір органикалық радикалдарды күшті ұстаса, алюминий оксидтері мен гидроксидтері оттегісі бар топтарды өздерімен жақсы байланыстырады.

#### **4.4 Иондардың алмасу адсорбциясы**

Егер адсорбент бетіне электролит адсорбцияланған болса, ондай сорбенттерге басқа электролит жанасқанда алмасу адсорбциясын байқауға болады. Әрине алмасу адсорбциясы болу үшін сорбенттің адсорбциялық ынтықтылығы бұрынғы адсорбцияланған иондарға қарағанда ерітіндідегі иондарға басым болу керек. Алмасу адсорбциясы дұрысырақ айтқанда сорбенттің қос электрлік қабатымен ерітіндінің арасында болады. Алмасу адсорбциясы кезінде қос электрлік қабатқа қанша ион енсе, сонша ион ерітіндіге өтеді. Әрине адсорбцияланған ион мен ерітіндіге бөлінген иондардың таңбалары бірдей болады.

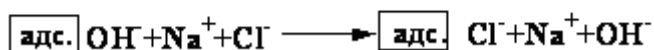
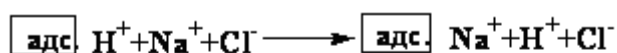
Адсорбцияланған адсорбенттердің иондарымен тек басқа текті иондардан ғана емес, адсорбенттің молекулалары диссоцияланатын жағдайдағы пайда болатын иондар да алмаса алады.

Алмасу адсорбциясының көптеген ерекшеліктері бар. Соған қосымша жеке-жеке тоқталғанымыз жөн. Біріншіден: алмасу адсорбциясының арнаулы бағыты болады, яғни белгілі бір иондар ғана алмаса алады. Басқаша айтатын болсақ, алмасу адсорбциясына қатты фазаның табиғаты оның электрлік қабатының құрылысының және адсорбцияланатын иондардың табиғатының әсерлері өте күшті. Адсорбенттегі адсорбцияланған иондар мен ерітіндідегі олармен алмаса алатын иондардың химиялық табиғатына байланысты адсорбенттерді екі топқа бөлуге болады: *қышқылдық* және *негіздік* деп.

Қышқылдық адсорбенттер қышқылдар сияқты ерітіндіде иондарға катиондарын ғана алмастырады, ал негіздік адсорбенттер негіздерге ұқсас, тек аниондарды ғана алмастырады. Көптеген амфотерлік адсорбенттер де болады, олар белгілі бір жағдайда

катиондарын алмастырса, басқа бір жағдайда аниондарын ғана алмастырады. Алмасу адсорбциясының осы ерекшеліктері табиғаты жағынан химиялық құбылысқа (реакцияға) жақын екенін көрсетеді. Екіншіден: алмасу адсорбциясы барлық жағдайда қайтымды болмайды. Үшіншіден: алмасу адсорбциясы молекулалық адсорбциядан баяу жүреді. Егер адсорбенттің бетіндегі емес көлем ішіндегі иондары алмасуға түссе, онда алмасу адсорбциясы одан да баяу жүреді. Төртіншіден: алмасу адсорбциясы кезінде ортаның рН-ы өзгеруі мүмкін.

Әрине бұл, егер адсорбенттің иондарымен алмасатын иондар сутек, иә гидроксил иондары болған жағдайда болады. Егер адсорбент басқа катионға сутек ионын алмастырса, ортаның рН-ы азаяды, керісінше басқа анионға гидроксил ионын алмастырса ортаның рН-ы көбейеді. Бұларды схемалық түрде былайша көрсетуге болады:



Алмасу адсорбциясы кезінде қатты дене бетіндегі алмасатын иондарды (1және 2 ион) сан жағынан Б. П. Никольский (1939) теңдеуімен сипаттауға болады:

$$\frac{g_1^{\frac{1}{z_1}}}{g_2^{\frac{1}{z_2}}} = K \times \frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}}$$

Бұндағы  $g_1$  және  $g_2$  адсорбенттегі алмасатын иондардың мөлшері,  $a_1$  және  $a_2$  ерітіндідегі алмасатын иондардың активтіліктері,  $z_1$ ,  $z_2$  - иондардың валенттілігі. К-тұрақты шама. Егер  $z_1=z_2$  онда бұл теңдеуді былайша жазамыз:

$$g_1/g_2 = K_1(a_1/a_2) \quad (34)$$

Егер электролиттің концентрациясы аз болса, онда активтілік ( $a$ ) орнына электролиттің концентрациясын қоюға болады.

$$g_1/g_2 = K_1(C_1/C_2) \quad (35)$$

Алмасу адсорбциясының егін шаруашылығы мен биология және техникада маңызы зор. Топырақ өзінің бойына белгілі бір иондарды ғана жұтып ұстай алады. Өсімдіктерге қажет тыңайтқыштардың құрамында болатын  $K^+$  және  $NH_4^+$  катиондарын

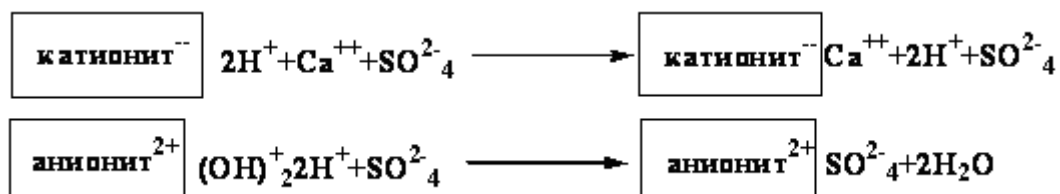
топырақ өз бойында жақсы ұстайды. Бұл иондардың орнына топырақ өз бойынан  $\text{Ca}^{++}$  және  $\text{Mg}^{++}$  катиондарын бөледі. Кейбір  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  сияқты иондар топырақта тіпті жұтылмайды. Бұл жөнінде толық мәліметтер К. К. Гедроцудың (1933 ж.) еңбектерінде көрсетілген. Техникада да алмасу адсорбциялары көп жағдайларда қолданылады. Мысалы мақта маталарын бояу үшін қолданылады. Бояу кезінде олар бояулардың түсті катиондарын сіңіріп алып, техникалық процесстер кезінде өздерінің бойында болатын  $\text{Ca}^{++}$  катионын бөліп шығарады.

Алмасу адсорбциясы кермек суларды жұмсату мақсатына кеңінен қолданылады. Кермек сулардың құрамында болатын  $\text{Mg}^{++}$  және  $\text{Ca}^{++}$  иондары суды техникада қолдануды зиянды ететінін бізге белгілі. Сабындар кермек суда  $\text{Ca}^+$  мен  $\text{Mg}^{++}$  қосылыстарына айналып суда ерімейді де, оның үстіне өздерінің жуғыштық қасиетін жоғалтады. Кермек суда пісірілген тамақ дәмсіз және қатты болады, т. б. кермек судың тұрмыста зиянды болатынын көрсететін мысалдар көп. Міне осындай кермек суларды жұмсарту үшін Ганс алюмисиликатты сорбентті пайдалануды ұсынды. Оны Ганс *пермутит* деп атады. Пермутиттің формуласын былайша көрсетуге болады:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кермек суды пермутит арқылы жұмсартуды схемалық түрде былай жазуға болады.



Соңғы кездерде суды жұмсарту үшін пермутиттің орнына табиғи минералдар глаукониттер және жасанды түрде алынатын *ионалмастырғыш шайырлар* қолданылады. Ионалмастырғыш шайырлар жөнінде ҰМҚ химиясында толығырақ айтылады. Ионалмастырғыш шайырларды *иониттер* деп те атайды. Егер адсорбент шайыр катиондарын алмастыратын болса, *катиониттер* мен аниондарын алмастырса *аниониттер* деп аталады. Кәдімгі суда катиониттер мен аниониттер салынған ерекше сүзгілер арқылы өткізіп оларды еріген электролиттерден тазартып, тазалығы жағынан диссоциацияланған судай су алуға болады. Оны схемалық түрде төмендегідей көрсетуге болады:



Бұл процесс кезінде иониттеріміз өздігінен регенарацияланатын болғандықтан суды осылай тазарту өте қолайлы, тиімді, әрі арзанға түседі. Алмасу адсорбциясы басқа жолмен алу қиын болатын өте сұйылтылған ерітінділерден керекті затымызды жиып алуға қолданылады. Осы жолмен мысалы, күмісті және көптеген радиактивті металдарды ерітінділерден шығарып алуға болады. Алмасу адсорбциясы аналитикалық химияда ерітінділерді титрлеу кезінде эквиваленттік нүктені табу үшін қолданылады. Алмасу адсорбциясының өмірде қолдануы тек жоғары айтылған мысалдар мен шектеліп қоймайды, оларды практикада қолдану жылдан жылға көбейе түсуде.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Сорбция дегеніміз не? Адсорбция, абсорбция жете капиллярлық конденсация құбылыстарының ерекшеліктері қандай?

2. Адсорбция неге өздігінен жүреді? Физикалық адсорбция мен химиялық адсорбцияның қандай айырмашылықтары бар? Адсорбцияның өзіне тән ерекшеліктері қандай? Адсорбцияның жалпы термодинамикалық теңдеуін көрсетіп, дербес жағдайлар үшін адсорбция изотермасының, адсорбция изобарасының, адсорбция изопикнасының және адсорбция изостерасының теңдеулерін жазыңыз.

3. Ерітіндінің беттік керілуі қандай факторларға тәуелді болады?

4. Беттік активті заттар (БАЗ), беттік активтік емес заттар (БАЕЗ) және беттік индифференттік заттар (БИЗ) дегеніміз не? Олардың беттік керілуі концентрацияларының артуына байланысты қалай өзгереді?

5. Гиббс теңдеуін қорытып шығарыңыз.

6. Гиббс теңдеуін пайдаланып адсорбция изотермасын қалай салуға болады?

7. Шишковский теңдеуін жазыңыз. Ондағы тұрақты шамалардың ( $V$  және  $1/A$ ) мәндері неге тәуелді?

8. Траубе – Дюкло ережесін тұжырымдаңыз. Ол қандай жағдайларда орындалады?

9. Қатты дене – газ жанасу бетіндегі адсорбцияның әртүрлі изотермаларын көрсетіңіз. Олардың қайсысын қандай жағдайда алуға болады?

10. Температураның адсорбцияға әсерін адсорбция изотермасы арқылы көрсетіңіз.

11. Фреиндlich теңдеуіндегі тұрақты шамаларды ( $K, 1/n$ ) тәжірибе арқылы қалай табуға болады?

12. Мономолекулалық адсорбциясының ( $\Gamma_{\infty}$ ) мәнін қалай табуға болады?

13. Адсорбенттің меншікті ауданын қалай анықтайды?

14. Молекулалық адсорбцияны қандай формула арқылы анықтайды?

15. Молекулалық адсорбцияға қандай факторлар қалай әсер етеді?

16. Ребиндердің полярлықты теңгеру ережесі қалай аталады? Оны қандай теңсіздіктер арқылы өрнектеуге болады?

17. Электродиттің қатты дене бетіндегі адсорбциясының қандай ерекшеліктері бар?

18. Гофмейстердің лиотроптық қатары дегеніміз не? Оны бір валентті катиондар және аниондар үшін қалай жазуға болады?

19. Иондардың алмасу адсорбциясының ерекшеліктері қандай болады?

20. Иондардың алмасуын сандық түрде қалай сипаттауға болады?  
Б.П.Никольский теңдеуін жазыңыз.

21. Кермек суларды қалай жұмсартуға болады?

22. Ионалмастырғыш шайырлар (иониттер) дегеніміз не? Оларды не үшін қолдануға болады?

23. Лэнгмюр теңдеуіндегі константаларды қалай анықтайды?

24.  $20^{\circ}\text{C}$  пропан қышқылының беттік керілуін өлшегенде мына мәліметтер алынды:  $C, \text{кмоль/м}^3$  0,1 0,233 0,952 2,0  $\sigma \cdot 10^{-3} \text{Н/м}$  65,6 60,0 45,66 38,75  $\sigma = f(c)$   $\Gamma = f(c)$ ,  $-\infty = f(c)$  графиктерін сызып,  $\Gamma_{\max}$  және  $S$ -ті есептеңіз.

25. Май қышқылының бір молекуласының алатын бетінің ауданы  $S = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ , тығыздығы  $d = 0,978 \text{ кг/м}^3$  және молекулалық салмағы  $M = 88$ . Май қышқылы молекуласының ұзындығын ( $l$ ) есептеңіз.

26. Лэнгмюр теңдеуі бойынша  $292 \text{ K}$  изоамил спиртінің мына концентрациядағы ерітінділері үшін  $\Gamma$  мәнін есептеңіз.  $C, \text{кмоль/м}^3$  0,02; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7;  $\Gamma_{\max} = 8,7 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$ ;  $K = 42$ .

27. Судың беттік керілуі  $\sigma = 73,05 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ , ал  $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  ерітіндісінің ( $d = 1,143 \text{ г см}^3$ )  $\sigma = 72,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$   $\Gamma$  шамасын есептеңіз.

28. Егер мономолекулалық қабат түзілетін болса  $273^{\circ}\text{K}$  және  $1 \text{ атм}$  қысымда аммиактың қанша литрі  $25 \text{ г}$  активтелген мөлшерде

адсорбцияланады? Көмірдің бетін  $950 \text{ м}^2$ , ал молекулалық диаметрін  $3\text{А}^0$  деп алыңыз.

29. Катализатордың 1 грамы моноқабат түзілгенде қалыпты жағдайда  $83\text{г}$  азотты адсорбциялайтын болса, онда оның бетінің ауданы қандай болғаны? Азот молекуласының алатын ауданын  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  деп алыңыз.

30. Активтелген көмірдің меншікті ауданы  $400 \text{ м}^2 / \text{г}$ . Метанолдың тығыздығы  $288\text{К}$ -де  $0,7958 \text{ г см}^{-3}$ .  $1\text{г}$  көмірдің моноқабат түзілгенде  $288\text{К}$ -де адсорбциялайтын максималды көлемін анықтаңыз.

• ***XI-тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:***

Сорбциялық құбылыстарды, олардың түрлерін; физикалық және химиялық адсорбцияны; ерітінді және газ жанасу бетіндегі адсорбцияны; беттік – активтік заттарды (БАЗ), беттік – активтік емес заттарды (БАЕЗ); Гиббс теңдеуін және оны қорытып шығаруды, Гиббс теңдеуі бойынша адсорбция изотермасын салуды; Шишковский теңдеуін, Траубе – Дюкло ережесін; қатты дене мен газ жанасу бетіндегі адсорбцияны, әртүрлі адсорбциялық изотермаларды; Фрейндлих теңдеуін және ол теңдеудегі константаларды анықтауды; қатты дене бетінің ауданын анықтауды; Ленгмюр теңдеуін, шектік адсорбцияны ( $\Gamma$ ) анықтауды; қатты дене – ерітінді жанасу бетіндегі адсорбцияны; молекулалық адсорбцияны және оған әсер ететін факторларды; электролиттердің адсорбциясының ерекшеліктері мен заңдылықтарын; алмасу адсорбциясын; адсорбцияның қолдану аймақтарын ***білуге тустісіз.***

## XII-тарау

# КОЛЛОИДТЫҚ ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ ЖӘНЕ КОАГУЛЯЦИЯСЫ

### 1 Жалпы мағлұматтар

Коллоидтық ерітінділердің тұрақтылығы мен коагуляциясы туралы мәселе коллоидтық химияның басты мәселелерінің бірі болып табылады.

Коллоидтық жүйелер, ҮМК ерітінділерінен басқалары, термодинамикалық тұрақсыз жүйелер болып табылады. Мұндай ерітінділер (жүйелер) өздігінен түзілуі мүмкін емес, өйткені, қатты дененің диспергіленуі беттік энергияны арттырады. Қатты дене бөлшектерінде ішкі энергияның өзгеруі нөлден үлкен:  $\Delta U_1 > 0$ , ал ішкі энергияның сольватациялануға байланысты өзгерісі  $U_2$  теріс болады:  $\Delta U_2 < 0$ . Коллоидтар үшін  $\Delta U_2$  шамасы өте аз болады, өйткені, коллоидтардың еріткішпен әрекеттесуі нашар болады. Сондықтан энергияның жалпы өзгерісі мынадай болады:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 > 0.$$

Ал Гиббс энергиясының  $F$  жалпы өзгерісі былайша анықталады:

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ . Энергияның артуы  $\Delta U$  дисперстік фазаның бірқалыпты тартылуына байланысты энтропияның артуымен ( $\Delta S_{\text{араластыру}} > 0$ ) теңгерілмейді (компенсацияланбайды). Нәтижесінде Гельмгольц энергиясының өзгерісі  $\Delta F > 0$ , ол коллоидтық ерітіндінің өздігінен түзілуінің болмайтындығын көрсетеді. Бұдан коллоидтық ерітінділердің термодинамикалық тұрақсыздығы шығады. ҮМК ерітінділері түзілгенде макромолекулалармен еріткіштің күшті әрекеттесуінің салдарынан ішкі энергия өзгерісі  $\Delta U < 0$  болады. Оған сәйкес Гельмгольц энергиясының өзгерісі  $\Delta F < 0$  болады, сондықтан ондай ерітінділердің түзілуі өздігінен жүреді.

Н.П. Песков 1922 жылы ғылымға *кинетикалық және агрегаттық тұрақтылықтар* деген ұғымдар енгізді.

*Кинетикалық тұрақтылық*-ол дисперстік жүйенің салмақ күштеріне қарсы тұрақтылығы. Тұрақтылықтың бұл түрі броундық қозғалыстың болуымен түсіндіріледі. Өйткені, броундық қозғалыстың салдарынан бөлшектің салмақ күштеріне қарсы тұрақты қабілеттілік көрсетеді.

Кинетикалық тұрақтылық факторлары броундық қозғалыстан басқа дисперстілік, дисперсиялық ортаның тұтқырлығы және т.б болады. Бөлшектердің өлшемі азайған (дисперстілігі көбейген) сайын суспензиялардың тұрақтылығы жылдам артады. Дөрекі дисперстік жүйелердің кинетикалық тұрақтылығы өте аз, ал коллоидтық жүйелердікі көп болады. Салмақ күштерінің әсерінен жүзгін бөлшектердің шөгу жылдамдығы өте аз жүйелер *кинетикалық тұрақты жүйелер* деп аталады. Мысалы, кейбір зольдер тұнбаға түспей бірнеше жылдар бойы сақталуы мүмкін.

*Агрегаттық тұрақтылық*-ол берілген жүйенің өзінің дисперстілік дәрежесін сақтау қабілеттілігі. Тұрақтылықтың бұл түрі бір жағынан, коллоидтық бөлшектердің бірдей зарядтарының болуымен түсіндіріледі, ол бөлшектердің үлкен агрегаттарға бірігуіне кедергі жасайды. Екінші жағынан, коллоидтық бөлшектердің маңында еріткіш молекулаларынан тұратын сольваттық (гидраттық) қабаттардың болуымен де түсіндіріледі.

Б.В.Дерягиннің зерттеулері сольваттық қабаттардың серпімділігі мен тұрақтылығынан жоғары болып, бөлшектердің бірігуіне кедергі жасайтын «сыналық қысым»тудыратынын көрсетті.

Сонымен, агрегаттық тұрақтылық факторлары кинетикалық тұрақтылықтың факторларынан ерекше екен. Мысалы, температураны жоғарылату бөлшектердің шөгуіне кедергі жасаса, керісінше броундық қозғалыстың арту салдарынан бөлшектердің соқтығысуынан олардың бірігуі де артады екен.

## **2 Коагуляция және электролиттік коагуляцияның ережелері мен ерекшеліктері**

*Коагуляция* деп коллоидтық бөлшектердің әртүрлі факторлардың әсерінен бірігіп іріленуін айтады. Коагуляцияны екі сатыдан тұратын процесс ретінде қарастыруға болады:

1. *Жасырын коагуляция*, оны көзбен көре алмаймыз, тек ультрамикроскоппен байқауға болады.

2. *Айқын коагуляция*, ол кезде оны қарапайым көзбен көруге болады.

Өйткені, бөлшектердің бірігуінің нәтижесінде олардың мөлшері  $\frac{1}{2}$   $\lambda$ -дан үлкен болады да, жарық оларға түскенде шашырамай, шағылады, яғни, өзімізге белгілі опалесценция құбылысын байқаймыз. Мысалы, алтын золы коагуляция кезінде

түсін қызғылт түстен күлгін түске дейін өзгертеді. Сонымен айқын коагуляция кезінде алдымен ерітінді ылайланып, одан опалесценция күшейіп, ақыр аяғы ірі бөлшектер тұнбаға түседі.

Лиофобтық зольдерде жасырын коагуляция өте аз жүреді, ол өте жылдам айқын коагуляцияға ауысады.

Ал ҮМЗ ерітінділерінде жасырын коагуляция өте ұзақ жүреді, тек коагуляция процессі аяқталғанда ғана тоңазытпа (сірне), (кілегей массаның) пайда болғанын байқауға болады.

Коагуляцияға әсер ететін факторлар: температура, механикалық әсерлер, ультрацентрифугалау, жоғары тиімділікті тербелістер, сәуле, электр өрісі, жүйеге басқа заттың енуі (әсіресе электролиттің) және т.б..

Олардың ең маңыздысы және көбірек зерттелген фактор-электролит.

Енді электролит әсерінен болатын коагуляцияға тоқталайық.

*Электролиттік коагуляция.* Зольдердің тұрақтылығының электролит әсерінен өзгеруі коллоидтық жүйелерді алғашқы зерттеушілердің (Ф.Сельми, Т.Грэм, М.Фарадей, Г.И.Борщев) жұмыстарынан-ақ белгілі болатын. Кейін келе Г.Шульце, У.Гарди, Г.Пиктон, О.Линдер, Г.Френдлих, В.Паули, Н.Песков, А.В.Думанский т.б зерттеушілердің жұмыстарының нәтижесінде көптеген мәліметтер жиналып және теориялық негізгі қорытындылар да жасалды. Электролиттік коагуляция теориясының дамуына В.Б.Дерягин, Г.А.Ребиндер және оның мектебі, Ю.М.Глазман т.б үлкен үлес қосты. *Электролиттік коагуляцияның ережелері* деп аталатын, тәжірибе жүзінде көрсетілген олардың негізгі заңдылықтарын қарастырайық.

## **1. Коагуляция табалдырығы**

Коагуляцияны кез-келген электролит тудыра алады, тек оның айқын жылдамдықта жүруі электролиттің белгілі бір концентрациясында болады. Электролиттің айқын коагуляцияны тудыратын ең аз концентрациясын *«коагуляция табалдырығы»* деп атайды. Оны көбінде 1 литр зольдегі миллимоль, иә миллиграмм.экв көрсетеді ( $\gamma_c$ ). Коагуляция табалдырығына кері шаманы электролиттің *коагуляциялық қабілеттілігі* деп аталады (кейде оны *коагуляция күші* ( $P$ ) деп те атайды). Әрине бұл айтылған шамалар бірдей электролиттер үшін әртүрлі зольдерде әртүрлі болады.

$$p = \frac{1}{\gamma_c} \text{ немесе } \gamma_c = \frac{1}{p}$$

## 2. Зарядтардың таңбасының ережесі

Электролиттің коагуляция тудыратын иондарды, әрқашанда таңбасы жағынан коллоидтық бөлшектердің таңбасына қарама-қарсы болады, яғни, оң зарядты коллоидтық бөлшектерді теріс зарядты иондар, ал теріс зарядты коллоидтық бөлшектерді оң зарядты иондар коагуляциялайды. Мысалы,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золі үшін - аниондар, ал  $\text{MnO}_2$  үшін - катиондар.

## 3. Валенттілік ережесі (Шульце-Гардидің I ережесі.

Электролиттің коагуляциялық қабілеттілігі коагулятордың, яғни иондардың валенттілігі артқан сайын күшейеді. Бұл заңдылықты *Шульце-Гарди ережесі* деп те атайды. Оны алғаш Шульце (1882 ж), кейін Гарди (1910 ж) күкіртті қалайыны зерттей отырып көрсеткен болатын.

Мысалы,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  үшін катиондардың ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ) коагуляция табалдырығы мынадай қатынаста болады:

$$\gamma_{\text{СКI}} : \gamma_{\text{CBaCl}_2} : \gamma_{\text{CAlCl}_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (ммоль) } 1 \text{ л зольға}$$

Егер  $\text{K}^+$  ионының коагуляция қабілеттігін 1 деп есептесек, онда:

$$P_{\text{K}^+} : P_{\text{Ba}^{+2}} : P_{\text{Al}^{3+}} = 1:72:494$$

## 4. Коагуляцияның лиотроптық қатары. (Шульце-Гардидің II ережесі)

Бірдей зарядты иондардың коагуляциялық қабілеттері шамалас болғанымен, олардың размерлері мен гидратталу көрсеткіштеріне байланысты екенін байқауға болады. Бірдей иондардың коагуляциялық қабілеттіліктері өзімізге белгілі *лиотроптық қатар* бойынша сипатталады.

Айта кететін бір жағдай, валенттілігі өздерімен бірдей бейорганикалық иондарға қарағанда органикалық иондардың коагуляция қабілеттілігі әлдеқайда жоғары болады.

## 5. Партнер (серік)-иондардың әсері

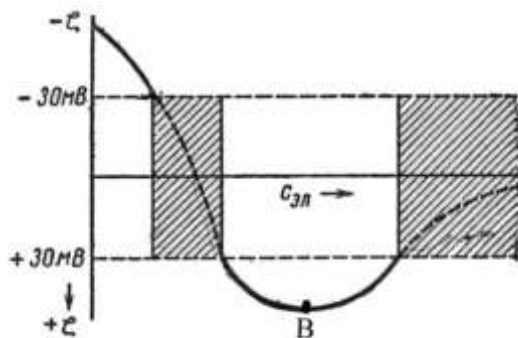
Егер бейорганикалық иондардың коагуляциялық қабілеттілігін қарастыратын болсақ, олардың партнер иондарын бірдей валентті басқа партнермен ауыстырғанда, онда ешқандай өзгеріс болмайды.

Мысалы,  $As_2S_3$  золі үшін  $KCl$ , иә  $KNO_3$  алсақ, олардың айырмашылығы болмайды. Бірақ тағы да бұл ережені органикалық иондарға қолдануға болмайды. Мысалы,  $As_2S_3$  золі үшін  $K^+$  ионының коагуляциялау қабілеттілігі хлоридтен ацетатқа ауысқанда 2 есе, ал хлоридтен цитратқа ауысқанда 5 есе артады екен. Бұл Траубе ережесіне керісінше бағынады.

## 6. Коагуляция мен $\xi$ потенциалдардың байланыстылығы

Көпшілік жағдайда неғұрлым  $\xi$  потенциал мәні аз болса, соғұрлым коагуляция жылдам болады. Алайда лиофобтық зольдердің коагуляциясы  $\xi$ -ның мәні нольге жетпей-ақ (яғни изоэлектрлік жағдайға жетпей-ақ) болады. Сол  $\xi$  потенциалының айқын коагуляция болатын ең үлкен мәнін *дағдарыстық (кризистік) потенциал* деп атайды. Осы кризистік потенциалдың  $\xi$  мәні аз болған сайын коагуляция жылдамдығы арта түседі, ал ең үлкен жылдамдық  $\xi=0$  болғанда ғана болады. Көпшілік жағдайда лиофобтық зольдер үшін кризистік потенциал бірдей болады. Мысалы, 0,03В шамасында болады.  $\xi$  потенциал мен коагуляцияның байланысын иондардың *дұрыс емес қатарлар құбылысынан* айқын көруге болады.

*Дұрыс емес қатарлар құбылысы.* Көп валентті иондар ( $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Th^{+4}$ ) және сол сияқты  $H^+$ ,  $OH^-$  иондарын зольге концентрациясын арттыра отырып қосқанда мынадай құбылысты байқауға болады: алдымен олардың концентрациясы коагуляция табалдырығына жеткенде коагуляция болады да (бұны *коагуляцияның бірінші зонасы* деп атайды), одан әрі олардың концентрациясы өскен сайын зольдің тұрақтылығы арта түседі (*тұрақтылық зонасы*). Ал концентрация белгілі бір шамаға жеткенде қайтадан коагуляция басталады (*коагуляцияның екінші зонасы*). Осындай коагуляцияның



12.1-сурет

бірде болып, бірде болмауын «*коагуляция зоналары*», иә «*дұрыс емес қатарлар құбылысы*» деп атайды. Бұл құбылыс келесі суретте көрсетілген:

Әрине бұл құбылыс көп валентті иондардың әсерінен қайта зарядталу құбылысына

негізделген. Суреттегі штрихталған аймақ коагуляция зоналары, ал олардың арасында тұрақтылық зонасы, оның ең үлкен мәні В нүктесінде болады.

### 7. Зольдердің (үйреншіктену) әдеттену құбылысы

Бұл құбылыс XX ғасырдың басында байқалған болатын. Егер зольге электролитті аз қарқынмен (аз-аздап) қосатын болсақ, онда оның коагуляциялық қабілеттілігі азаяды (керісінше, коагуляциялық табалдырығы көбейеді), әрине электролитті бірден қосқанға қарағанда.

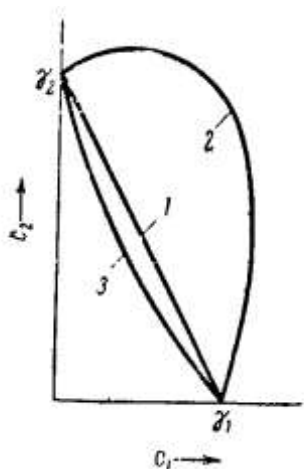
Кейбір жағдайларда керісінше коагуляция қабілеттілігі артады. Оны теріс әдеттену деп атайды. Бұл құбылыстарды әртүрлі түсіндіреді.

### 8. Электролит қоспаларының коагуляциясыға әсері

Зольдердің екі электролиттің қоспасымен коагуляцияланған кезде мынадай үш жағдайды байқауға болады:

1. **Аддитивтік құбылысы.** Бұл жағдайда электролиттердің әсерлері олардың әрқайсысының әсерлерінің арифметикалық қосындысына тең, яғни, екі электролит бір-біріне тәуелсіз әсер етеді. Бұл өте сирек кездеседі. Мысалы, коагулятор-ионының валенттіліктері және гидратталу қабілеттілігі бірдей болғанда байқауға болады. Мысалы,  $KCl$  мен  $KNO_3$  қоспасы оң зарядты бөлшектер үшін, ал  $KCl$  мен  $NaCl$  қоспасы зарядты теріс бөлшектер үшін (12.2-суреттегі 1 қисық).

2. **Иондардың антоганизмі.** Иондардың бір-біріне қарама-қарсы әсерінен коагуляция үшін аддитивтік ережесінен де көбірек электролит жұмсалады. Көбінде электролиттердің адсорбциялық қабілеттілігі әртүрлі болып келгенде байқалады. Ол кезде электролиттер бірінің әсерін бірі жоятындықтан олардың мөлшері аддитивтік ережесінен көп болады (12.2-суреттегі 2 қисық).



12.2-сурет

3. **Иондардың синергизмі.** Бұл кезде электролиттер бірінің әсерінен бірі күшейіп екі электролиттің қоспасының

коагуляцияға жұмсалатын мөлшері аддитивтік ережесінен аз

болады. Бұл *синергизм* құбылысын алдын-ала қандай жағдайларда болатынын жалпы түрде айту қиын (12.2-суреттегі 3 қисық).

### **9. Зольдердің өзара коагуляциялануы**

Егер зарядтары бір-біріне қарама-қарсы екі зольді бір-біріне қосса, онда да коагуляцияның жүргенін байқауға болады. Өйткені, бірінші зольдің қарсы иондары екінші зольге коагулянт ретінде және керісінше, екінші зольдің қарсы иондары бірінші зольге коагулянт ретінде әсер етеді. Мысалы,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  оң зарядты золь, ал  $\text{MnO}_2$  теріс зарядты золь. Оларды өзара араластырғанда өзара коагуляциялану болатынын байқауға болады.

### **10. Коллоидтық қорғау. Алтын саны**

Лиофобтық зольдердің бөліну шекарасында еркін беттік энергия болатындықтан бет адсорбциялық қабат түзуге бейім болады. Ондай қабаттарды БАЗ немесе белоктардың молекулалары түзеді. Адсорбциялық қабат бөлшектердің барлық бетін жабуы міндетті емес. Беттің 40-60% жабылғанда жүйе тұрақтануы мүмкін. Әріна максималды тұрақтылық толық мономолекулалық қабат түзгенде болады.

Мысалы, алтынның зольіне желатинді қоссақ, белок бөлшектерге адсорбцияланып, олардың сыртында қорғағыш қабыршақ түзеді. Желатиннің иондық беті бөлшектерге қосымша оң да, теріс те заряд береді. Белоктың беті су молекулаларын адсорбциялап қосымша қорғауды қамтамасыз етеді. Енді алтын зольіне қосылған натрий хлориді коллоидтық қорғау болмаған кездегіге қарағанда әлсіздеу әсер етеді. Нәтижесінде бөлшектер тұнбайды.

Р.Зигмонди «алтын саны» деген термин енгізді, ол коллоидтық қорғауды сандық түрде сипаттау үшін қажет. Жоғары дисперсті коллоидтық алтынның түсі қызыл болады, оған электролит қосқанда, алтынның дисперстілігі азайып, оның түсі көк болады.

*Алтын саны* деп 10 мл қызыл алтынның зольінің түсін 1 мл 10 %-дық  $\text{NaCl}$  қосқанда көк түске өзгертпейтін коллоидтық қорғаудың миллиграммен өрнектелген мөлшерін айтады.

Алтын саны аз болған сайын коллоидтық қорғау әсері көп болады. Әртүрлі коллоидтық қорғаулардың әсерлері де әртүрлі болады, ендеше, олардың алтын саны да әр түрлі болады.

Зольдердің табиғатына байланысты күміс саны күміс зольдері үшін , күкірт саны күкірт зольдері үшін, рубин саны рубиндік ионго зольдері үшін және т.б анықталған (12.1-кестені қара).

### 12.1-кесте

| Қорғаушы коллоид   | С а н ы   |       |       |         |
|--------------------|-----------|-------|-------|---------|
|                    | алтын     | күміс | рубин | күкірт  |
| Желатина           | 0,01      | 0,035 | 2,5   | 0,00012 |
| Натрий казеинаты   | 0,01      | -     | 0,4   | -       |
| Гемоглобин         | 0,03÷0,07 | -     | 0,5   | -       |
| Жұмыртқа альбумині | 2,5       | 1,5   | 2,0   | 0,025   |
| Декстрин           | 20        | 100   | -     | 0,125   |
| Картофель крахмалы | 20        | -     | 20    | -       |
| Сапонин            | 115       | 35    | -     | 0,015   |

### 3. Электролиттік коагуляцияның сапалық теориялары

Коагуляцияның механизмі туралы мәселе коллоидтық химияның негізгі мәселелерінің бірі. Ол мицеллалық теориямен бірге басталып осы уақытқа дейін дамуда. Сонда да болса бұл мәселе толық шешілмеген нәрсе. Коагуляцияның жалпы теориясын жасауда Кройт пен Дерягиннің жұмыстарының маңызы зор.

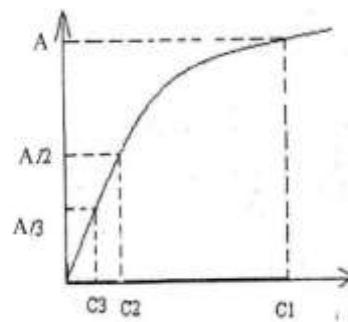
Коагуляция механизмін түсіндіретін теориялық көзқарастың үш бағытын айтқан жөн: химиялық, адсорбциялық, электростатикалық.

1. 1907 жылы Дюкло коагуляцияның химиялық теориясын жасады. Ол коагулятор ион мен стабилизатор-электролиттің арасында химиялық әрекеттесу болады деп есептеді. Соның нәтижесінде аз диссоциацияланатын зат түзіліп, ол коллоидтық жүйені тұрақты етіп ұстап тұра алмай, тұнбаға түсетіндігімен түсіндірді. Бұл теорияны коагулятта ион-коагулятордың болуымен дәлелдеуге болады. Алайда бұл жалпы жағдай емес.

2. 1908 жылы зольдердің адсорбциялық мицеллалық теориясын қалаушылардың бірі Фрейндлих коагуляцияның адсорбциялық теориясын ұсынды. Ол коллоидтық бөлшектердің коагулят-иондарды жұтуы химиялық әрекеттесудің нәтижесінде емес, олардың адсорбциясының нәтижесінде болады деп есептеді.

Коагуляция мен электролиттің концентрацияларының арасындағы байланысты Фрейндлих адсорбция изотермиясы сияқты эмпирикалық теңдеумен көрсетті:  $\alpha = k \cdot c^{1/n}$ ;

мұндағы,  $\alpha$ -коагулятпен байланысқан иондар саны,  $c$ -электролиттің тепе-теңдік концентрациясы,  $k$  мен  $n$  константалар. Химиялық теория түсіндіре алмаған Шульце-Гарди ережесін Фрейндлих адсорбциялық теория арқылы түсіндірді (12.3-сурет). Алайда сандық жағынан бұл теория өте дәл келмейді. Тағы да бұл теорияның мынадай кемшіліктері бар:



12.3-сурет

*Біріншіден*, коагуляция адсорбцияланған электролит пен бейтарапталған потенциал анықтағыш иондардың эквивалентті емес екені белгілі. Мысалы, адсорбция үшін сол эквивалентті мөлшерден де артық электролит керек.

*Екіншіден*, бұл теория бойынша әртүрлі иондардың изотермасы бірдей, ендеше олардың коагуляция табалдырығы бірдей болу керек. Ал бізге бірдей валентті иондардың коагуляция үшін лиотроптық қатардың болатыны белгілі.

3. 1928 жылы Мюллер сол кезде жаңа шыққан күшті электролиттердің Дебай мен Гюккель жасаған электростатикалық теориясын пайдалана отырып коагуляцияның электростатикалық теориясын жасады.

Ол тұрақтылық потенциалы деп  $\xi$  потенциалын қарастырды. Бұнда  $\xi$  потенциалдың кемуі және зольдердің тұрақтылығының кемуі бөлшектердің потенциал анықтағыш иондарының бейтараптануының нәтижесінде кемуімен емес, диффузиялық қабаттың қысылуымен түсіндіріледі. Дебай мен Гюккель теориясындағы күрделі математикалық аппаратты қолдана отырып, ол  $\xi$  потенциалдың кемуі мен электролиттің концентрациясы арасындағы байланысты көрсетті, онымен қатар Шульце-Гарди ережесін де түсіндірді.

Алайда бұл теорияда коагуляция кезіндегі барлық құбылыстарды түсіндіре алмады және де лиофобтық зольдердің коагуляциясы адсорбцияның нәтижесінде болатынын теріске шығарды.

4. 30-шы жылдары (1932 ж) Рабинович коагуляцияның жаңа теориясын жасады, ол алғашқы адсорбциялық (онымен бірге химиялық теорияны да) және электростатикалық теорияны біріктіре қарастырды. Бұл теориялардың біріншісі иондар арасындағы электростатикалық күшті елемесе, екіншісі иондық алмасу адсорбциясын еске алған жоқ болатын.

А.И.Рабинович пен В.А.Каргиннің зерттеулерінің нәтижесінде коагуляцияның өте күрделі процесс екені және оның кем дегенде 2 сатыдан тұратындығы көрсетілді:

1-саты-иондардың алмасу адсорбциясы, бұл өте тез және алмасатын иондардың эквивалентті мөлшерінде болатын саты.

2-саты-ол электролиттердің әсерінен болатын кәдімгі коагуляция, мұнда әрине эквиваленттік сақталмайды. Шульце-Гарди ережесін тек осы саты үшін ғана қолдануға болады. Әрине, бұл айтылған теорияның бәрі коагуляцияны сапалық түрде ғана сипаттайды. Коагуляцияны сандық түрде сипаттайтын теорияны жасауда және коагуляция механизмін түсіндіруге Б.В.Дерягиннің жұмыстарының маңызы зор. Енді соған тоқталайық.

#### **4. Электролиттік коагуляцияның сандық теориясы ДЛФО теориясы**

Екі коллоидтық бөлшек бір-біріне жақындағанда олардың арасында тебілу және тартылу күштері болуы мүмкін. Біріншісі, қос электрлік қабаттың әсерінен болатын электростатикалық тебісу күші, екіншісі, Лондон-Ван-дер-Ваальс күштері.

Лондон-Ван-дер-Ваальс күштерінің үш түрі болады:

1. Дипольдік сәттердің әсерлесуі;

2. Бір молекулалық тұрақты дипольінің басқа молекулаға поляризациялағыштық әсері;

3. Табиғаты кванттық-механикалық күштер. Бұл күштің электрондардың қозғалысының салдарынан кеңістіктік тербеліс жасайтын дипольдық сәттің пайда болуына байланысты болады. Ол тербелістердің жиілігі  $10^{15}$ - $10^{16}$  Гц болады. Бір атомның тербелістік дипольі екінші атомды поляризациялап, нәтижесінде өзара тартылады.

Жеке атомдардың арасында пайда болатын Лондон -Ван-дер-Ваальс күштері атомдар өлшеміндегі шамада болатын өте аз қашықтықта әсер етеді. Коллоидтық бөлшектер әрекеттескенде

дисперсиялық күштердің аддитивтілігінің әсерінен бөлшектер арасындағы әрекеттесу айтарлықтай үлкен қашықтықта әсер етеді.

1937-1940 жылдары бір-біріне тәуелсіз Кеңес Одағында Б.В.Дерягин мен Л.Д.Ландау және Голландияда Э.Фервей мен Дж.Т.Овербек коллоидтық жүйенің тұрақтылығының сандық теориясын дамытты. Солардың фамилияларының бастапқы атымен аталатын ДЛФО теориясы жалпыға бірдей қабылданды. Бұл теорияда Лондон-Ван-дер-Ваальстің тартылу және электрстатикалық тебілу (қос қабаттың әрекеттесуі) күштерінің біріккен әсерлері қарастырылады.

Б.В.Дерягиннің пікірінше, сұйық қабықшамен бөлінген бөлшектер бір-біріне жақындағанда «сыналық қысым»  $\pi$  пайда болады. Ол тартылу және тебілу күштерінің қарым-қатынасына байланысты бөлшектер арасындағы жанасуға кедергі жасайды (оң сыналық қысым) немесе керісінше, олардың жақындауын және коагуляциясын болдырады (теріс сыналық қысым).

Коллоидтық бөлшектердің арасындағы электрстатикалық күш (сыналық қысымның электрстатикалық құраушысы (компоненті)) диффузиялық қабаттың өзара жабылуынан болады және термодинамикалық потенциалдың  $\phi_0$  квадратына тура пропорционал болады. Ол екі бөлшектің ортасының қашықтығы артқанда тез азаяды.

Коллоидтық бөлшектердің беттерімен сұйықтың арасында күшті әрекеттесу болмағанда жалпы сыналық қысым  $\pi$  тартылу күштеріне тәуелді сыналық қысым  $\pi_m$  және диффузиялық қабаттың жабылуынан болатын сыналық қысымның  $\pi_3$  қосындысымен анықталады.  $\pi_m$  шамасына «минус», ал  $\pi_3$  шамасына «плюс» таңбасы қойылады. Әртүрлі зарядталған беттер үшін де  $\pi_3$ -нің таңбасы «минус» болады. Бұл кезде жалпы сыналық қысым таңбасы «минус» болады, яғни, бұл жағдайда бөлшектер арасында тек тартылу ғана болады.

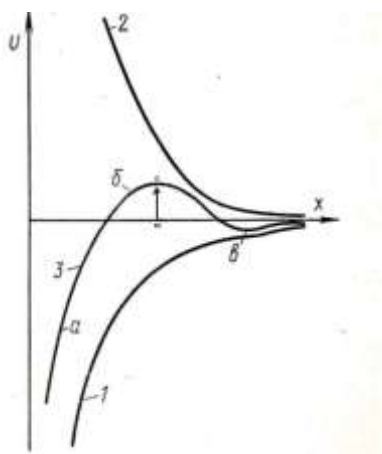
$1 \text{ см}^3$  беттегі бір-бірінен жақын қашықтықтағы екі зарядталған табақшаның арасындағы әрекеттесу энергиясы немесе потенциалдық энергия  $U$  былайша есептеледі:

$$U = U_3 - U_n = \frac{64cRT}{ae} \quad (1)$$

мұндағы,  $U_3$ -электростатикалық әрекеттесу энергиясы;  $U_n$ -Лондон күштерінің әсерінен болатын тартылу энергиясы;  $\alpha$ -қос электрлік қабаттың тиімділік қабатына кері шама;  $x$ -табақшалардың арақашықтығының ортасынан басталатын координата;  $A$ -константа;  $\gamma$ -ның мәні бойынша анықталады:

$$\gamma = \frac{\exp(zF\phi_0 / RT) - 1}{\exp(zF\phi_0 / RT) + 1} \quad (2)$$

мұндағы,  $z$ -иондардың заряды,  $\phi_0$ -термодинамикалық потенциал.



**12.4-сурет. Қатты бөлшек бетінен қашықтаған сайын потенциалдық энергияның өзгерісі: 1-тартилу энергиясы; 2-тебілу энергиясы; 3-екі энергияның қосындысы**

Келесі суретте (12.4-сурет) (1)-тендеуді графикалық түсіндіру көрсетілген. 1-қисық тартилу энергиясы мен бөлшектің (потенциалдар) арасындағы қашықтықтың артуына байланысты өзгерісі, 2-қисық тебілу энергиясының, ал 3-қисық олардың қосындысының өзгерісін көрсетеді.

Суреттен коллоидтық бөлшектердің ара қашықтығы аз болғанда тартилу күштері басым болады (3-ші қисықтағы а-участкесі). Салыстырмалы алыстау қашықтықта да

тартилу күштері басымдау (3-ші қисықтағы в-участкесі), ал орташа шамамен  $\sim 100\text{нм}$  қашықтықта тебілу күштері басым болуы мүмкін. Ол диффузиялық қабат қалың болған жағдайда (электролиттің сұйытылған ерітінділерінде) және  $\phi_0$ -термодинамикалық потенциал көп болған жағдайда орын алады.

Теориялық есептеулер егер потенциалдық тосқауыл ( $m_n$ , 3-ші қисықтағы б-участкесі) аз және алыс минимумнан (3-ші қисықтағы в-участкесі) терең болмаса, онда бөлшектер кинетикалық энергияларының ( $\epsilon_k = 3/2 kT$ ) әсерінен кейінірек тартилу күштерінің әсерінен жақын қашықтыққа жақындайды да, бөлшектердің «жақын» әрекеттерінен коагуляция болады. Мұндай жүйелер тұрақсыз болады, оларда қайтымсыз коагуляция процесі жүреді.

Егер потенциалдық тосқауылдың биіктігі көп болып, алыс минимумнан тереңдігі аз болса, онда бөлшектер тосқауылды жеңіп өте алмайды да, коагуляция болмайды. Егер алыс минимумның тереңдігі көп болса, онда бөлшектер потенциалдық шұңқырдан (алыс минимумнан) шыға алмай, потенциалдық тосқауылдың шамасына тәуелді сол минимум қашықтығында қиылады. Бөлшектердің ондай күйі тепе-теңдікте болады. Сондықтан олар бір-бірінен қашықтап кетпейді де және жақындаспайды да.

Коллоидтық жүйеге электролит қосқанда ол потенциалдық тосқауылды төмендетеді де, бөлшектердің өзара тартылуына мүмкіндік береді.

Б.В.Дерягин мен Л.Д.Ландау электролиттердің коагуляция табалдырығын анықтайтын мынадай формула ұсынды:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon \kappa T}{A^2 e^6 z^6} \quad (3)$$

мұндағы,  $C$ -тұрақты,  $\varepsilon$ -диэлектрлік тұрақты;  $A$ -Ван-дер-Ваальстің таратылу тұрақтысы;  $e$ -электрон заряды;  $z$ -коагуляциялайтын ионның заряды;  $\kappa$ -Больцман тұрақтысы.

(3)-теңдеуден коагуляция табалдырығы иондардың валенттігінің алтыншы дәрежесіне  $z^6$  кері пропорционал екені байқалады.

Осы формуламен есептелген бір-, екі- және үшзарядты иондардың коагуляция табалдырықтарының қарым-қатынасы 1: 0,016 және 0,0013 болады екен. Кейбір жағдайда едәуір ауытқу болуына қарамастан көп жағдайда бұл қатынас эксперименттік мәліметтермен сәйкес келеді.

Электролиттермен коагуляцияланғанда диффузиялық қабаттың қысылуының (азаяуының) ролы күшті. Электролит концентрациясы неғұрлым көп болса, соғұрлым адсорбциялық қабатта қарсы иондар көбейіп, соғұрлым диффузиялық қабат жұқара береді, оған сәйкес электрокинетикалық потенциалдың ( $\xi$ ) мәні де азая береді. Иондардың заряды артқан сайын олардың коллоидтық бөлшектің ядросына тартылуы артады да, адсорбциялық қабаттағы заряды аз қарсы иондарды ығыстырады. Ол потенциалдың азаяуын арттырып, диффузиялық қабаттың қалыңдығын азайтады. Сонымен қатар, алыс минимумның тереңдігі де артады да, алыс коагуляцияның ықтималдығы көбейеді. Осындай коагуляцияны *концентрациялық коагуляция* деп атайды.

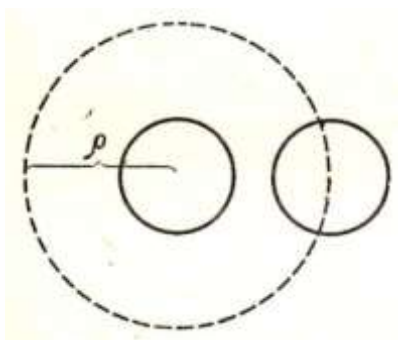
Концентрациялық коагуляциямен қатар электролиттердің әсерінен болатын *бейтараптану коагуляциясы* да бар. Бейтараптану коагуляциясы кезінде электролитті қосу коллоидтық бөлшектің ядросының зарядының шамасын азайтады, нәтижесінде  $\phi_0$  кеміп, жүйе тұрақтылығын жоғалтады. Зарядтың азаюы бөлшектің ядросына адсорбцияланған иондар мен қарсы иондардың химиялық әрекеттесуінен де болуы мүмкін. Нәтижесінде аз диссоциацияланатын қосылыстар түзіледі. Бұл жағдайда да иондардың зарядтарының әсері күшті. Қарсы ионның заряды неғұрлым көп болса, соғұрлым ол ядроның зарядын көп дәрежеде азайтады.

## 5. Коагуляция кинетикасы

Коагуляцияны (айқын коагуляцияны) *баяу* немесе *жылдам коагуляция* деп екіге бөліп қарастырады. Жылдам коагуляция деп броундық қозғалыстағы бөлшектердің жақындауы олардың бірігуімен аяқталатын коагуляцияны айтады. Баяу коагуляцияда коллоидтық бөлшектердің бетінде ішінара қос электрлік қабат, сольваттық қабат және т.с.с. сақталатындықтан бөлшектердің бірігуі тек ерекше соқтығысулардың нәтижесінде ғана болады. Сонымен екі терминнің де шартты түрде қабылданғаны көрініп тұр.

Жылдам коагуляция кинетиканың теориясын польшалық ғалым Смолуховский жасады. Ол зольдердің бөлшектерінің арасында тартылу және тебілу күштері әсер ететінін, тебілу күштерінің электролит енгізгенде әлсіреп, электролиттің концентрация жылдам коагуляцияны болдыруға жеткенде тебілу күшінің жоғалатынын айтты. Осындай астабилизицияланған (тұрақсызданған) зольдің бөлшектері броундық қозғалыстың нәтижесінде бір-біріне жақындағанда молекулалық тартылу күшінің әсерінен бірігіп, агрегат түзеді, әрі қарай олар осы біріккен күйінде броундық қозғалыс жасайды. Бөлшектердің арасындағы әсер ететін күштің табиғатын Смолуховский қарастырған жоқ.

Өзінің теориясын жасағанда Смолуховский жылдам коагуляцияның жылдамдығы зольдің сандық концентрациясына  $\nu$ , броундық қозғалыстың қарқындылығына (ол диффузия коэффициентімен  $D$  анықталады) екі бөлшек бірігу үшін олардың кризистік арақашықтығына  $\rho$  байланысты деп қарастырды.  $\rho$  қашықтығы коллоидтық бөлшектердің диаметрінен көбірек те болуы мүмкін (12.5-суретті қара).



**12.5-сурет. Жылдам коагуляциядағы бөлшектердің әсер ету сферасы**

Сонымен, егер радиусы  $\rho$  сфераны қарастырайық, оның орталығы бөлшектердің біреуінің орталығымен сәйкес келсін. Екінші бөлшек бірінші бөлшекпен оның орталығы осы сферамен жанасатын жағдайда ғана бірігеді. Бұл сфераны ол *жұтылу сферасы*

деп атады.  $\rho$ -дан көбірек қашықтықтағы молекулалық күштердің броундық қозғалысқа әсерін және бөлшектердің бірігуін Смолуховский болмайды деп қарастырды.

Смолуховский бойынша жылдам коагуляция кезінде жеке бөлшектер өзара соқтығысып қосарланған бөлшектер, содан соң қосарланған бөлшектер жеке бөлшектермен соқтығысып үштік бөлшектер және сол сияқты болып кете береді. Күрделі бөлшектердің де өзара соқтығысуы мүмкін. Бірақ үш немесе одан да көп және немесе күрделі бөлшектердің соқтығысу ықтималдығы аз болғандықтан оларды есепке алған жоқ.

$v_1; v_2; v_3 \dots$  деп бастапқы бөлшектердің біреуінен, екеуінен, үшеуінен және т.с.с. тұратын бөлшектердің сандық концентрациясын белгілеп, бастапқы  $\tau=0$  уақытында:  $v_1=v_0$  және  $v_2=v_3=\dots v_n=0$  деп жазуға болады. Ал  $\tau$  уақыт өткеннен кейін:

$$v = v_\tau = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

болады.

Мұндағы  $v$ -соңғы сандық концентрация.

Әрине, мынадай теңсіздіктің орындалуы сақталады:  $v < v_0$ . Коагуляция процесін Смолуховский екінші реттілік реакция сияқты етіп қарастырды. Сонда коагуляция жылдамдығы бөлшектердің  $\rho$  қашықтыққа жақындау ықтималдығын (немесе жиілігін) анықтайтын сондай концентрациясының квадратына тура пропорционалды болады:

$$- \partial v / \partial \tau = k v^2 \quad (4)$$

мұндағы  $k$  жақындау ықтималды сипаттайтын константа.

Теңдеудің алдыңғы (-) таңбасы  $\tau$  уақыт өткен сайын сандық концентрацияның  $v$  азаятынын көрсетеді.

Смолуховский бойынша:  $k=4\pi D\rho$

Теңдеуді былайша көрсетуге болады:

$$-\partial v/v^2 = k \partial \tau \quad (5)$$

және (5) теңдеуді  $v_0$  деп  $v$  дейін және 0-ден  $\tau$ -ға дейін интегралдап, келесі теңдеуді аламыз:

$$1/v - 1/v_0 = k\tau$$

Бұдан  $\tau$  уақытында зольдің сандық концентрациясы мынаған тең:

$$v = \frac{v_0}{1 + k v_0 \tau} \quad (6)$$

Жартылай коагуляциялану уақытын ( $\theta$ ) енгізе отырып, мынаны жазуға болады:

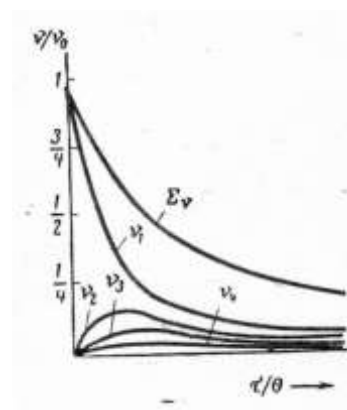
$$k v_0 = 1/\theta \quad (7)$$

Сонда (6) теңдеуді былайша көрсетуге болады:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta} \quad (8)$$

(8)-теңдеуден  $\tau$ -дың әртүрлі мәндері үшін  $\theta$  және  $k$ -ны есептеуге болады.

Бірлік көлемдегі зольде,  $\tau/\theta$  шамасына байланысты бөлшектердің жалпы санының салыстырмалы өзгеруі  $\sum v$  және әртүрлі бөлшектердің сандарының  $v_1, v_2, v_3, \dots$  өзгеруі 12.6-суретте көрсетілген:



12.6-сурет

(6)-теңдеуден  $1/v$  уақытқа  $\tau$  байланысты сызықты функция болатыны көрініп тұр. Тәжірибе арқылы шындығында да солай болатыны бірнеше рет дәлелденді.

Смолуховский теориясы бойынша  $\rho$ -ны есептеуге болады. (7)-теңдеуді былайша жазуға болады:

$$\theta = \frac{1}{k \cdot v_0} = \frac{1}{4\pi \cdot D \cdot \rho \cdot v_0}$$

Эйнштейн теңдеуі бойынша:

$$D = k \cdot T \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (9)$$

Мұндағы,  $k$ -Больцман константасы;  $\eta$ -дисперсиялық ортаның динамикалық тұрақтылығы;  $r$ -бөлшектердің радиусы. Соңғы теңдеуден:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{6\pi \cdot r}{4\rho \cdot \nu_0 k \cdot T} \\ \text{немесе} \quad \frac{\rho}{R} &= \frac{3\eta}{2\nu_0 k T \theta} \end{aligned} \quad (10)$$

Эксперимент бойынша:  $\rho/r=2,3$ ; ендеше,  $\rho$  қашықтығы  $2r$ -ге өте жақын екен. Осындай қашықтықта ғана бөлшектердің тартылу күші әсер етіп, олардың молекулалық тартылуының энергиясы, броундық қозғалыстың энергиясынан, ендеше броундық қозғалыстан  $3/2kT$  көп болады.

Смолуховский өзінің теориясын жасағанда монодисперстік зольдерді қарастырды. Мюллер дәл осындай теорияны полидисперстік жүйелердің коагуляция үшін жасады. Ол әртүрлі өлшемдегі бөлшектер бірдей бөлшектерге қарағанда жылдамдық агрегацияланатынын көрсетті. Ол кезде үлкен бөлшектер коагуляция «туынтектерінің» рөлін атқарды. Мюллердің теориясы коагуляцияның автокаталитикалық сипатын, яғни, коагуляция оның жылдамдығының уақытқа байланысты өсетіндігін түсіндірді. Мюллер сондай-ақ, бөлшектердің формасы ұзындау болғанда ілгерілемелі броундық қозғалысқа айналу қозғалыс қосылып, сондықтан бөлшектердің соқтығысу ықтималдығының артатынын көрсетті.

Бұл теория жылдам коагуляция үшін жасалғандықтан, баяу коагуляция үшін Смолуховский әрі толық астабилизацияланбаған (тұрақсызданбаған) бөлшектер үшін олардың жақындасу тиімділігін  $\varepsilon$  еске алатын түзетпе енгізуді ұсынды:

$$\nu_{\tau} = \frac{\nu_0}{1 + \varepsilon \cdot k \cdot \nu_0 \cdot \tau} \quad (11)$$

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Кинетикалық және агрегаттық тұрақтылар дегеніміз не?
2. Коагуляция деп нені айтады? Оған қандай факторлар әсер етеді?
3. Электролиттің коагуляция ерекшеліктерін тұжырымдаңыз. Коагуляция табалдырығы деп нені айтады? Ол нені сипаттайды?
4. Щульце – Гарридің бірінші және екінші ережелерін тұжырымдаңыз.

5. Екі электролиттің қоспасының коагуляция әсері қалай болады? Аддитивті құбылыс, иондардың антогонизмі және иондардың синергизмі дегеніміз не?

6. Алтын саны дегеніміз не, ол нені сипаттау үшін қажет?

7. Электролиттік коагуляцияның қандай сапалық теорияларын білесіз?

8. ДЛФО теориясының артықшылықтарын көрсетіп, не үшін қолданылатынын қарастырыңыз.

9. Бейтараптану және концентрациялық коагуляцияланудың ерекшеліктері қандай?

10. Коагуляция кинетикасын алғаш кім қарастырды? Оны қалай түсіндіруге болады?

11. Егер бастапқы реагенттің эквивалентті мөлшерде алынса, олардың алмасу реакциясы арқылы золь түзілуі мүмкін бе? Жауабыңызды нақты мысалдар арқылы көрсетіңіз.

12.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  және  $\text{AlCl}_3$  электролиттердің қайсысының ұйыту қабілеті жоғары?

13. 20 мл күміс иодиді золін коагуляциялау үшін концентрациясы 0,05 м моль/л 1мл барий нитраты қажет. Барий нитратының ұйыту коагуляциялау қабілетін анықтаңыз.

14. Темір гидроксиді гидрозолын коагуляциялау үшін 10мл зольге бірінші жағдайда 1,02 мл 1н  $\text{NaCl}$ , екіншісінде 6,25 мл 0,01 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  және үшінші жағдайда 3,7 мл 0,001 н  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  қосылды. Золь зарядының таңбасын және электролиттердің коагуляция табалдырықтарын анықтаңыз.

• ***XII-тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:***

Кинетикалық және агрегаттық тұрақтылықтарды; коагуляцияны (ұюды), оның ерекшеліктерін; электролиттік коагуляция ерекшеліктерін; электролит қасиеттерінің коагуляцияға әсерін; иондардың антогонизмі мен синергизмін; электролиттік коагуляцияның сапалық теорияларын; ДЛФО теориясын, концентрациялық және бейтараптық коагуляцияны; коагуляция кинетикасын; жартылай коагуляциялану уақытын ***білуге тиістісіз.***

## XIII-тарау

### МАКРО- ЖӘНЕ МИКРОГЕТРОГЕНДІК ЖҮЙЕЛЕР

#### 1. Суспензиялар (жүзгіндер)

*Суспензиялар* – бұл дисперстік фазасы  $10^{-5}$  см-ден үлкен өлшемді қатты заттың бөлшектері, ал дисперсиялық ортасы – сұйықтық болып келетін дисперсиялық жүйелер.

Суспензияларды шартты түрде бөлшек сияқты белгілейді: бөлімінде ортаның агрегаттық күйі, ал алымында дисперстік фазаның агрегаттық күйі көрсетіледі: Қ/С.

Формальды түрде суспензиялар лиозольдерден (коллоидтық ерітінділерден) дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемдерімен ғана ерекшеленеді. Суспензиялардағы қатты бөлшектердің өлшемдері ( $10^{-5}$  см үлкен) лиозольдердің ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$  см) өлшемдеріне қарағанда бірнеше реттелікте үлкен болуы мүмкін. Бұл сандық айырмашылықтар суспензиялардың маңызды ерекшеліктерін, көптеген суспензияларда қатты фазалардың бөлшектері броундық қозғалысына қатыспайтынын көрсетеді. Сондықтан суспензиялардың қасиеттері коллоидтық ерітінділердің қасиеттерінен ерекше болады; оларды дисперстік жүйелердің жеке бір түрі ретінде қарастырады.

#### 1.1 Суспензиялардың классификациясы және алыну жолдары

Суспензиялар бірнеше белгілері бойынша бөлінеді.

1. Дисперсиялық ортаның табиғаты бойынша: органикалық суспензиялар (дисперсиялық ортасы – органикалық сұйықтық) және сулы суспензиялар (дисперсиялық ортасы су болады).

2. Дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемдері бойынша: дөрекі суспензиялар ( $d > 10^{-2}$  см); нәзік суспензиялар ( $-5 \cdot 10^{-5} < d < 10^{-2}$  см), лайлар ( $1 \cdot 10^{-5} < d < 5 \cdot 10^{-5}$  см).

3. Дисперстік фаза бөлшектерінің концентрациясы бойынша: сұйылтылған суспензиялар және концентрленген суспензиялар (қойыртпақтар).

Сұйылтылған суспензияларда бөлшектер сұйықтықта оңай қозғалады, бөлшектер арасындағы байланыс жоқ болады және әрбір бөлшек кинетикалық тәуелсіз болады. Сұйылтылған суспензиялар – бұл *бос дисперстік құрылымсыз жүйелер*.

Концентрленген суспензияларда бөлшектер арасында белгілі бір құрылымның түзілуіне әкелетін күштер әсер етеді. Ендеше, концентрленген суспензиялар – бұл *байланысқан дисперстік құрылымдалған жүйелер*.

Суспензияларды, басқа да дисперстік жүйелерді алу сияқты екі топтық әдістермен алуға болады: дөрекі дисперстік жүйелер жағынан – *диспергациялық (ұсақтау, майдалау) әдістерімен*, шын еірітінділер жағынан – *конденсациялық әдістермен*.

Суспензияларды алудың нақты әдістерін қарастыра отырып, суспензия дегеніміз – бұл сұйықтықта ұнтақтардың жүзгіндері екенін еске түсіру пайдалы. Ендеше сұйылтылған суспензияларды өндірісте де, күнделікті өмірде де кең таралған және қарапайым алу әдісі әртүрлі араластыру құрылғыларының (миксерлер, араластырғыштар) және т.б. пайдаланумен үйлесімді сұйықтықта сәйкес ұнтақты араластыру болып табылады.

Суспензиялар лиозольдерден тек олардағы бөлшектері бірнеше реттілікте ірі болғандықтан ғана ерекшеленгенімен, суспензияларға лиозольдерді алу кезіндегі әдістерді қолдануға болады.

Суспензияларды диализбен, электрдиализбен, сүзуменен, центрифугалаумен еріген заттардың қоспаларынан тазартады.

Суспензиялар лиозольдердің коагуляциясы нәтижесінде де пайда болады. Сәйкесінше коагуляцияны жүзеге асыру әдісі – бұл суспензияны алу әдісі.

Жоғарыда айтылғандардың барлығы өндірістік және күнделікті суспензияларға тиісті. Табиғи суспензиялар (Жердің барлық су қоймалары болып табылады) аэрозольдердің бұзылуы нәтижесінде, сонымен қатар жауын-шашын кезінде тасу-тартылу құбылыстары, топырақтардың майдалануы, жағалау күшінің әсерімен тау жыныстарының суға ену салдарынан пайда болады.

## **1.2 Сұйылтылған суспензиялардың қасиеттері**

Сұйылтылған суспензияларда құрылымының жоқ болуы және концентрленген суспензияларда олардың болуы, осы жүйелердің қасиеттерінде айтарлықтай ерекшелікті көрсетеді. Сұйылтылған суспензиялардың қасиеттеріне тоқталайық.

Сұйылтылған суспензиялардың лиозольдерден дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемімен ерекшеленетінін айтып кеткен едік.

$$d_{\text{сусн}} - 10^{-5} - 10^{-2} \text{ см}$$

$$d_{\text{зольдер}} - 10^{-7} - 10^{-5} \text{ см}$$

Бұл қасиеттердің қандай сапалық өзгерістеріне алып келетін екен? Соны қарастырып көрейік.

Спектрдің көрінетін бөлігінің толқын ұзындығы  $4 \cdot 10^{-5}$  см-ден (күлгін түс)  $7 \cdot 10^{-5}$  см-ге дейін (қызыл түс) аралығында жатады. Суспензиядан өтетін жарық толқыны жұтылуы (онда суспензия түсті болады), геометриялық оптиканың заңдары бойынша дисперстік фаза бөлігінің бетінен шағылуы мүмкін (онда суспензия лайланып көрінеді) және тек жоғары дисперстік суспензияларда Рэлей заңынан ауытқитын жарықтың шашырауы байқалуы мүмкін.

Оптикалық микроскоптан сұйылтылған суспензиялардың көбісіне сәйкес өлшемдері  $5 \cdot 10^{-5}$  см аз емес бөлшектері көрінеді.

Суспензиялардың электркинетикалық қасиеттері гидрозольдердің қасиеттеріне ұқсас және электркинетикалық потенциалдың және дисперстік фаза бөлшектерінің бетінде қос электрлік қабаттың пайда болуымен болады. Осындай реттіліктегі суспензияның дзета – потенциалының өлшемі зольдікіндей: кварцтың суспензиясы -44мВ, саздың суспензиясы -49мВ, балқытылған корунд суспензиясы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )- 20.5 мВ күкіртті мышьяк кірнесі – -90 мВ, темір (III) гидроксидінің кірнесі - +52 мВ болады. Суспензияларда лиофобтық зольдерге байқалғандай электркинетикалық құбылыстардың барлық төрт түрі: электрфорез, электросмос, ағу потенциалы, седиментациялық потенциал байқалады.

Суспензиялардағы бөлшектердің өлшемдері үлкен аралықты алып жатады:  $10^{-5}$  см-ден  $10^{-2}$  см-ге дейін және одан да көп. Сондықтан суспензиялардың молекулалық- кинетикалық қасиеттері әртүрлі болады және олардың дисперстілік дәрежесімен анықталады.

Өлшемдері  $10^{-5} - 10^{-4}$  см болатын суспензиялар үшін Лаплас – Перрен гипсометриялық заңымен сипатталатын диффузиялық – седиментациялық тепе-теңдік байқалады.

$$\nu_h = \nu_0 e^{-Ah}$$

Мұндағы:  $A = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT}$ ,  $\rho$ -бөлшектің тығыздығы,  $\rho_0$ -дисперсиялық ортаның тығыздығы;  $g$  –еркін түсудің үдеуі;  $\nu_0$ - $h=0$  болғанда ыдыс түбіндегі бөлшектің концентрациясы;  $\nu_h$ -ыдыстың  $h$ -биіктігіндегі

бөлшектің концентрациясы ;  $V$ -бөлшектің көлемі, радиусы  $r$   
сфералық бөлшектер үшін  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ .

Бұл суспензияларда тепе-теңдіктің орнығуына және конвенциялық тұнуға кедергі жасайтын конвенциялық жылулық ағымдар әсер етеді.

$10^{-4}$  см-ден  $10^{-2}$  ге дейінгі аралықта жататын өлшемдегі бөлшектері бар суспензияларда броундық қозғалыс мүлдем жоқ, оларда жылдамдығы  $U_{sed} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$ , теңдеуімен анықталатын жылдам шөгу байқалады. Мұндағы:  $\eta$  -ортаның тұтқырлығы.

Егер  $U_{sed}$  өлшесек ,бөлшектің радиусын ( $r$ ) анықтауға болады:

$$r = \sqrt{\frac{9U_{sed}\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Бұл тәсіл суспензиялар мен ұнтақтардың седиментациялық талдау негізіне жатады.

### 1.3 Сұйылтылған суспензиялардың тұрақтылығы

Суспензияның седиментациялық тұрақтылығы – бұл жүйенің бөлшектерді уақыт бойынша бүкіл көлемде таралуын сақтау қабілеті, басқаша айтқанда жүйенің ауырлық күшіне қарсы әрекет ету қабілеті.

Көптеген суспензиялар полидисперстік жүйе болғандықтан, құрамында броундық қозғалысқа қатыса алмайтын ірі бөлшектері бар суспензиялар седиментациялық (кинетикалық) тұрақсыз жүйелер болып табылады. Егер бөлшектердің тығыздығы дисперсиялық ортаның тығыздығынан аз болса, онда олар қалқып шығады, ал егер көп болса шөгеді.

Суспензияның шөгуін зерттеу бірінші кезекте тұнбаның жинақталу қисықтарын (седиментациялық қисықты) алумен байланысты  $m=f(t)$ . Жинақталу қисықтары екі түрде болуы мүмкін: майысумен және майысусыз. Седиментациялық қисықтың түрі седиментацияланатын суспензияның агрегаттық тұрақты немесе тұрақсыз болуына тәуелді болады. Егер шөгу бөлшектердің іріленуімен, соған сәйкес шөгу жылдамдығы өсетін болса, оны шөгу қисығында майысу нүктесі пайда болады.Егер суспензия агрегаттық тұрақты (коагуляция жоқ) болса, онда тұнба қисығында майысу нүктесі мүлдем жоқ болады.

*Суспензиялардың агрегаттық тұрақтылығы* – бұл уақыт бойынша дисперстілік дәрежесінің, басқаша айтқанда бөлшектер өлшемі мен олардың жеке қасиеттерінің өзгеріссіз сақталу қабілеті.

Сұйылтылған суспензиялардың агрегаттық тұрақтылығы лиофобтық зольдердің агрегаттық тұрақтылығына ұқсас болады. Бірақ суспензиялар агрегаттық тұрақтылығы жоғары жүйелер болып табылады, өйткені өте ірі бөлшектерге ие, соған сәйкес еркін беттің энергиясы аз болады. Бұл тұнба көбінесе, концентрленген суспензия (қойыртпақ), басқаша айтқанда қасиеттері басқа бөлімде қарастырылатын құрылымдық жүйе болып табылады.

Суспензияның агрегаттық тұрақтылығына қол жеткізу үшін берілген екі шарттың кем дегенде біреуі орындалуы қажет:

- дисперсиялық ортаның дисперстік фаза бөлшектерінің беттеріне жұғуы;
- стабилизатордың (тұрақтандырғыштың) бар болуы.

#### **1.4 Сұйылтылған суспензияларды бұзу әдістері**

Суспензияларды бұзу мәселесі қажетті мәселелердің бірі болып табылады, өйткені өндірістегі және ауыл шаруашылығындағы, сонымен қатар тұрмыстағы ағын сулар көбінде сұйылтылған суспензиялар. Соған сәйкес, ағын суларды қатты бөлшектерден тазарту- бұл суспензияларды бұзу. Суспензияларды бұзудың көптеген әдістері бар.

Суспензияларды бұзудың *механикалық әдістері* суспензияның тұрақсыз тұнбалануына байланысты мүмкін болатын дисперстік фазаны дисперсиялық ортадан бөлуіне негізделген. Ол үшін әртүрлі құрылғыларды қолданады: сүзгілер, центрифугалар. Бұзудың механикалық әдісі суспензияның агрегатты тұрақтылығы жоқ болғанда немесе төмендетілген кезде, яғни соңғы сатысында қолданылады.

Суспензияларды бұзудың *термиялық әдістері* суспензия температурасын өзгертуге негізделген. Олардың 2 түрі болады:

- 1) суспензияларды қатайтып, одан кейін оларды еріту;
- 2) суспензияларды кептіру (концентрлеу).

Бұл әдістер үлкен энергетикалық шығындарды қажет етеді және олар суспензияның үлкен көлемін бұзуды қажет ететін өндірістік масштабта қолданылмайды.

Суспензияларды бұзудың *химиялық әдістері* реагенттерді қолдануға негізделген, сондықтан оларды суспензияларды

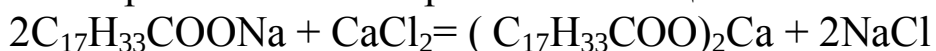
бұзудың *реагенттік әдісі* деп атайды. Реагенттердің химиялық әрекеті әртүрлі болуы мүмкін. Бірақ химиялық реагенттерді қосудың мақсаты бір – суспензияның агрегаттық тұрақтылығын төмендету, басқаша айтқанда коагуляциясының потенциалдық тосқауылын жою. Берілген суспензияда және тұрақтандырғышта жүзеге асырылған тұрақтылық факторларына байланысты қажетті химиялық реагенттерді таңдайды.

Суспензияны тиімді бұзу үшін оның алдын ала тұрақтылық факторын анықтау қажет.

Егер суспензия тұрақтылығының басты факторы – электростатикалық болса, басқаша айтқанда қатты бөлшектердің бетінде ҚЭҚ және дзетта - потенциалы болса (суспензия органикалық емес кіші молекуламен тұрақтанған болса), онда дзетта – потенциалдың абсолюттік мәнін нольге дейін төмендететін химиялық реагенттер ретінде индифференттік электролиттер пайдаланады. Мысал ретінде, үлкен көлдердің – Тигр, Еводрат, Нил, Волга және т.б. өнім беретін дельттері, суспензия түрінде көлді суда өнім беретін, бөлшектер теңіз суларындағы тұздар мен коагуляцияланып, тұнбаға түсіп, солай өзен дельттері түзілгенін айта кеткен жөн.

Егер суспензияда тұрақтандырғыш ретінде коллоидтық БАЗ – ды қолданылса, басқаша айтқанда тұрақтылықтың абсорбциялы – сольваттық факторы жүзеге асырылса, онда химиялық реагент оны төмендетуі тиіс. Екі бағытта әрекет етуге болады:

1) тұрақтандырғыштың химиялық табиғатын өзгерту; мысалы суда еритін натрий олеатынан ерімейтін кальций олеатын алу:



2) тұрақтандырғыштың химиялық табиғатын өзгертпей абсорбциялық қабаттың құрылымын өзгерту. Мысалы, қарсы орналасқан БАЗ молекулаларының екінші қабатының пайда болуы арқылы дисперсиялық ортаның бөлшектерге жұғуын азайту.

Егер суспензия амфолиттік полиэлектролитпен тұрақтандырылған болса, онда ортаның рН-ы оның изоэлектрлік нүктесіне жақындауы тиімді болып табылады.

Бөлшектердің заряды бар суспензияларды бұзу үшін, *гетерокоагуляция* - әртекті бөлшектердің жабысуы кең қолданылады. Егер бастапқы суспензияда бөлшектер біртекті зарядталған болса, онда оған көпзарядты аниондарды қосу пайдалы (жақсы еритін тұздар түрінде).

Бастапқы суспензияда дисперстік фазаның тек теріс зарядталған бөлшектері болса, онда алюминий және темір тұздарын, мысалы алюминий сульфаты немесе темір хлоридін, қосу тиімді болып табылады. Бұл тұздардың гидролизі нәтижесінде суспензияның жүзіндегі оң бөлшектерінің бірігіп коагуляциялануын болдыратын темір немесе алюминий гидроксидтерінің оң зарядталған зольдері пайда болады.

Суспензияларды бұзудың *электрлік әдістері* суспензиядағы бөлшектердің заряды болған, яғни ионогендік заттармен тұрақтандырылған жағдайларда пайдаланады. Бұзылатын суспензияларда зарядталған бөліктердің бағытталған қозғалысына және сәйкес электродта олардың шөгуіне әкелетін потенциалдар айырымы пайда болады. Бұл әдістер көп энергетикалық шығындарды арнайы қондырғыны талап етеді және әдетте үлкен көлемді суспензияларды бұзу үшін қолданылмайды.

### **1.5 Суспензиялардың қолдану аймақтары**

Суспензияның таралған аймақтары-бұл тұтастай жер планетасы; жасанды және табиғы су қоймаларының суы (өзен, теңіз, көл, мұхиттар, құдық, су қоймалары). Жануарлар, тіпті адамдар да барлық қатты қоректі суспензия түрінде қабылдайды.

Өнеркәсіп пен ауыл шаруашылығының кез-келген саласы белгілі бір дәрежеде суспензияларды пайдаланады. Олардың кейбіреуіне тоқталайық.

#### **Тағам өнеркәсібі**

Бірінші кезекте көптеген тағамдық өнімдер суспензиялар түрінде болатынын айта кетелік: жемісті-дәнді шырындар, әралуан қойырпақтар (томат, шоколад, шоколадты-жаңғақты және т.б.), т.б. Тағы да бір маңызды мәселе кез-келген тамақ өндірісі суспензиялардың түзілуімен, бұзылуымен, өңделуімен байланысты болып келеді.

*Қант өнеркәсібі* - суспензия болып табылатын қант қызылшасының диффуздық шырынын алу және тазалау. *Май өнеркәсібі*- өсімдік майларының адсорбциондық рафинатталуы. *Крахмалды-сірнелі өнеркәсіп*- картофельдік немесе жүгері крахмалын өндіру бастапқы сатыларда суспензияларды алу соңғы сатыларында оларды тазалау және даяр өнімдерді бөліп алу болып табылады. *Сүт өнеркәсібі* - казеин өндірісінде сүзбе алуда және

өңдеуде суспензиялар түзіледі, олардан алынатын бұйымдардың ассортименти өте көп. *Ет өнеркәсібі* - ет фарштарын, түрлі шұжықтарды әзірлеу жоғары концентрациялы суспензияларды дайындау мен өңдеуге байланысты. *Наубайханалық және макарон өнеркәсібі* қамырды өңдеу мен илеуге байланысты, қатты компоненттеріне байланысты қамырды қойыртпақ ретінде қарастыруға болады. *Кондитерлік өнеркәсіп* - 35<sup>0</sup>С біршама жоғары температурадағы шоколад массасы какао мен қанттың кристалдарынан сұйық какао-майдағы суспензиялар болып табылады.

Кондитерлік өндірістегі помадалық массалар қатты фазасы – қанттың түйіршіктері, ал сұйық фазасы-қант, глюкоза, мальтозаның сулы ерітінділері болатын қойыртпақтар болып табылады.

### **Химиялық өнеркәсіп**

Тыңайтқыштар, катализаторлар, бояулар және т.б. алу кезіндегі өндірістік нысандар суспензиялар болып табылады. Қазіргі заманғы химиялық технологияда суспензиялық полимерлену кең тарауда. Оның мәні сонда, (ол) полимерлену суда диспергирленген мономердің тамшыларында жүзеге асады, нәтижесінде бірнеше микроннан бірнеше миллиметрге дейінгі қатты бөлшектердің көлеміндегі полимер суспензиялары түзіледі. Осы әдіспен суда өте нашар еритін мономерлерден полимер алады, мысалы, акрилді және метакрилді қышқылдардың эфирлері, стирол, дивинилбензолдың, винилацетаттың эфирлері және т.б.

Көптеген дәрілік және косметикалық заттар суспензиялар түрінде қолданылады. Мысалы, тіс қойыртпағы – бұл кальций карбонатының бөлшектерінің жоғары концентрациялы суспензиясы.

Әрине суспензиялардың таралуы мен қолдану аймақтары осы айтқандармен шектелмейді. Оларды әркім өз қызмет бабына лайықты толықтыруға болады.

## **2.Эмульсиялар (майғындар)**

### **2.1. Эмульсиялардың жалпы сипаттамасы**

*Эмульсиялар* деп дисперстік фазасы да, дисперсиялық ортасы да сұйықтық күйінде болып келетін микрогетерогендік (дисперстік) жүйелерді айтады. Мұндай жүйелер тұрақты болуы үшін екі сұйықтық өзара өте жақсы ерімеуі керек. Эмульсияларда дисперстік фаза бөлшектерінің шамасы әртүрлі болады: олардың

қарапайым көзбен көруге болатындары бар және дисперстілігі коллоидтық жүйелердің бөлшектерінікіндей болатындары бар. Көп жағдайда дисперстік фаза бөлшектерінің шамасы  $0,1 \div 10,1$  мкм болады. Сондықтан оларды кәдімгі оптикалық микроскоппен байқауға болады. Эмульсиялар табиғатта және техникада көп тараған. Мысалы, сүт, жұмыртқаның сарысы, мұнай, металдарды суық өңдеуге пайдаланатын суытқыш майлар және т.б. эмульсияларға жатады. Полимерлер алуға полимерлендірудің эмульсиялық әдісі қолданылады.

Сұйықтықтарының ең көп тарағаны және арзаны су болғандықтан дисперсиялық ортасы су болатын эмульсияларда көп тараған. Олардың дисперстік фазалары майлар, минералдық сұйық майлар, толуол және т.б. органикалық сұйықтар болады. Осылардың бәрі де суда ерімейтін болғандықтан шартты түрде «май» деген термин қолданылып, *M* әрпімен белгіленеді. Суды бас әріп – *C* мен белгілейді. Эмульсиялардағы дисперстік фаза мен дисперсиялық орта бөлшек түрінде көрсетіліп, бөлшектің алымында дисперстік фаза, бөлімінде дисперсиялық орта жазылады. Мысалы, сүт майдың судағы эмульсиясы болғандықтан *M/C* деп белгіленеді. Бензол немесе басқа бір органикалық еріткіштің судағы эмульсиялары да осылай жазылады: *M/C*. Керісінше судың мұнайдағы немесе судың басқа бір органикалық еріткіштердегі эмульсиялары *C/M* болып жазылады. Осы эмульсиялардың алғашқысы (*M/C*)-*бірінші текті* немесе *тура эмульсиялар* деп, ал соңғысы (*C/M*)-*екінші текті* немесе *кері эмульсиялар* деп аталады.

## 2.2 Эмульсиялардың тұрақтылығы

Эмульсиялардың тұрақтылығы туралы мәселе – коллоидтық химияның басты мәселелерінің бірі. Бір жағдайда эмульсиялардың тұрақтылығын арттыру керек болса, екінші бір жағдайда эмульсияларды тезірек бұзуға тура келеді. Мысалы, сүтті сақтау кезінде, мойенезді өндіру және сақтау кезінде, суытқыш эмульсияларды (майларды) даярлауда эмульсиялардың тұрақтылығын арттыру керек, ал мұнай өндіруде, мұнай құрылымында дисперленген суға мұнай эмульсиясын жылдам, әрі тиімді бұзу қажет. Эмульсиялардың кинетикалық тұрақтылығы өзімізге таныс формуламен анықталады. Эмульсиялардағы дисперстік фаза бөлшектерінің шамасы мен массасы коллоидтық бөлшектердікінен әлде қайда үлкен болады. Сондықтан

формуладағы кинетикалық тұрақсыздықты сипаттайтын  $dl_{nn}/dh$  шамасы (мұндағы  $n$ -бөлшектің саны,  $h$ -биіктік) эмульсия үшін үлкен. Көптеген эмульсияларда дисперстік фазаның тығыздығы дисперсиялық ортаның тығыздығынан аз, өйткені тура эмульсияларда дисперстік фаза – органикалық сұйықтықтар да, дисперсиялық орта-су. Сондықтан дисперстік фаза бөлшектері жүйенің түбіне шөкпейді, керісінше бетіне қалқып шығады. Садиментациялық тепе-теңдіктің мұндай жағдайында дисперстік фазаның конденсациясы көбейетіндіктен қаймақтың пайда болатыны белгілі, “қаймақ” терминін тек майдың судағы емес, басқа да органикалық сұйықтықтардың (толуол, бензол және т.б) судағы эмульсияларына ( $M/C$ ) қолдануға болады.

Эмульсияның седиментациялық тепе-теңдік күйіне ауысу жылдамдығы олардың дисперстілігіне байланысты және коллоидтық жүйелерге қарағанда жоғары болады. Эмульсияларда агрегаттық тұрақтылық коллоидтық жүйелерге қарағанда аз. Оларда бөлу бетін өздігінен азайтуға ұмтылу дисперстік фаза бөлшектерінің бір-бірімен қосылуынан болады. Ондай қосылуды – *коалесценция* деп атайды. Егер су құйылған сынауыққа бір органикалық сұйықтық (бензол, толуол, немесе басқа бір органикалық еріткіш) қосып, қоспаны қатты екпінмен бірнеше рет сілкілесек онда эмульсия түзіледі. Егер сілкілеуді тоқтатсақ, онда кері процесс жүреді. Бөлшек коалесценцияланып, ең ақыр аяғында эмульсия бұзылады да, қоспа екі сұйықтыққа бөлінеді.

Эмульсия фазаларының жанасу бетіндегі беттік керілу неғұрлым көбірек болса, соғұрлым фазалардың полярлықтарының айырмашылығы да көп болады және соғұрлым агрегаттық тұрақсыздығы да көбейеді. Жағдайға байланысты екі фаза аралығындағы беттік керілу өте аз шама болуы да мүмкін. Мысалы, су мен фенол бір-біріндегі еруі шектелген бөлшектің судағы фенол ерітіндісі мен судың фенолдағы ерітінділерінің құрамы бір-бірінен өзгеше болады. Температураны арттырғанда екі ерітінді құрамдары бір-біріне жақындай түседі де, оған сәйкес бөлу (жанасу) бетіндегі беттік керілу азаяды. Ерудің жоғарғы кризистік температурасына жақындағанда, яғни 65.5 °C екі ерітіндінің құрамдары іс жүзінде термодинамикалық тепе-теңдікте болады, ал ол болса эмульсияның тұрақтылығын анықтайды. Көпшілік эмульсиялардың жанасу бетіндегі беттік керілуі нөлден өзгеше болады, сондықтан ондай жүйелер термодинамикалық тұрақсыз болады.

Агрегаттың тұрақтылығына байланысты эмульсияларды екі топқа бөлуге болады: *сұйылтылған* және *концентрленген* (қоюланған) деп. Сұйылтылған эмульсияларға дисперстік фазасының көлемі жүйенің барлық көлемінің 0.1%- ынан аспайтын эмульсиялар жатады. Мұндай эмульсияларға бу машиналарының конденсатындағы майдың эмульсиялары жатады. Осындай эмульсиялардағы дисперстік фазаларының бетіндегі адсорбцияланған иондардың болуы олардың коалесценциясын болдырмайды. Әрине коалесценция болмай үшін электркинетикалық потенциалдың мәні айтарлықтай көп болуы керек.

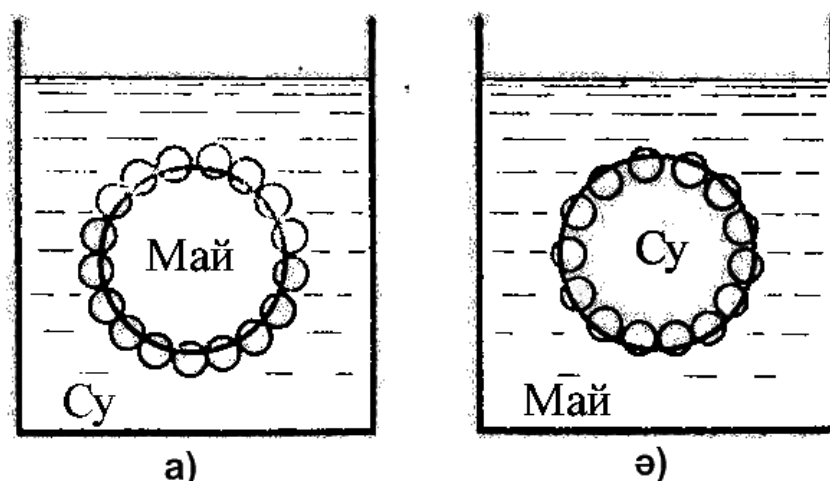
Концентрленген эмульсияларға дисперстік фазаның көлемі бүкіл жүйенің көлемінің көптеген бөлігін алуы мүмкін. Монодисперстік эмульсияларда дисперстік фазаның көлемі теория бойынша жалпы көлемнің 74%-не дейін жетуі мүмкін. Алайда полидисперстік эмульсияларда тамшылардың деформациясының нәтижесінде дисперстік фазаның көлемі эмульсияның көлемінің 90%, тіпті 99%-на дейін жетеді. Концентрлі эмульсиялардың тұрақтылығын тіпті дисперстік бөлшектерде зарядтың болуы да қамтамасыз ете алмайды. Оларда коалесценцияның болдырмау үшін арнайы *эмульгаторлар (майғындағыштар)* деп аталатын тұрақтандырғыш қоспаларды қосады.

Әдетте эмульгаторлар ретінде үлкен молекулалық қосылыстар немесе БАЗ (беттік-активтік заттар) пайдаланады. Олардың молекулаларында екі топ болады. Полярлы топ және полярсыз. Үлкен молекулалық қосылылыстар, мысалы, белоктар, ұсақталған дисперстік фаза тамшыларының бетінде адсорбцияланады да, сольваттық қабатпен байланысқан екі өлшемді, қабыршақты сірне түзеді. Эмульсияның қорғалмаған жақтарымен өзара соқтығысқанда коалесценция оңай жүреді. Екі өлшемді қабыршақ және сольваттық қабат коалесценция болуына кедергі жасайды.

Беттік заттардың молекулалары эмульсиялардың тамшыларының бетіне адсорбцияланғанда олардың полярлы топтары полярлы сұйықтыққа қарай бағыттталып орналасады. Соның нәтижесінде тамшы бетінде екі өлшемді қабыршақты кристалл тәрізді құрылымдар түзіледі. Құрылымның болуы қабыршақтың механикалық мықтылығын анықтайды. Мысалы ретінде сабын көпіршіктерінің қабыршықтарын келтіруге болады. Сабын (БАЗ) жоқ болса, таза суда көпіршіктер түзілмейді. Судың

қабыршағы көпіршік өте кішкентай болады да, жылдам бұзылады. Суда сабын болса көпіршіктердің шамасы үлкен етіп үрлеуге болады. Сол кезде судың сабын молекулаларымен құрымдалған жұқа қабыршағы үлкен механикалық қысымға шыдайды екен.

Әдетте  $M/C$  эмульсиялары гидрофильдік эмульгаторлармен, ал  $C/M$  эмульсиялары гидрофобтық эмульгаторлармен тұрақтанады. Тұрақтану механизімін 13.1-суреттен көруге болады.



**13.1-сурет. Гидрофильдік ұнтақтардың эмульсияларға фазалардың жанасу бетінде адсорбциялануы, а) м/с – эмульсиясы. б) с/м – эмульсиясы**

Гидрофильдік ұнтақтардың екі сұйықтықтың қоспасына (эмульсияға) қосқанда олардың жанасу беттерінде орналасады. Оларға су жұғатындықтан олар суға қарай тартылады. Егер ұнтақтар гидрофобты болса, оларға суға қарай тартылады. Суреттен байқағандай гидрофильдік ұнтақтар жанасу бетіне жанасып майдың ташыларын (түйіршіктерін) коалесценциядан сақтайды (13.1а -сурет) мұндай ұнтақтар судың тамшыларын (түйіршіктерін) коалесценциядан сақтамайды (13.1 б -сурет) су тамшылары соқтығысқанда олардың беттері бір-біріне жанасып, коалесценция болады. Дәл осы сияқты, бірақ керісінше, гидрофильдік ұнтақтар  $C/M$  эмульсияларын тұрақтандырады, яғни су тамшыларын коалесценциядан сақтайды.

### **2.3 Эмульсияларды алу, эмульсиялардағы фазалардың ауысуы**

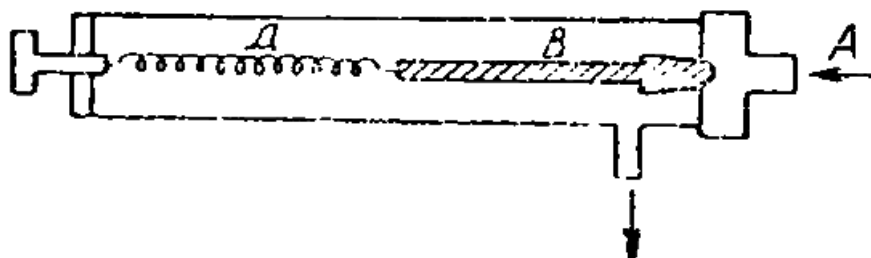
Эмульсиялар екі түрлі жолмен алынады: 1) тамшыларды ұсақтау және 2) қабыршақтарды түзу және оларды ұсақ тамшыларға үзу жолымен. Бірінші әдіс дисперленетін затты

дисперсиялық ортаға жайлап эмульгатор қатысыуында үздіксіз және күшті араластырып тұрып енгізуге негізделген. Бұл кезде эмульсияның дисперстілігі мен тұрақтылығына әсер ететін негізгі факторлар: араластыру жылдамдығы, эмульгаторлардың табиғаты мен концентрациясы, дисперленетін заттар мөлшері мен енгізу жылдамдығы, температура және ортаның әсері. Мысалы, эмульгатор аз болған жағдайда эмульсияның дисперстілігі аз болады да, эмульсиялардың қабыршағы үлкен бөлшектерге шыдамай үзіледі. Сондықтан тұрақты эмульсия алынбайды, сол себепті дисперстілігі жоғары және тұрақты эмульсиялар үшін эмульгатордың мөлшері дисперленетін затты концентрленгендей болуы керек. Сонда ол эмульсияны тұрақтандырады.

Қабыршақтарды бұзу әдісінің механизімін былайша түсіндіруге болады. Дисперстік фаза болатын сұйықтықты (мысалы май) дисперсиялық ортаға жинақтағанда қабыршақ түзеді. Ол қабыршақ өтетін түп жағындағы түтікшенің тесіктерден шығатын ауаның әсерінен бұзылады. Солай бөлектенген тамшылар пайда болады. Шығып жатқан ауа көпіршіктері сұйықтықтың бәрін қарқынды араластыратындықтың тамшыларды ары қарай эмульсиялайды.

Қазіргі кезде май мен судың концентрлі эмульсияларын алу үшін ультрадыбыстың әсерін пайдаланады.

Кейбір жағдайда дөрекі табиғи эмульсияларды нәзік эмульсияларға айналдырады (гомогендейді). Осы мақсатпен дөрекі дисперсия үлкен қысым арқылы гомогенизатордың А тесігіне беріледі. Д – пружинасы арқылы үйкеліп реттелетін В – конусы арқылы қысылып, қабырға мен конус арасынан өте жіңішке жерден эмульсия өтетіндіктен олардың тамшылары ұсақталады. Мысалы, сутегі май тамшыларының шамасын шамамен 10 есе кішірейтеді. Осылай гомогенделген сүт өте тұрақты және қаймақтың қабатын түзбейтін болады.



**13.2-сурет. Гомогенизатордың сұлбасы: А-эмульсияны беру. В-конус. Д-пружина**

*М/С* эмульсияларының типіне (түріне) кейбір заттарды қосқанда олар *С/М* эмульсияларына айналады, нәтижесінде дисперстік фаза дисперстік ортаға, ал дисперстік орта дисперстік фазаға айналатын мұндай процессті *эмульсияның фазаларының ауысуы* деп атайды. Эмульсиялардағы фазалардың осындай ауысуы осы эмульсияларға типі қарама-қарсы эмульсияларды болдырады. *М/С* типті эмульсияларын кальций тұздары оларды жақсы тұрақтандырады.

Тұрақтандырған қабыршақтарды механикалық түрде бұзғанда да фазалардың ауысуы байқалады. Мысалы, қаймақтарды майға салу әдісі арқылы бұзып, фазаларын ауыстыруға болады.

## **2.4 Эмульсияларды бұзу әдістері**

Кез-келген эмульсия уақыт өткен сайын өздігінен бұзыла бастайды. Алайда практикада эмульсиялардың бұзылуын тездету қажеттілігі жиі болады. Мысалы, судың шикі мұнайдағы эмульсиясын бұзу немесе қойдың жүнін тазартқанда түзілетін маналин эмульсияларында эмульсияның бұзылуын тездету қажеті туады.

Эмульсиялардың бұзылу процесін жылдамдату әртүрлі әсерлермен жүзеге асыруға болады. Олардың бәрінің нәтижесінде эмульсиялардың қорғану қабыршығының мықтылығы төмендейді және бөлшектердің бір-бірімен соқтығысу мүмкіндігі көбейеді. Төменде эмульсияларды бұзу әдістерінің негізгілері келтірілген:

1. *Эмульсиялардың қорғағыш қабыршағын химиялық бұзу.* Ол үшін белгілі – бір реагент қосады. Мысалы, сабын қабыршақтарын бұзу үшін күшті минералдық қышқылдарды қосады.

2. *Эмульсияның фазаларының ауысуын болдыратын сол себепті қорғағыш қабыршақтың мықтылығын азайтатын, эмульгатор қосу.* Натрий сабынымен тұрақтандырылған *М/С* эмульсиясына кальций тұздарын қосқанда, яғни эмульсия *С/М* түріне ауысуы мезгілінде тұрақтылығы ең аз күйге көшеді.

3. *Беттік активтілігі жоғары басқа бір затпен эмульсияларды адсорбциялық орнын бастыру.* Бұл жағдайда ол зат өте мықты қабыршақ түзе алатындай болуы керек.

4. *Термиялық бұзу-эмульсияларды қыздыру арқылы қабаттарға бөлу.* Температура артқан кезде эмульсиялардың адсорбциясы төмендейді, сондай-ақ тұтқырлығы азаяды. Оның бәрі эмульсияның бұзылуына әкеліп соғады.

5. *Механикалық әсер ету.* Бұл әдісте тұрақтанған қабыршақтарды механикалық бұзу жатады. Мысалы, қаймақты майға айналдыру механикалық әсер етуге центрифугалау де жатады. Ол кезде эмульсия әжептеуір концентрленеді. Мысалы, сепаратор көмегімен бөліп алу осы әдіске жатады.

6. *Электролиттік әдіс* бөлшектері заряд арқылы тұрақтандырылған эмульсияларды бұзу үшін қолданады.

7. *Электр тогының әсері* – бұл әдістің де қолдану еркешелігі 6-әдістегідей, яғни бөлшектері заряд арқылы тұрақтандырылған эмульсияларды жиі қолданылады.

## **2.5 Эмульсиялардың түрін (типін) анықтау**

Эмульсиялардың түрін анықтаудың әртүрлі әдістері бар, соның көп таралғандарына тоқталайық.

**Бірінші әдіс.** Шыны табақша бетіне бір тамшы эмульсияны және бір тамшы суды өзара жанасатындай етіп тамызады. Егер бірігіп кететін болса, онда эмульсияның дисперсиялық ортасы су болғаны. Екі тамшы өзара қосылмаса эмульсияның дисперсиялық ортасы май болғаны. Ендеше бірінші жағдайда эмульсияның түрі м/с, ал екінші жағдайда с/м эмульсиясы болғаны.

**Екінші әдіс.** Бір тамшы эмульсияны сүзгі қағаз бетіне тамызады. Егер қарастырып отырған тамшымыз м/с эмульсиясы болса, онда су сүзгі қағазға сіңіріліп кетеді де қағаз бетінде майлы дақ қалады. Егер тамшымыз с/м эмульсиясының тамшысы болса, онда ол сол күйінде сүзгіге сіңірілмей қалады.

**Үшінші әдіс.** 10 мл суы бар сынауыққа қарастырып отырған эмульсияның бірнеше тамшысын (3-5) тамызып қатты араластырады. Егер эмульсия- м/с эмульсиясы болса, онда ол суда еріп кетеді. Егер ол с/м эмульсиясы болса, онда ол ерімей су бетінде тамшылар күйінде қалады.

**Төртінші әдіс (бояу әдісі).** Эмульсиясы бар екі сынауық алып, оның біріншісіне майда, яғни органикалық еріткіштерде еритін органикалық бояудың – судан III-тің – бірнеше түйірін салады, ал екінші сынауыққа суда жақсы еритін бояу – метилен көгінің бірнеше түйірін салады. М/С эмульсиясы бар сынауық көк түске боялады да, судан III ерімей қалады, керісінше, с/м эмульсиясында метилен көгі ерімей қалады да, онда судан III жақсы еритіндіктен ол қызыл түске боялады.

Әр эмульсиядан шыныға бір-бір тамшы тамызып, микроскоппен қараса, ондағы боялған дисперсиялық орта мен дисперстік фазаны айыруға болады.

### 3. Көбіктер

Көбіктер басқа дисперстік жүйелерден қозғалғыштығымен және фазалар бетінің өзгеру қабілеті арқылы ажыратылады. Фазалардың бөліну бетінің төмендеуі көбіктердің өмір сүруін азайтады, сол себептен көбіктердің тұрақтылығын сақтау үшін БАЭ қолдану керек болады. Көбіктің түзілуі фазалардың бөлінуінің қозғалғыш мицелласының меншікті бетінің өсуіне алып келеді, бұл беттік құбылыстарды жылдамдатады және көбіктерге ерекше қасиет береді. Көбіктер кейбір тамақ өнеркәсібінің технологиялық процесінде, тамақтану азық-түлігін қолдану кезінде түзіледі.

#### 3.1 Көбіктердің қасиеттері және ерекшеліктері

Көбіктер Г/С типті дисперстік жүйеге жатады, дисперстік фазасы 0.1%-дан аз.

Г/С типті сұйытылған дисперстік жүйелер *газды эмульсиялар* деп аталады.

**13.1-кесте. Агрегаттық күйіне байланысты дисперстік жүйенің классификациясы:**

| Дисперсиялық орта | Дисперстік фаза                                |                                      |                                                                   |
|-------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                   | Қатты                                          | Сұйықтық                             | Газ                                                               |
| Сұйықтық          | К/С (зольдер, суспензиялар, Гельдер, пасталар) | С/С (эмульсиялар, кремдер)           | Г/С(газды эмульсиялар, көбіктер)                                  |
| Қатты             | К/К(қатты зольдер, құймалар)                   | С/К(қатты эмульсия, кеуекті денелер) | Г/С(қатты көбіктер, кеуекті денелер)                              |
| Газ               | К/Г(шаң, тозаң)                                | С/Г(тұман)                           | Г/Г(ықтималдылығы аз, тығыздық флуктуациясының әсерінен түзіледі) |

Сұйылтылған жүйелерде газды көпіршіктердің қалқып шығуы нәтижесінде кері седиментация жүреді. Г/С типті концентрлі және

жоғары концентрлі жүйелерде, яғни көбіктерде көпіршіктер бір-бірімен жанасып еркін қозғалу мүмкіндігінен айрылады.

Құрамы дисперстік фазаның концентрациясы арқылы сипатталатын көбіктер дисперсиялық ортаның мелшерімен сипатталады. Газды дисперстік фазаның массасы мен көлемі тұрақсыз болғандықтан және тез өзгергендіктен, дисперстік байланыстың жалпы көлемдік мөлшері  $\beta$  көбіктің еселігі арқылы сипатталады. Ол көбіктің көлемінің ( $V_k$ ) сұйықтықтың көлемінен ( $V_c$ ) неше есе жоғары болатындығын көрсетеді:

$$\beta = V_k / V_c = (V_r + V_c) / V_c = 1 + V_r / V_c \quad (1)$$

$V_k$ ,  $V_g$ ,  $V_c$ -көбіктің, газды дисперстік фазаның, сұйық дисперсиялық ортаның көлемдері. Көбіктегі ауаның меншікті үлесі  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = V_a / V_k = V_a / V_c \cdot V_c / V_k = (\beta - 1) / \beta = 1 - 1 / \beta$$

Сұйықтықтың көбіктегі көлемдік үлесі  $1 - \varepsilon = 1 / \beta$ . Егер  $\beta > 10$  болса *ылғалды төменгі еселіктегі көбіктер* деп атайды, құрғақ үшін  $\beta > 100$ -ден жоғары болады. Егер  $10 < \beta < 100$  болса, көбіктер *жартылай құрғақ* деп аталады. Көбіктер өте тұрақсыз дисперстік жүйелер болып табылады. Сұйықтың тығыздығы көбіктердің көпіршіктерін құрайтын газдың тығыздығының 100 тіпті 1000 есе жоғары болады. Көбіктер дөрекі дисперстік жүйелерге жатады. Көбіктің көпіршіктерінің түзілуі көзге жақсы байқалады. Олардың өлшемі әр-түрлі, яғни көбіктер-полидисперстік жүйелер. Көбіктің еселігі өскен сайын көпіршіктердің орташа диаметрі өседі. Көпіршіктің орташа диаметрінің өсуі (1) -теңдеуге сәйкес газды дисперстік фазаның көлемінің  $V_g$  өсуін көрсетеді. Көбіктер Г/С типті дисперстік жүйелер болғандықтан өзіндік ерекшелігі бар, яғни дисперстік фаза және дисперсиялық орта және олардың фазалар шекарасындағы қасиеттерімен анықталады. Бір компонентті жүйе үшін химиялық және электрлік әрекеттесуді ескермеген жағдайда артық беттік энергияны сипаттайтын *Гиббс* энергиясының өзгерісі изобаралы-изотермиялық процес үшін ( $dp=0$ ,  $dt=0$ ) мынадай болады.

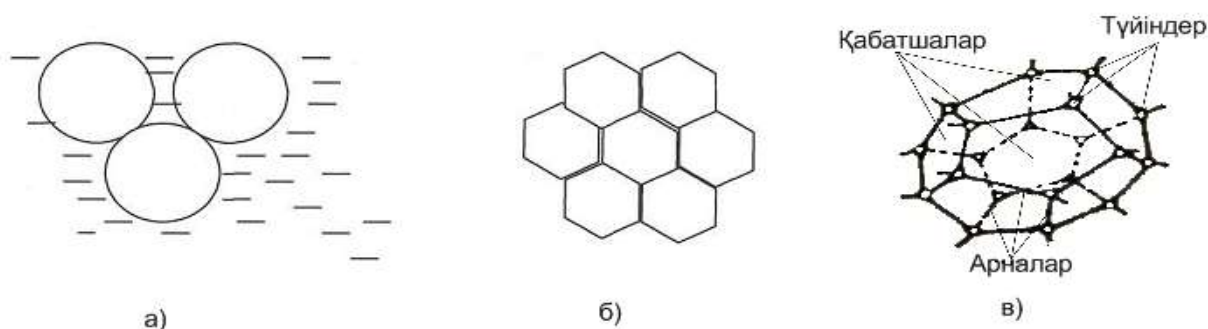
$$dG < \sigma_{сг} dV, \Delta G = \sigma_{сг} \Delta V \quad (2)$$

мұнда,  $\sigma_{сг}$  -сұйық-газ бөліну шекарасындағы беттік керілу,  $dV$ -көбік түзілгеннен кейінгі фазалардың бөліну бетінің өзгерісі.

Көбіктің фаза аралық беттік керілуі, яғни  $\sigma_{сг}$  сұйық және газды орталардың қасиеттерімен анықталады. Егер осы қасиеттер өзгермесе, онда  $\sigma_{сг}$  тұрақты болады. Сондықтан еркін беттік энергияның өздігінен азаюы (2) теңдеуі бойынша мынадай болып жазылады:

$$dV < 0 \Delta V < 0 \quad (3)$$

Өздігінен жүретін процестер үшін  $\Delta G < 0$ ,  $\sigma_{сг} = \text{const}$  болғанда, Гиббс энергиясының төмендеуі  $\Delta V$  шамасының төмендеуінен болады, ол көбіктің бұзылуын көрсетеді.

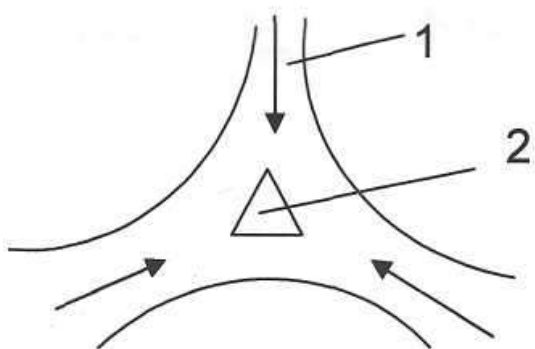


**13.3 сурет. Көбіктің: а) көпіршік түріндегі құрылысы; б) полиэдрлі моноқабат түріндегі құрылысы; в) көлемдік көп қырлы түріндегі құрылысы. 1-газ көпіршіктері, 2-сұйықтық, 3,4,5-қабықшалар (сұйық, қабат), каналдар және түйіндер**

(3) теңдеуі фаза арасындағы беттің өздігінен кемуін көрсетеді. (3)-теңдеу жағдайы қатты заттар үшін бөлшектердің формасы мен беттік бедерін өзгерте алмайды. Сұйық бөлшектер үшін (3)- теңдеудің эмульсияда орын алатын сфералық тамшылар түзілуін көрсетеді.

Эластикалық беті тар көбіктер үшін фаза-аралық шекараның төмендеуі көпіршіктердің соғылуын, олардың жоғалуын яғни

көбіктердің бұзылуын көрсетеді. Мысал ретінде, көбіктерді сипаттайтын фторкөміртекті БАЗ алайық (жалпы формуласы  $R=\text{COOX}$ , мұнда R-фтор атомы бар радикал). Мұндай көбіктердің еселігі 3-4, өмір сүру уақыты 180-280с, фаза-аралық беттік керілуі 17,7-21,3 мдж/м<sup>2</sup>, беттік активтілігі



**13. 4. сурет. Плато үшбұрышы 1-сұйық қабыршақтар, 2-канал**

5,0-7,1мдж/моль, қаныққан адсорбциясы  $2,39-3,35 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> болады. Көпіршіктің формасы, өлшемі және орналасуы арқылы анықталатын көбік құрылысының ерекшелігін қарастыруға термодинамикалық тәсілдің мүмкіндігі болмайды. Көбіктің дисперстік фазасының көпіршіктері сфералық және көп қырлы (полиэдрлі) пішінде бола алады. Сонымен қатар көпіршіктердің қуыс ұяшық пішіні бар, ол көпіршіктердің сфералық формадан полиэдрлі формаға ауысуы кезінде түзіледі. Бұл ауысу егерде полидисперстік көбіктердің еселігі 10-20 аралағында болса ғана орындалады. Сұйық көбіктерде қабатпен өзара бөлінген көпіршіктердің түйісуі болады. Бірдей өлшемді 4 көпіршігін түйісуі болғанда тұрақсыз тепе-теңдік орнайды, ол бұзылуды және 3 көпіршіктен тұратын тепе-теңдік күйге ауысады. Полиэдрлі көбіктердің монокабаты гексагональды орналасқан реттелген құрылымда болады. Көпіршіктердің арасындағы сұйық қабыршақтары Плато үшбұрышын береді. (13.3.суретті қара).

Көп қырлы пішіннің әр қабырғасында көпіршік қабаты болып табылатын үш сұйық қабыршақтар орналасқан. Бұл қабыршақта өзара  $120^0$ -қа жақын бұрыш жасап орналасады. АА түзуі (13.3. (в) суретті қара) бойынша көбіктің сұйық қабықшасының қимасы 6.2-ші суретте көрсетілген. Қабықшалардың түйісу жерінде көп қырлы қабырғада канал арна деп аталатын жыра пайда болады. Каналдар көлденең қимасында үшбұрыш береді. Төрт канал бір нүктеге келіп, түйіндер түзеді (13.3. (в) суретті қара). Каналдар мен түйіндер көбіктің барлық құрылымында болады. Сұйық қабыршақтар орталықта жазық параллельді болады. Каналдарда жақын болғанда олар қалың және ойыс болады. Сұйықтық қабыршақтарын каналға ағуы нәтижесінде капиллярлық қысым пайда болады (13.4.суретте көрсетілген). Сұйық қабыршақтар жіңішкереді. Гравитациялық күштің әсерінен сұйықтық каналға жиналып, түйін арқылы көбіктің төменгі бөлігіне кетеді. Көбіктердің бұзылуы көбік көпіршіктерінің іріленуіне әсерін тигізеді. Бұл процесс кіші қуыстардан үлкенге ауысатын газ диффузиясының нәтижесінде, сонымен қатар көпіршіктердің арасында сұйықтық қабатының үзілуі және жұқаруы нәтижесінде өтеді. Соңғы процесті тамшылардың бөлінуіне ұқсас *коалесценция* деп атайды. Көпіршіктердің өлшемінің жоғарылауы және түйіндердің қозғалуы көбіктердің құрылымдық өзгеруін болдырады.

Каналдардың жойылуы көбіктердің бұзылуына әкеліп соғады. Сонымен қатар көбіктердің бұзылуына қысымның өсуі немесе кемуі сияқты басқа факторлар да әсер етеді. Космонавтардың тартылу күшінен тыс (дәлірек микрогравитация), жер маңындағы орбитада жүргізген тәжірибелері сұйық көбіктің өмір сүру уақытының 10 тіпті 100 есе өсетінін көрсетеді. Бұл сұйықтық ағынының каналдармен түйіндерге болмайтынын көрсетеді. Жерде көбіктердің тұрақтылығын сақтайтын басқа шаралар қолдану керек. Көбіктердің бірқатар коллоидты-химиялық және физика-химиялық қасиеттері болады. Оларға электросмос және ағу потенциялы тән. Көбіктер жарықты жұта және шашырата алады. Көбіктердің көпіршіктерін бөлетін сұйықтық қабатында ажыратушы қысым, ал көпіршіктердің ішінде капиллярлық қысым пайда болады. Сонымен қатар көбіктердің белгілі бір электр өткізгіштігі болады. Көбіктерді қолдану жағдайында олардың тұтқырлығы үлкен рөл атқарады. Мысалы, көбіктердің кинематикалық тұтқырлығы судың тұтқырлығынан жоғары және көбіктердің ауысу жылдамдығына тәуелді болады. 0,2-0,4 м/с жылдамдықта көбіктердің кинематикалық тұтқырлығы  $(200-300) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , ал аз жылдамдықта  $(2-5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ -ке дейін төмендейді. *Кинематикалық тұтқырлық* дегеніміз ол динамикалық тұтқырлықты меншікті массаға бөлгенге тең, ол су үшін  $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  және сулы ортаның қозғалысының жылдамдығына тәуелді емес.

### 3.2 Көбіктердің тұрақтылығы мен алынуы

Басқа дисперстік жүйелер сияқты көбіктер үшін де тұрақтылық, *агрегаттық* және *седиментациялық* болып екіге бөлінеді. Көбіктер термодинамикалық тұрақсыз лиофобты дисперстік жүйелер болып табылады. Артық беттік энергия (2-формуланы қара) көпіршіктің шамасының өсуіне, көбіктің дисперстілігінің азаюына, бұзылуына әкеледі, сол себепті ол көбіктің агрегатты тұрақсыздығын анықтайды. Сұйық дисперсиялық болатын көбіктер барлық лиофобтық дисперстік жүйелердің ең тұрақсызы болып табылады. Көбіктердің агрегаттық тұрақтылығын сипаттайтын негізгі параметрі меншікті беттің ( $V_{\text{мб}}$ ) немесе көбіктің көлем бірлігіндегі азаю жылдамдығы шамасының олардың іріленуінің ( $V_{\text{мб}}^1$ ) нәтижесінде көпіршіктердің өсуі болады. Агрегатты тұрақтылық ( $A_T$ ) деп меншікті беттің  $B_1$  кері шамасы

жылдамдығына немесе көпіршіктерінің орташа шамасының  $a$  өсуін айтады:

$$\begin{aligned} A_T &= 1/V_{мб}, (V_{мб}) = -dB_1/d\tau \\ A_T^1 &= 1/V_{мб}^1, (V_{мб})^1 = -da/d\tau \end{aligned} \quad (4)$$

Әр түрлі көбіктердің агрегаттық тұрақтылығын  $V_{мб}^\varepsilon$  қарастырғанда меншікті бетті немесе көпіршік шамасын бірдей етіп алады:

$$V_{мб}^\varepsilon = (dB_1/d\tau_B)(V_{мб}^1)^\varepsilon = (da/d\tau_B) \cdot a \quad (5)$$

Практикада көбіктің агрегаттық және седиментациялық тұрақтылықтың бағасын тұрақтылық коэффициенті  $K_T$  арқылы көрсетіледі.

$$K_T = \tau_b \backslash V_k$$

мұндағы  $\tau_b$ - бұзылу уақыты,  $V_k$ - көбіктің бастапқы колемі. Тұрақтылық константасын белгілі биіктіктегі (көбінесе 3 немесе 5см ) көбік бағанасының өмір сүру уақыты мен анықтайды. Сонымен қатар көбіктің тұрақтылығын оның бұзылу уақытының берілген қысымға тәуелділігі бойынша анықтайды. Биіктігі 3см көбік бағанасының бұзылу уақыты  $\tau_b = 11+2$  мин. Ол альбуминді көбіктүзуші ретінде ( 0,1моль/л)10 па қысымда пайдалану арқылы алынады. Көпіршіктердің қабатталуы және көп компонентті сұйықтықтан түзілген қабыршақтар жарылудың белгілі бір кризистік қалыңдығына дейін жұқарады ( $\approx 30$ нм ). Сондықтан бір компонентті сұйықтықта көбіктердің өмір сүруі уақыты өте аз, яғни механикалық әрекеттесу болмағанда көбіктер түзілуімен тез бұзылады. Көбіктерге БАЗ тұрақтылық қасиет береді. БАЗ қатысында қабыршықтар жарылмайды, кризистік қалыңдыққа жеткенде секірмелі түрде өте жұқа қабыршықтарға 5-10нм, ауысады. Оларды «*қара қабыршықтар*» деп атайды. Бұл жұқа қабыршықтар жарықты шағылдырмайды және қараңғыда қараңғы болып көрінеді. Сондықтан олар қара қабыршықтар деп аталады. Полиэдрлі көбіктер белгілі бір дәрежеде көбіктерге агрегаттық тұрақтылық беретін қаңқа түзеді, бірақ бұл тұрақтылық қабырғалардың жұқаруы, көбіктердің кішкене ұяшықтарының жойылып үлкен ұяшықтарының іріленуі нәтижесінде сұйықтық қабырғаларының жарылу және гравитация әсерінен көбіктің төменгі бөлігіне ағуы барысында бұзылады, дисперстік фазаның концентрациясы аз болса және өзара ауысу қабілеті бар шар тәрізді газ көпіршіктері түзілсе көбіктердің седиментациялық

тұрақсыздығы жөнінде айтады. Көпіршіктер қалқып шығу мүмкіндігін алады, сондықтан көбіктердің седиментациялық тұрақтылығы бұзылады.

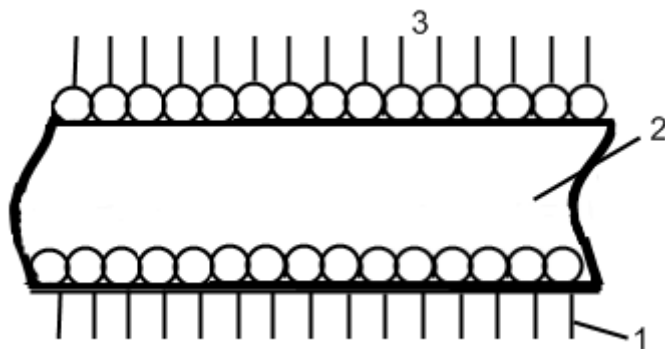
Көбікті алу үшін және оған қажетті тұрақтылық беру үшін *көбік түзушілер* деп аталатын арнайы заттар қолданылады, көбік түзушінің екі түрі болады.

Көбіктүзушілер бірінші түріне өмір сүру уақыты 10сек болатын тұрақтылығы аз көбіктер жатады. Оларға спирттер, май қышқылдарының төменгі мүшелері БАЗ-дың басқа түрлері жатады.

Көбіктүзушінің екінші түріне сабын және синтетикалық коллоидтық БАЗ жатады. Бұл түрге жоғары молекулалық қосылыстардың біраз қатарлары, ақуыз, желатин т.б. жатады. Ұқсас реагенттердің әсерінен өмір сүру уақыты минутқа, тіпті сағатқа созылады.

Суды шайқау арқылы алынатын көбіктер тез жойылады. Ұнның золі бірінші түрдегі көбіктүзушілер қатысында көбік түзеді. Құрамында екінші түрдегі көбіктүзушілер болатын көпіршіген қаймақ өте тұрақты жүйе болып табылады.

Көбіктүзуші қабатында көбіктің тұрақтылығы бірге немесе бөлек әсер ететін кинетикалық құрылымды - механикалық және термодинамикалық факторлармен анықталады. БАЗ қолданылатын жағдайда бұл факторлар-молекулалардың көбік қабыршығының сұйық жұқа қабатына адсорбциялануы нәтижесінде орындалады. Қарастырылған қабат үлкен масштабта 13.5 суретте көрсетілген.



13.5-сурет. 1) БАЗ, 2) сұйық қабыршықтағы, 3) газды ортаның шекарасында болатын

Кинетикалық фактор фазалардың бөліну шекарасындағы беттік керілудің өзгерісімен байланысты. Егер бұл фазалар сұйықтық (су) және газ (ауа) болса, онда көбіктер үшін  $\sigma_{сг}$  беттік керілуі сөз болып отыр. Беттік керілудің өзгерісі нәтижесінде көбіктен

сұйықтың ағуы және жұқаруы баяулайды, ол көбіктің өмір сүру уақытының өсуіне әкеледі.

БАЗ-дың адсорбциялық қабаты фаза шекарасының беттік құрылымын өзгертеді және осы құрылымның механикалық беріктілігін анықтайды. Сонымен қатар жұқа қабатта қабыршақтың жұқаруына әкелетін және тұрақтылықтың термодинамикалық факторын сипаттайтын артық қысым пайда болады. Кейде көбік түзілуді қолайсыз процесс ретінде болдырмауға тырысады. Түзілген көбікті бұзу үшін әр түрлі механикалық, физикалық және химиялық әдістер қолданылады.

Механикалық әдіс айналдыру (центрифуга, шайқағыш) және басқа қондырғылар көмегімен ауаның ағыны арқылы жүзеге асады. Физикалық әдістер электромагниттік сәуле және вибрацияны қолдану нәтижесіндегі термиялық әрекеттесуге (қыздыру, суыту) негізделген. Химиялық әдіс *"көбіксөндіргіштер"* деп аталатын арнайы зат қосыу арқылы көбіктүзушілермен күресуге арналған әдіс. Кең таралған көбіксөндіргіштерге майлар, қатты майлар, кейбір БАЗ, эфирлер, майлы қышқылдар және органикалық қосылыстар қатары жатады. Мысалы, қант өндірісінде түзілген көбік дайын өнімге жабысса, көбіксөндіргіштер ретінде күкірті бар органикалық қосылыстар қосады.

### **3.3 Тамақ өнеркәсібіндегі көбіктер**

Тамақ өнеркәсібінде көбіктер тамақ өнімдерін қолдану барысында әр түрлі тамақ өнімдерінің шикізатын алу кезінде түзіледі. (13.2 - кестеде) тамақ өнімдерінде және тамақ өнеркәсібінде әр түрлі көбіктердің типі, пішіні және түзілу көздері көрсетілген.

Сұйық көбіктер белгілі жағдайда қаттыға ауысады. Осыған байланысты 13.2-кестеде көбіктердің екі түріне сипаттама берілген.

Басқа дисперстік жүйелердегі сияқты көбіктердің алыну әдістері де *диспергациялық* және *конденсациялық* болады. Диспергілеу ауа (газ) ағыны сұйықтық арқылы өткенде сілкілеумен жүзеге асады. Газдалған су-диспергілеу жолмен көбікті алудың (газдың қажетті мөлшерінде) мысалы ол суға  $\text{CO}_2$  газын енгізу нәтижесінде болады. Диспергілеу сұйық дисперсиялық ортада еритін әр түрлі қоспаларды қосу арқылы қарқынды жүреді. Барботаждан қыздыру, араластыру арқылы диспергілеу кезінде құрамында ақуыздар, амин қышқылдары, көмірсулар, майлар және

дәрумендер бар ерітінді көбіктенеді. Қант шәрбетінің көбік түзілуі сапонинге,гумин қышқылдарына және ақуыздан бөлінген өнімдерге негізделген. Көбіктің түзілуі сұйықтық көлемімен қатар бетінде де жүреді.Тамақ өнеркәсібінің өнімдерінің(сыра,уыттық сусындар) тұрақтылығы альбумин,желатин,таннин және уыттық экстрагенттің болуымен анықталады.

### 13.2-кесте

| Түзілу көздері                     | Көбіктердің түрлері      | Тамақ өнімдері, жартылай фабрикаттар, тағамдық заттар |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|
| Технологиялық процестер: көбіктену | Сұйықта түзілген қатты   | Кондитерлік заттар, супле, хальва, балмұздақ          |
|                                    | Сұйық                    | Шайқалған қаймақтар, кактейльдер                      |
| Көбік кептіру                      | Қаттыға ауыспайтын сұйық | Құрғақ сүт, кофе, пюре басқа ұнтақтар                 |
| Ашыту                              | Сұйық                    | Шарап, сыра                                           |
| Бірге жүретін процестер            | Сұйық                    | Қант, ашытқылар, ашытылған өнімдер                    |
| Өнімдер                            | Сұйық                    | Шарап, сыра                                           |
|                                    | Қатты                    | Нан                                                   |

Құрамында азоты бар қосылыстардың болуына жеміс-жидектердің, тосаптардың және шай жапырағы экстрактың көбіктенуіне негізделген.

Қаймақтан немесе сүттен май алғанда көбіктің ролі жоғары болады, сұйық дисперленген ортада көбіктің көпіршіктерінде тамшылар мен сүт майының кристалдары концентрленеді. Коагуляция нәтижесінде тамшылар мен кристалдар сулы ортамен қоршалған майлы дисперстік фаза түзеді.  $M/C$  тіке эмульсиясы кері  $C/M$ -ға ауысады, бұған көбік себепкер болады.

Көбікті судың конденсациялық әдісі ертіндіні газбен аса қанықтыруға негізделген. Бұл әдіске көбікті газ бөлінуі арқылы жүретін химиялық реакция және микробиологиялық процестер

нәтижесінде алу жатады. Қамырды ашыту процесінде, яғни глюкозадан сүт пен янтар қышқылы түзілген сүт қышқылының ашу схемасына сәйкес көбіктің түзілуіне әкелетін газдар ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) бөлінеді.

Қысымды төмендетіп, температураны жоғарылатқанда газдың сұйықтықта ерігіштігі төмендейді. Сұйықтық көпіріп одан газ бөлінуі мүмкін. Мұндай процесс сыраны, шарапты және басқа да сусындар бөтелкелерін ащқанда байқалады. Сыраның құрамында көбіктүзуші – ақуыздар, декстриндер, хмельдік шайырлар т.б.бар.

Көбіктердің қасиеттері тұрмыстық жағдайларда, сонымен қатар тосап қайнатқанда байқалады. Жидектерде ауаның көпіршіктерінен көбік түзетін БАЗ болады. Көпіршіктер бетке шығып және әр түрлі ластауға ұшыратып, өнімді тазалауға көмектеседі. Көбіктүзуші ретінде сапонин қолданылады. Ал кант тұтқырлықты, сонымен қатар көбіктің тұрақтылығын да жоғарылатады. Сілекей жоғары дисперстік және берік көбік түзеді. Осының нәтижесінде тағамның жұғу процесі тез 16-18 С-да жүреді, тағамның түйірі тамақтың талданып өңештен оңай өтеді. Ол сілекеймен бірге асқазанға келетін ауа тамақтың қортылуын тездетеді.

#### **4. Аэрозольдер**

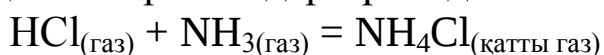
*Аэрозольдер* деп дисперстік фазасы сұйықтық иә қатты дене болатын, ал дисперсиялық ортасы газ, әдетте ауа болып келетін дисперстік жүйелерді айтады. Дисперстік фазасы сұйықтық болатындарға тұмандар, ал дисперстік фазасы қатты дене болып келетін аэрозольдерге түтіндер, шаң-тозандар жатады. Аэрозольдердің дисперстілігі коллоидтық жүйелердің дисперстілігінен төмен болады. Алайда аэрозольдерде шамалары бірнеше мм болатын бөлшектермен қатар шамалары өте кішкентай болатын да бөлшектерінің шамалары 0,1–1 мкм, отын түтіндерінің бөлшектерінде 0,1-100,0 мкм, ал тұмандарда ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – 0,5 мкм болады.

Аэрозольдердің кинетикалық тұрақтылығы гипсометрлік заңмен анықталады. Сериментациялық формуламен анықталатын аэрозольдердің бөлшектерінің шөгу жылдамдығы өте жоғары, өйткені дисперсиялық ортаның тұтқырлығы өте аз. Мысалы, суда шөккенде 1 см-ді 10 минутте жүретін бөлшек, осы жолда ауада 1 сек-те жүріп өтеді.

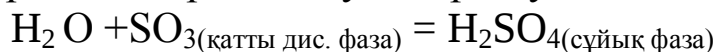
Аэрозольдер – әдетте агрегаттық тұрақсыз жүйелер. Өйткені қатты немесе сұйық бөлшектердің беттерімен ауаның (газ фазасының) әрекеттесуі іс жүзінде болмайды. Аэрозольдердің бөлшектері радиацияның (ғарыш сәулелері,  $\alpha$  -сәулелер, ультракүлкін сәулелері) әсерінен пайда болатын газ фазасының иондарын адсорбциялаудың нәтижесінде зарядталуы мүмкін. Алайда ол заряд бөлшектердің агрегациялануы (бірігуі) үшін аздау болады. Сол себепті оларды тұрақтандыру үшін жасанды түрде олардың зарядтарын көбейтеді. Аэрозольдердің *лиоэрозольдерден* айырмашылығы біріншісінде диффузиялық қабат болмайды.

Тұмандардағы сұйық бөлшектер пішіні шар тәрізді болады, ал түтіндер мен шаң-тозаңдардың қатты бөлшектері кристалдар немесе олардың сынықтары және аморфты түрдегі әртүрлі пішінде болады.

Аэрозольдерді *конденсациялық әдістермен* де, *дисперсиялық әдістермен* де алуға болады. Конденсациялық әдіс жоғары дисперсті және салыстырмалы түрде дисперстілігі біртекті аэрозольдер түзеді. Мысалы, газтәрізді аммиак пен хлорлы сутекті араластырылғанда қатты аэрозольдер түзіледі:



Сұйық аэрозольдерді алуға мысал ретінде, күкірт ( $\text{SO}_3$ ) оксиді мен су буының араласып әрекеттесуін көрсетуге болады.



Аэрозольдердің түзілуі беттік энергияның өзеруімен байланысты болады, ендеше біршама энергетикалық тосқауылды жеңу керек. Сондықтан конденсациялық әдіспен оларды алғанда көбірек *асақанықтыру* (әртекстілік) қажет. Мұндай жағдайда аэрозольдер бұлардың тікелей конденсациялауымен алынады. Дәл осылай табиғаттағы тұман түзіледі. Жүйеде конденсациялану ядросы – туынтектер болса аэрозольдердің түзілуі жеңіл жүреді. Ауадағы осындай туынтектер натрий хлоридінің кристаллары, ультрамикроскопиялық шаң-тозаңдар болуы мүмкін. Аэрозольдерді қатты заттарды ұсақтап (майдалап) немесе сұйықтықтарды тозаңдатып алуға да болады, олар қопарылыстың нәтижесінде де түзіледі.

Аэрозольдер жарықты шашыратады, жуықтап алғанда Рэлей теңдеуіне бағынады деуге болады.

Аэрозольдердің практикалық маңызы зор. Өсімдіктерді аурулар мен зиянкестерден қорғау үшін инсектицидтер аэрозоль күйінде

қолданады. Өртүрлі медициналық және парфюмерлік препараттар да аэрозоль күйінде қолданылады.

Кей жағдайларда аэрозольдердің теріс әсерлері де болады. Металлургиялық мекемелерде аэрозоль күйінде ауаға құнды, әрі зиянды өнімдердің көп мөлшері шығарылады. Мысалы, сөткелік өнімділігі -10 мың т руда болатын мыс балқытатын зауытта ауаға сөткесіне шаң-тозаң түрінде 26 кг  $As_2S_3$ , 1,9 т  $Sb_2S_3$ , 1,9 т Cu, 2,2 т Pb, 2,8 т Zn, 0,4 т Bi шығарылады.

Адам денсаулығына зиян келтіретін шаң-тозаңдармен күресу ауаның тазалығы үшін күрестің жаһандық проблемасының құрам бөлігі болып табылады. Мысалы, радиусы 2 км болатын цемент зауытында күн сәулесінің жоғалуы 29%-ға дейін, ал ультракүлгін сәуленің жоғалуы 65%-ға дейін жетеді. Үлкен қалаларда жарықтың шаң-тозаң арқылы жарқырауы қала маңына қарағанда 30–40%-ға кемиді.

Шаң-тозаңдар механизмдерге де теріс әсерін тигізеді. Машиналардың өзара жанасатын тесіктерінің орнына түсіп шаң-тозаң олардың тозу жылдамдығын (абразивтік кедергі) арттырады және пайдалы әсер коэффициентін азайтады.

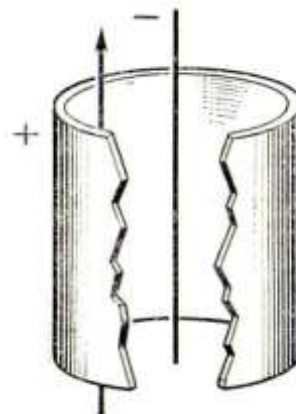
Кейбір органикалық заттардың – көмір, қант, ұн, қағаз және т.б. с.с – аэрозольдері қопырылуға қауіпті. Олардың беті өте үлкен болғандықтан олардың оттектен әрекеттесуі үлкен жылдамдықпен жүреді және жылу эффектілері де көп болғандықтан қопарылыс болады. Зиянды аэрозольдермен күресу үшін, оларды болдыратын себептерді жою керек. Мысалы, болатты өңдейтін цехтарда негізгі процеспен – темір оксидін ерітумен (мысалы:  $Ge_2O_3 + 3H_2SO_4 = Ge_2(SO_4)_2 + 3H_2O$ ) қатар темірдің қышқылмен әрекеттесуі де жүреді. Ол кезде шығынданады және сутек бөлінеді. Берілген сутек өзімен бірге қышқылдың азырақ мөлшерін алып кетіп аэрозоль түзеді. Мұндай тұманның тамшылары адам денсаулығына өте қатты әсер етеді. Осындай тұмандарды болдырмау үшін қышқылдың ерітіндісінен сутектің бөліну жылдамдығы 1-2 реттілікке (сатыға) азайтатын *ингибиторлар* қосылады.

Зауыт цехтарындағы шаң-тозаңдармен күресу үшін винтиляциялауды (желдетуді) пайдаланады. Шаң-тозаң қоршаған атмосферадағы шықпас үшін, оларды жүн материалдан жасалған сүзгілер арқылы ұстап алады. Сондай-ақ арнайы аппараттар-*циклондар* да қолданылады. Олар арқылы винттік жүріспен қозғалатын ауа ағынын жібереді. Орталықтан тебетін күштің

әсерінен қатты бөлшектер аппараттың қабырғаларына соқтығысып, өздерінің жылдамдығын жоғалтып, арнайы бункерге түседі.

Шаң-тозаңмен күресу үшін өндірістік суды шашыратып себеді. Судың тамшыларына шаң-тозаңдер жұғып, олардың седиментациялануы үшін суға беттік активтік заттар қосады.

Шаң-тозаңның бөлшектерін толығымен кетіру үшін *электрлік әдіс* қолданылады. Аэрозольдерді потенциал градиенті жоғары  $(0.5:1) \cdot 10^5$  В/см өріс арқылы өткізеді (13.6-сурет). Мұндай өрісте молекулалар иондалады. Шаң-тозаңдар ол иондарды адсорбциялап зарядталады. Электр өрісінің әсерінен олар үлкен жылдамдықпен аппараттың қабырғаларына соқтығысып зарядсызданады, жылдамдықтарын жоғалтады да, аппараттың түбіне шөгеді.



**13.6-сурет.**  
**Электрсізгінің**  
**сұлбасы**

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар:**

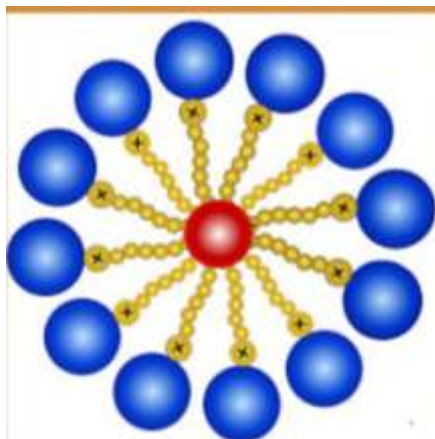
1. Суспензиялар (жүзгіндер) дегеніміз не? Олардың алыну жолдарын және классификациясын көрсетіңіз.
2. Сұйылтылған суспензиялардың қасиеттерінің ерекшеліктері қандай?
3. Суспензия тұрақтылығының ерекшеліктерін немен түсіндіруге болады?
4. Суспензияларды бұзудың қандай әдістерін білесіз?
5. Суспензиялар қолданылатын қандай өндіріс салаларын білесіз?
6. Эмульсия (майғындар) дегеніміз не? Олардың қандай ерекшеліктері бар? Бірінші текті және екінші текті эмульсиялардың айырмашылықтары қандай? Оларға мысал келтіріңіз.
7. Эмульсиядағы фазалардың ауысуы дегеніміз не? Ол не себепті болады?
8. Эмульгаторлар (майғындағыштар) деп нені айтады? Оларды не үшін қолданады?
9. Эмульсияларды бұзудың негізгі әдістері қандай болады?
10. Эмульсиялардың түрін анықтаудың қандай әдістерін білесіз?
11. Көбіктер дегеніміз не? Олардың қасиеттерінің ерекшеліктері қандай?
12. Көбіктер мен эмульсиялардың қандай ұқсастықтары және айырмашылықтары бар?

13. Көбіктің еселігі нені сипаттайды?
14. Көбіктерді қалай алуға болады?
15. Көбік түзгіштер деп нені айтады? Оларды не үшін қолданады?
16. Көбіктің тұрақтылығының ерекшеліктері қандай? «Қара қабыршықтар» дегеніміз не?
17. Тамақ өнеркәсібіндегі көбіктердің рөлі қандай?
18. Аэрозольдер деп нені айтады, оларды қалай алуға болады?
19. Аэрозольдерді бұзудың қандай негізгі әдістерін білесіз?

**• XIII-тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:**

Макро- және микрогетерогендік жүйелердің негізгі өкілдерін; суспензиялардың (жүзгіндердің) классификациялары мен алыну жолдарын; сұйылтылған суспензиялардың қасиеттерін, тұрақтылығын және оларды бұзу әдістерін; суспензияларды қолдану аймақтарын; эмульсияларды (майғындарды) және олардың тұрақтылығын; эмульсияларды алу жолдары мен олардағы фазалардың ауысуын; эмульсияларды түзу әдістерін; эмульсиялардың түрлерін және оларды оларды анықтау әдістерін; көбіктерді, олардың қасиеттері мен ерекшеліктерін; көбіктердің алыну жолдары мен тұрақтылығын, қолдану аймақтарын; аэрозольдерді, оларды алу жолдарын; аэрозольдерді бұзу әдістерін және аэрозольдердің практикалық маңызын **білуге тиістісіз.**

## ЛИОФИЛЬДІК КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕР



Біз алдыңғы тарауларда лиофобтық дисперстік жүйелердің қасиеттерін қарастырған болатынбыз.

Енді **лиофильдік** коллоидтық (дисперстік) жүйелерді қарастырайық, олардың қасиеттері лиофобтық жүйелерден өзгеше болады. Атап айтсақ олар:

- лиофильдік жүйелер **өздігінен** түзіледі, әдетте бұл кезде энергия бөлінеді;

- дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның арасында күшті әрекеттесу болады. Фазааралық керілу өте аз, фазааралық шекара деген ұғымды қолдану тиімсіз болады.

- лиофильдік жүйелер **термодинамикалық тұрғыдан** тұрақты болады, ол уақыт барысында бөлшектердің концентрациясы мен өлшемдерінің тұрақты болатыны көрсетеді.

Лиофильдік дисперстік (коллоидтық) жүйелерге коллоидтық беттік активтік заттар және үлкен молекулалық қосылыстардың ерітінділері жатады.

Келесі тарауларда осы екеулерін жеке-жеке қарастырамыз.

## XIV-тарау

### КОЛОИДТЫҚ БЕТТІК-АКТИВТІК ЗАТТАР

Біз бұрын адсорбция құбылыстарын қарастырғанда сұйықтық-газ арасындағы адсорбцияда беттік-активтік заттар (БАЗ) туралы айтқан болатынбыз. БАЗ-деп біз сұйықтық-газ шекарасында адсорбцияланып, бөліну бетінің беттік керілуін азайтатын заттарды айттық. Ол кезде БАЗ концентрацияның көп аралығында молекулалы-дисперстік күйде болатынын, яғни жүйе гомогендік болатынын қарастырғанбыз.

Енді осы заттардағы көмірсутектік тізбектің көмірсутек атомдары 8-10 жетсе, иә одан да көп болса, онда БАЗ молекулаларының жаңа қасиеттері пайда болатынына көз жеткізуге болады.

Ол – БАЗ молекулаларының бірнеше ондаған молекулалары бірігіп, «мицелла» деп аталатын агрегаттарды түзуі. Концентрациясы аз болғанда бұл БАЗ-дың молекулалары шын (шынайы) ерітінділер түзеді. Концентрациялары белгілі-бір *мицелла түзілудің кризистік концентрациясы (МТКК)* деп аталатын шамаға жеткенде ерітіндіде БАЗ молекулалары мен қатар, мицеллалар да болады, яғни жаңа фаза пайда болады. Осындай жүйелерге екі қасиет тән болады: *жоғарғы дисперстілік және гетерогенділік*, басқаша айтқанда олар коллоидтық жүйелердің (ерітінділерін) қасиеттерін көрсетеді екен. Осыдан келіп, енді коллоидтық БАЗ-ға мынадай анықтама беруге болады.

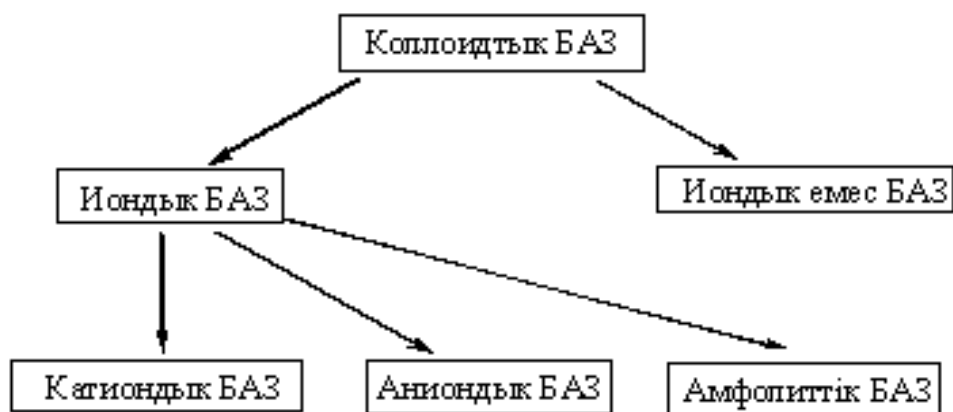
*Коллоидтық БАЗ* – фазалардың бөліну бетінде беттік керілуді азайтып ғана қоймай, белгілі-бір концентрацияда өздігінен мицелла түзетін, яғни жаңа фаза түзетін заттар.

Коллоидтық БАЗ-дың кәдімгі БАЗ-дан айырмашылығы көмірсутектік радикалы ұзын болғандықтан мицелла түзу қабілеттігінің болуы.

#### **1. Коллоидтық БАЗ-дың класификациясы**

Коллоидтық БАЗ-дың классификациясын сұлба түрінде былай көрсетуге болады(14.1-сурет):

14.1-суреттен коллоидтық БАЗ иондық және иондық емес болып жіктелетінін көреміз, ал иондық БАЗ-дың өзі катиондық , аниондық және амфолиттік БАЗ болып бөлінеді. Енді оларға жеке-жеке тоқталайық.



14.1-сурет. Коллоидтық БАЗ-дың классификациясы

*Аниондық БАЗ* – суда беттік-активтік анион түзіп диссоцияланатын БАЗ. Оларға жататындар:

а) карбон қышқылдары ( $\text{RCOOH}$ ) және олардың тұздары ( $\text{RCOOM}$ , мұндағы  $\text{M}$  - металл); мысалы,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ -натрий олеаты;  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ -натрий стеараты;  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ - натрий пальмитаты;

ә) алкиларильсульфаттар

б) алкиларилсульфонаттар

в) беттік-активтік аниондардың басқа түрлері, мысалы, фосфаттар, тиосульфаттар және т.б. болатын заттар.

Аниондық БАЗ ретінде өсімдік және жануарлар қышқылдарын ауыстыратын синтетикалық май қышқылдарының  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{17}$  фракцияларының тұздары кең қолданылады. Май қышқылдарының екі және үш валентті катиондарының тұздары көмірсутектік орталарда, ал бір валентті катиондармен тұздары сулы орталарда пайдаланылады.

Қышқылдық ортада карбон қышқылдарының тұздары әлсіз диссоцияланатын және нашар еритін қышқылдарға ауысады, олар кейбір катиондардың қатысуында (кальций, магний) ерімейтін тұздар түзіп, олардың БАЗ ретіндегі әсерінің тиімділігін, әсіресе жуғыштық әсерін нашарлатады. Бұл тұрғыдан арилсульфаттар мен алкиларилсульфаттардың артықшылықтары көп, өйткені олар күшті қышқылдарының тұздары. Сол себепті оларды тұзды және қышқылды ерітінділерді пайдалануға болады. Бұл жерде кермектілігі жоғары және теңіз суларында кір жуғыш ұнтақтарды еске түсіруге болады.

*Катиондық БАЗ* – сулы ерітіндіде беттік-активтік катион түзіп диссоцияланатын БАЗ.

Катиондық БАЗ-ға жататындар:

а) біріншілікті, екіншілікті және үшіншілікті алифаттық және ароматтық аминдердің тұздары;

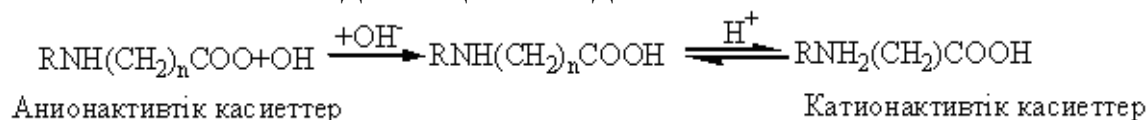
ә) алкилорынбасқан аммонийлі негіздердің тұздары:



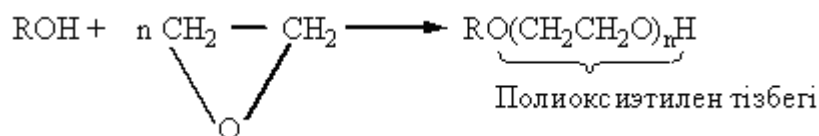
б) пиридиндік қосылыстар.

Катиондық БАЗ БАЗ-дардың ішіндегі улылығы жоғары және биологиялық ыдырағыштығы төмен болатын БАЗ. Сол себепті оларды әдетте бактерицидтік, фунгицидтік және дезинфициялайтын заттар, коррозияны тежегіштер (ингибиторлар) ретінде пайдаланады.

*Амфолиттік БАЗ* – бірі қышқылдық, екіншісі негіздік сипатта болатын екі функционалдық топтары бар БАЗ. Бұндай қосылыстар ортаға байланысты әрі қышқыл сияқты да, әрі негіз сияқты да диссоциялануы мүмкін. Мысалы, аминқышқылдары, олар ортаға байланысты былайша диссоцияланады:



*Иондық емес БАЗ* – ерітіндіде иондарға диссциацияланбайтын БАЗ. Оларды этилен оксидіне спирттерді, карбон қышқылдарын, аминдерді және т.б. қосылыстарды қосып алуға болады. Мысалы:



Иондық емес БАЗ-дың молекулалардағы радикалды 6-дан 18-ге дейін көміртек атомдары, ал  $n$  бірнеше бірліктен 100-ге дейін болуы мүмкін. Иондық емес БАЗ полиоксиэтилен тізбегінің әртүрлі ұзындықтардағы гомологтардың қоспасы болып табылады. Полиоксиэтилендік тізбек иондық емес БАЗ-дың гидрофильдік қасиеттерін анықтайды.

## 2. БАЗ-дың сулы ерітінділерінің қасиеттері

БАЗ сулы ерітінділерінің үш негізгі қасиеттерін атап өтуге болады. Олар:

1. Фазалардың бөліну шекарасында беттік керілуді айтарлықтай азайту қабілеті.

2. Өздігінен мицелла түзу қабілеті.

3. Солюбилизация.

Енді осыларды қарастырайық.

## **2.1 Фазалар бөліну шекарасында беттік керілуді азайту қабілеті**

Бұл қабілеттілік БАЗ-дың беттік активтілігінің ( $d\sigma/dc$ ) жоғары болуына байланысты. БАЗ-дың беттік активтілігі негізінен көмірсутектік радикалдың ұзындығына байланысты болады. Радикал ұзын болған сайын беттік активтілік артады. Оны Дюкло-Траубе ережесі байынша былай тұжырымдауға болады: көмірсутектік радикал бір  $\text{CH}_2$  – тобына ұзарса, БАЗ-дың беттік активтілігі 3-3.5 есе артады.

Көмірсутектік радикалы өте ұзын болса, беттегі БАЗ молекулаларының арасында айтарлықтай әрекеттесу болып, беттік активтілік Дюкло-Траубе ережесіне қарағанда баяу артады.

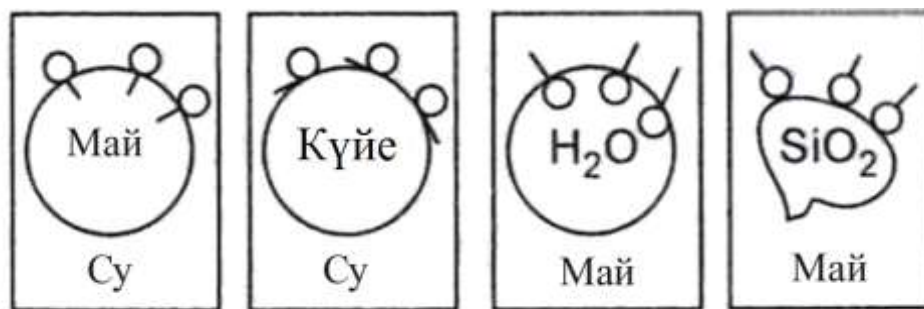
Коллоидтық БАЗ беттік активтілігін ( $g=d\sigma/dc$ ) шамамен былайша анықтауға болады:

Иондық емес БАЗ үшін: 
$$g = -\frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{МТКК}}}{\text{МТКК}}$$

Иондық БАЗ үшін: 
$$g = -\frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{МТКК}}}{\text{МТКК} \cdot \bar{n}}$$

мұндағы:  $\sigma_0$  - судың беттік керілуі,  $\sigma_{\text{МТКК}}$  - мицелла түзілудің кризистік концентрациясындағы БАЗ ерітіндісінің беттік керілуі, МТКК – БАЗ-дың мицелла түзетін кризистік (дағдарыстық) концентрациясы;  $\bar{n}$ -БАЗ-дың бір молекуласы диссоциацияланғанда түзілетін иондар саны.

БАЗ-дың беттік активтілігі ( $g$ ) оның адсорбциялық қабілеттілігін тікелей анықтайды: неғұрлым ол көп болса, соғұрлым БАЗ-дың адсорбциялық қабілеттігі де көп болады. Дисперстік фаза бөлшектеріне адсорбцияланып БАЗ молекулалары олардың бетінде адсорбциялы-сольваттық қорғағыш қабаттар жасайды. Олар БАЗ-дың сәйкесті бағытталып («басы» немесе «аяғымен») орналасуынан беттік керілуді едәуір азайтады және олардың бірігуіне кедергі жасайды. (14.2 сурет).



14.2-сурет. Фазалардың бөлінуінің кейбір шекаралары: м- май, с- су

БАЗ-дың маңызды сипаттамаларының бірі – *гидрофильдік-липофильдік баланс (ГЛБ)*. ГЛБ саны БАЗ-дың гидрофильдік және гидрофобтық қасиеттерінің қарым-қатынасын сипаттайды. Неғұрлым ГЛБ саны көп болса, соғұрлым баланс БАЗ-дың гидрофильдік (полярлық) қасиеттері жағына ығысқан болады. ГЛБ санын эксперимент арқылы анықтайды.

Дэвистің жұмыстарында ГЛБ-ның БАЗ-дың құрамы және құрылымына сандық тәуелділігі анықталған. Әрбір құрылымдық бірлік ГЛБ санына өзінің үлесін қосады.

Гриффин бойынша ГЛБ сандары төмендегідей болады: гидрофильдік топтар үшін:  $\text{COOK}$  – 21,1;  $\text{-COONa}$  -19,1;  $\text{-COOH}$  -2,4;  $\text{-OH}$  -1,9;  $\text{=O}$  -1,3; гидрофобтық топтар үшін:  $\text{=CH-}$ ;  $\text{-CH-}$ ;  $\text{-C=C}$  – 0,475.

Осы мәліметтерге сүйеніп ГЛБ санын мына теңдеумен есептеуге болады:

$$\text{ГЛБ}_{\text{БАЗ}} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Г}} - \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$$

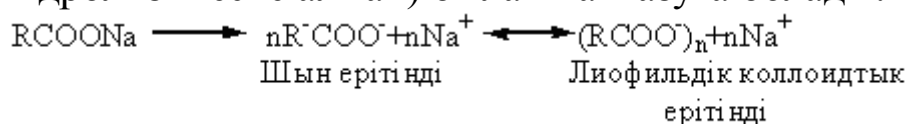
мұндағы  $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Г}}$  – барлық гидрофильдік топтардың ГЛБ сандарының қосындысы;  $\Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$  – барлық липофильдік (гидрофобтық) топтардың ГЛБ сандарының қосындысы.

ГЛБ-ның эмпирикалық сандарының физикалық мәні БАЗ молекулаларының «май» фазасының бөліну шекарасындағы адсорбция жұмысының сол шекарадағы «су» фазасындағы адсорбция жұмысына қатынасымен анықталады. ГЛБ санына байланысты БАЗ әртүрлі мақсаттар үшін пайдаланылады. Мысалы, егер БАЗ-дың ГЛБ саны 7-9 болса, оларды жұқтырғыштар ретінде, 13-15 болса, жуғыш заттар ретінде, 15-16 болса сулы ерітінділерде солубилизаторлар ретінде пайдаланады.

## 2.2 Коллоидтық БАЗ-дың өздігінен мицелла түзу қабілеті

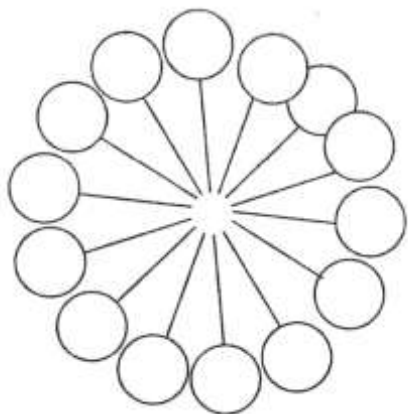
Мицелла түзілудің кризистік концентрациясы (МТКК) әдетте  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  моль/дм аралығында болады. Коллоидтық БАЗ-дың концентрациясы осы концентрацияға жеткенде өздігінен сфералық мицеллалар (Гартли мицеллалары) түзіледі де, жүйе гетерогендік болады.

МТКК-ға жеткеннен кейінгі коллоидтық БАЗ-дың күйін (тұздың гидролизін еске алмай) былайша жазуға болады:



*Лиофильдік зольдің мицелласы – лиофильдік топтары еріткішке бағытталған, ал лиофобтық топтары бір-бірімен қосылып ядро түзетін дифильдік молекулалардың ассоциаты.*

14.3 – суретте Гартли мицелласының сұлбасы көрсетілген. Дифильдік молекулалардың осылайша бағытталуы «мицелла-дисперсиялық орта» шекарасында минималды (ең аз) беттік керілуді қамтамасыз етеді.



14.3-сурет. Гартли мицелласы

Жаңа фазаның түзілуі үшін әрқашанда энергия жұмсау керек екенін білеміз. «Ендеше мицелла түзілу неге өздігінен жүреді?» - деген сұрақ тууы мүмкін. Дисперсиялық орта шекарасында беттік керілу аз болғандықтан мицелла түзу үшін де аз энергия қажет. Бұл энергия БАЗ-дың көмірсутектік «аяқтарын» мицелланың ядросына итеруге кеткен энергиямен артық түрде компенсацияланады. Мицелла ядросы көмірсутектік тізбектердің тығыз орналасу нәтижесінде түзілетін сұйық көмірсутек болып табылады. Энергияның бұл ұтымы 1,08 кТ болады. (к-Больцман тұрақтысы. Т-температура), яғни  $T=298\text{K}$  болса, ол әрбір  $-\text{CH}_2$ -тобы үшін 2,6кДж болады. Сонымен мицелла түзілу жүйенің еркін энергиясының азаюынан болады екен.

Гартли мицелласының диаметрі БАЗ молекуласының ұзындығынан екі еседей артық болады.

Мицелланы құрайтын БАЗ молекулалары *ассоциациялану саны*  $n$  деп аталады. Бұл сан БАЗ концентрациясының аз аралығында

жылдам өседі, әдетте 20-дан 100-ге дейін (кейде одан да көп болуы мүмкін).

Иондық БАЗ үшін температураның төмендеуі және электролитті қосу  $n$  санын көбейтеді.

Иондық емес БАЗ үшін температураны арттыру  $n$  санының артуына, ал электролитті қосу ассоциациялану санына әсер етпейді.

Мицелладағы барлық молекулалардың молекулалық массаларының қосындысы *мицеллалық масса* деп аталынады.

Белгілі бір концентрацияға жеткенде сфералық мицелалар өзара әрекетесе бастап, деформацияланады. Мицеллалар цилиндрлік, дисктәрізді, таяқшатәрізді, табақша (пластинка) пішіндерін алуға ұмтыла бастайды. Бұл мицеллаларды *Мак-Бен мицеллалары* деп атайды.

МТКК-дан 10-50 есе артық концентрацияларда мицеллалар тізбектеліп бағытталады да, еріткіш молекулаларымен бірігіп сұйықкристалдық құрылым түзеді.

Концентрация одан да әрі артқанда сұйықкристалдық құрылым гелтәрізді (сірнетәрізді), содан соң қаттыкристалдық құрылымға көшеді.

БАЗ ерітінділерінде мицеллалық күйіндегі заттың мөлшері оның молекулалық күйіндегі мөлшерінен бірнеше есе артық болады. Мицеллалардың бұл түрлері бір-бірімен тепе-теңдікте болады, олардың күйі концентрацияға байланысты болады. Оны былайша көрсетуге болады:

Молекулалық ерітінді  $\longleftrightarrow$  Гартли мицеллалары  $\longleftrightarrow$  Дисктәрізді  
 $\longleftrightarrow$  Цилиндрлік  $\longleftrightarrow$  Табақшатәрізді  $\longleftrightarrow$  Сұйықкристалдық құрылым  
 $\longleftrightarrow$  Гель (сірне) тәрізді  $\longleftrightarrow$  Қатты кристалдық БАЗ.

### 2.3 Солюбилизация

*Солюбилизация* деп заттардың БАЗ мицеллаларында еруін айтады. Солюбилизация - *өздігінен жүретін және қайтымды* процесс.

Сулы мицеллярлық жүйелерде суда ерімейтін, мысалы, бензол, органикалық бояулар, майлар және т.б. ериді, өйткені мицелланың ядросы полярлы емес сұйықтықтың қасиеттерін көрсетеді.

*Солюбилизат* деп БАЗ ерітінділерінде солюбилизацияланған затты айтады.

*Солюбилизатор* деп полярлы емес сұйықтықты солюбилизациялайтын БАЗ-ды айтады.

*Мольдік сольюбилизация* (Sm) деп мицеллалық БАЗ-дың 1 мольіне есептелген сольюбилизатор мөлшерін айтады.

Сулы ерітінділерде сольюбилизат молекулаларын мицелла ішіне енгізу тәсілдері заттың табиғатына байланысты болады.

Полярлы емес көмірсутектер көмірсутектік ядросында орналасып, мицеллалардың ішіне енеді.

Полярлық органикалық заттар (спирттер, аминдер, карбон қышқылдары) олардың полярлы топтары суға бағытталып, ал молекулаларының липофильдік бөліктері БАЗ-дың көмірсутектік радикалдарына параллель бағытталып БАЗ молекулаларының арасында орналаса отырып мицеллалардың ішіне енеді.

Иондық емес БАЗ-ға мицеллаға сольюбилизатты енгізудің үшінші тәсілі тән болады. Бұл тәсіл бойынша сольюбилизат, мысалы, фенол молекулалары мицелла ішіне енбей, олардың беттерінде полиоксиэтилен тізбектерімен орналасып бекітіледі.

Полярлы емес көмірсутектер мицеллалардың ядросында сольюбилизатталғанда көмірсутектік тізбектер итеріліп, нәтижесінде мицеллалардың өлшемі артады.

Коллоидтық БАЗ-дың көмірсутекті сольюбилизациялау қабілеті БАЗ-дың концентрациясы артқан сайын күшейеді. БАЗ-дың сулы ерітінділеріндегі сольюбилизация әдетте БАЗ-дың гидрофобтылығының және сольюбилизаттың гидрофильдігінің артуымен күшейеді.

Сольюбилизация құбылысы БАЗ-ды пайдаланатын әртүрлі процестерде кең қолданылады. Мысалы, оларға жататындар: эмульсиялық коагуляция, жағатын эмульсиялық сұйықтарды даярлау, фармацевтикалық препараттарды даярлау, тамақ өнімдерін даярлау және т.б.

Сольюбилизация – БАЗ-дың жуғыштық әсерінің маңызды факторының бірі. Сольюбилизация тірі организмдерде заттардың алмасу процесінің сатыларының бірінде болады.

### **3 Мицелла түзілудің кризистік концентрациясы (МТКК) және оны анықтау**

МТКК-ға әсер ететін негізгі факторлар ретінде мыналарды айтуға болады:

1. көмірсутектік тізбектің құрылысы мен ұзындығы;
2. полярлы топтың сипаты;

3. ерітіндіде индифференттік электролиттің және бейэлектролиттердің болуы;

4. температура.

Осылардың алғашқы екі факторларының әсерін мына формуламен көрсетуге болады:

$$RT \ln MTKK = a - bn \quad (1)$$

мұндағы:  $a$  - полярлық топтың еру энергиясын сипаттайтын тұрақты;  $b$  – бір  $-CH_2-$  тобының еру энергиясын сипаттайтын тұрақты;  $n$  –  $CH_2$  – тобының саны.

(14.1) – теңдеуімен неғұрлым гидрофобтық топтың еру энергиясы және олардың саны көп болса, соғұрлым МТКК аз болады.

Керісінше, полярлы топтың энергиясы неғұрлым көп болса соғұрлым МТКК да көп болады, өйткені түзілетін ассоциаттар суда сақталады.

Иондық БАЗ-дың МТКК-сы молекулаларының гидрофобтылығы бірдей иондық емес БАЗ-дың МТКК шамасынан әлдеқайда көп болады.

Иондық емес БАЗ-дың сулы ерітінділеріне электролиттерді енгізу мицелланың өлшемі мен МТКК-ға әсері шамалы-ақ болады.

Иондық БАЗ-дың сулы ерітінділеріне электролиттерді енгізгенде оның әсері күшті болады, оны мына формуламен көрсетуге болады:

$$\ln MTKK = a' - b' n - k \ln C \quad (2)$$

мұндағы:  $a'$  және  $b'$  – (1)- теңдеудегі  $a$  және  $b$  тұрақтылары сияқты тұрақтылар.  $k$ - константа;  $c$  - индифференттік электролиттің концентрациясы.

(2) – теңдеуден индифференттік электролиттің концентрациясы (с) артқан сайын МТКК азаятынын білуге болады.

БАЗ сулы ерітінділеріне бейэлектролиттерді (органикалық еріткіштерді) қосқанда оларды МТКК-ны өзгертеді. Егер соллюбилизация болатын болса, онда мицеллалардың тұрақтылығы артады, яғни МТКК азаяды. Егер соллюбилизация болмаса (яғни бейэлектролит молекулалары мицелла ішіне енбесе), онда олар, әдетте, МТКК-ны арттырады.

### Температураның әсері

Температураның иондық БАЗ-дың және иондық емес БАЗ-дың МТКК-сына әсері әртүрлі болады. Температураны арттыру иондық

БАЗ-дың МТКК-сын арттырады, өйткені жылулық қозғалыстың агрегацияны бұзу әсері күшейеді.

Температураны арттыру иондық емес БАЗ-дың МТКК-сын азайтады, өйткені оксиэтилендік тізбектің дегидратациясы болады.

### **Мицелла түзілудің кризистік концентрациясын анықтау әдістері**

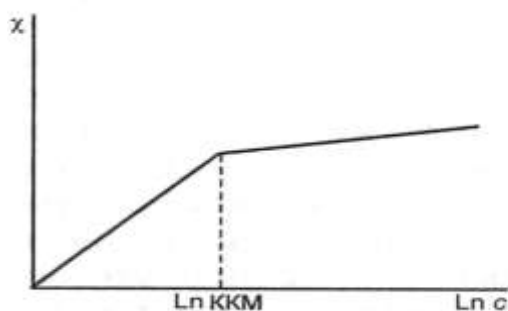
МТКК-ны анықтау әдістері концентрациясының өзгеруіне байланысты БАЗ ерітінділерінің физика-химиялық қасиеттерінің күрт өзгеруіне негізделген. Ол ерітіндіде БАЗ-дың мицеллалары түзілуі жаңа фазаның түзілуін білдіреді, сондықтан жүйенің физика-химиялық қасиеттері күрт өзгереді.

«БАЗ ерітіндісінің қасиеті – БАЗ концентрациясы» тәуелділіктерінің қисықтарында сынық (күрт өзгеріс) байқалады. Бұл кезде сол сынықтың сол жағы (концентрация аз кезінде) БАЗ ерітіндісінің молекулалық немесе иондық күйінің, ал оң жағы коллоидтық күйінің сәйкесті қасиетін сипаттайды. Сынықтан абсциссаға перпендикуляр түсірсе, ол БАЗ молекулаларының (иондарының) мицеллаларға ауысқандығын, яғни мицелла түзілудің кризистік концентрациясын (МТКК) көрсетеді.

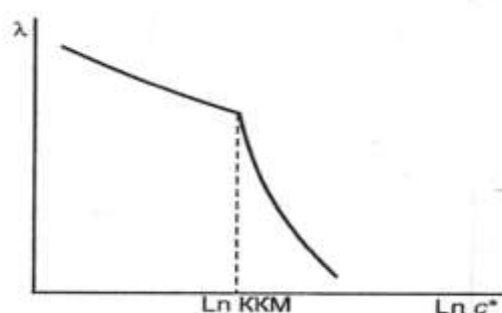
МТКК анықтаудың кейбір әдістерін қарастырайық.

### **3.1 МТКК-ны анықтаудың кондуктометрлік әдісі**

Кондуктометрлік әдіс БАЗ ерітінділерінің электрлік өткізгіштігін өлшеуге негізделген. Әрине оны тек иондық БАЗ үшін қолдануға болады. МТКК-ға дейінгі концентрацияда меншікті және молярлық (эквиваленттік) өткізгіштердің БАЗ концентрациясына тәуелдіктері күші орташа электролиттердің тәуелдіктеріне сәйкес келеді. МТКК-ға сәйкес концентрацияда тәуелділікте сфералық мицелла түзілгенді білдіретін сынық байқалады. Иондық мицеллалардың қозғалғыштығы иондардың қозғалғыштығынан аз, оның үстіне қарсы иондардың көп бөлігі мицелланың коллоидтық бөлшегінің тығыз қабатында болады, ендеше БАЗ ерітінділерінің электроөткізгіштігі едәуір төмендейді. Сол себепті БАЗ концентрациясын МТКК-дан артық етіп көбейткенде меншікті электр өткізгіштік едәуір әлсірейді (14.4 сурет), ал молярлық электроөткізгіштік күрт төмендейді (14.5 сурет).



**14.4 – сурет. Меншікті электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі**

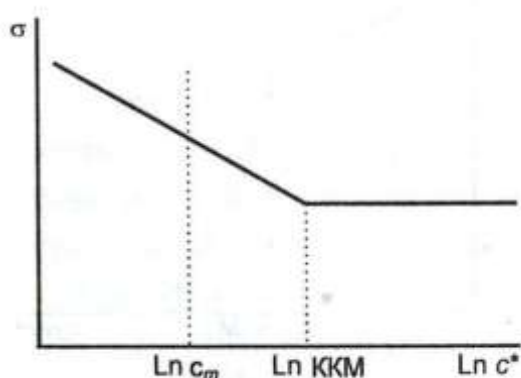


**14.5-сурет. Молярлық электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі**

### 3.2 МТКК-ны ерітінділердің беттік керілуін өлшеу негізінде анықтау

БАЗ-дың сулы ерітінділерінің беттік керілуі концентрацияның өсуіне байланысты МТКК-ға дейін кемиді. Беттік керілуінің изотермасы  $\sigma = f(\ln C_{\text{БАЗ}})$  БАЗ-дың төменгі концентрацияларында қисықсыздықты болады, ол Гиббс теңдеуіне сәйкес концентрация өсуіне байланысты ерітінді бетінде БАЗ-дың адсорбциясының өсуіне сәйкес келеді.

Белгілі-бір концентрацияға жеткенде  $C_m$  изотерманың қисықсыздықты бөлігі түзу сызықты болып,  $d\sigma/d\ln c$  өрнегінің мәні тұрақты болады, яғни адсорбция шегіне жетеді. Бұл аймақта



**14.6 – сурет. Беттік керілудің  $\ln C$ -ға тәуелділігі.**

қаныққан мономолекулалық қабат түзіледі. Концентрацияны одан да әрі арттырса ( $C_{\text{БАЗ}} > \text{МТКК}$ ) ерітінді көлемінде мицеллалар түзіледі де, беттік керілу іс жүзінде өзгермейді. МТКК-ны изотерманың  $\ln c$  осіне параллель болатын жеріндегі сынық бойынша анықтайды (14.6 сурет).

Беттік керілуді өлшеу әрі иондық БАЗ-дың, әрі иондық емес БАЗ-дың МТКК-сын анықтауға мүмкіндік береді. Зерттелетін БАЗ-ды өте ұқыпты етіп тазарту керек, өйткені ондағы қоспалар МТКК-ға жақын концентрацияда изотермада минимум болуына себепкер болады.

### **3.3 МТКК-ны анықтаудың спектрфотометрлік немесе фотонейфелометрлік әдісі**

Бұл әдісті кейде *солюбилизациялау* әдісі деп те атайды. Бояғыш заттарды және көмірсутектерді БАЗ мицеллаларында солюбилизациялау иондық БАЗ-дың және иондық емес БАЗ-дың МТКК-сын әрі сулы, әрі сусыз ерітінділерде анықтауға мүмкіндік береді. Ерітіндідегі БАЗ-дың концентрациясы МТКК-ға жеткен кезде суда ерімейтін бояғыш заттардың және көмірсутектердің ерігіштігі күрт өседі. Майда еритін және МТКК-да жоғары концентрацияларда БАЗ ерітінділерін қарқынды бояйтын заттарды қолдану ыңғайлы болады. Солюбилизацияны жарық шашырауға негізделген әдіспен немесе спектрофотометрлік әдіспен өлшейді.

### **4. Коллоидтық БАЗ-дың қолданылуы**

БАЗ өндірістің көп салаларында және тұрмыста кең қолданылады. Солардың кейбіреулері төменде көрсетілген:

1. БАЗ синтетикалық жуғыш заттардың-детергенттердің негізін құрайды.

Коллоидтық БАЗ-дар жақсы жуғыштық әсері көптеген коллоидтық-химиялық процестердің жиынтығына негізделген. Ол процестерге мыналар жатады:

а) БАЗ қатысында беттік керілудің азаюының салдарынан қатты дене бетінде жұғу жақсарады да, сұйықтық матаның ұсақ капиллярына жақсы енетін болады;

ә) Сабынның молекулалары матаның және қатты немесе сұйық ластардың беттерінде адсорбцияланып, адсорбциялық қабат түзеді де сыналық қысым тудырады. Ол бөлшектердің беттен бөлініп жуғыш сұйықтыққа көшуіне мүмкіндік жасайды;

б) Ластардың бетіндегі адсорбциялық қабыршақтар ол бөлшектерге жоғары агрегаттық тұрақтылық береді және олардың матаның басқа жеріне жабысуына кедергі жасайды;

в) Коллоидтық БАЗ қатысында көбік түзіледі, ол болса ластарды беттен механикалық түрде кетуіне мүмкіндік жасайды;

г) Майлы ластар солюбилизацияның әсерінен сулы ортада сақталады.

2. БАЗ әртүрлі майлағыш сұйықтардың құрамына кіреді.

3. БАЗ микрогетерогендік жүйелердің: суспензиялардың, эмульсиялардың, көбіктердің, ұнтақтардың стабилизаторлары болып табылады.

4. БАЗ-дың қатысуында болатын соллюбилизация құбылысы қанықпаған көмірсутектерді эмульсияда полимерлендіру үшін пайданылады.

5. Әртүрлі реакцияларды БАЗ-дың концентрациясы МТКК-сынан артық болғанда жүргізу олардың жылдамдығын арттырады. Оны *мицеллярлық катализ* деп атайды. БАЗ-ды дұрыс таңдаған жағдайда реакция жылдамдылығын мицелласыз жүргізгенге қарағанда 5-тен мыңдаған есеге дейін арттыруға болады. Басқа жағынан алғанда мицеллярлық катализ ферментативтік катализді модельдеу үшін тиімді болып табылады.

6. Кейбір БАЗ-дың жоғары концентрлі ерітінділерді реттелген құрылымдар – сұйық кристалдар түзеді. Олар қазіргі техникада (ақпарат өңдеу жүйесінің дисплейлері, микрокалькуляторлар, электрондық сағаттар және т.б.) кең қолданылады.

7. БАЗ тамақ өнеркәсібінде технологиялық процестерді қарқындату үшін және өнімдердің сапасын арттыру үшін қолданылады.

#### **Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар:**

1. БАЗ деп қандай заттарды айтады? Коллоидтық БАЗ –дың қандай ерекшелігі бар?
2. Коллоидтық БАЗ-дар қалай классификацияланады?
3. БАЗ –дың сулы ерітінділердің қандай негізгі ерекшеліктері бар?
4. Гидрофильдік – лиофильдік баланс (ГЛБ) дегеніміз не? Оны қалай есептеуге болады?
5. Тура және кері мицеллалар дегеніміз не?
6. Соллюбилизация деп нені айтады? Оның қандай түрлері бар?
7. Мицелла түзілудің кризистік концентрациясы (МТКК) дегеніміз не, оған қандай факторлар қалай әсер етеді?
8. МТКК –ны анықтаудың қандай әдістерін білесіз, олар неге негізделген?
9. Коллоидтық БАЗ –дың қандай қолданылу аймақтарын білесіз?

#### **• XIV-тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:**

Коллоидтық беттік активтік заттарды (БАЗ) және олардың классификацияларын; мицелла түзілудің кризистік концентрацияларын (МТКК) және оларды анықтау әдістерін; БАЗ-дың сулы ерітіндідегі қасиеттерін – беттік керілуді азайтуын, өздігінен мицелла түзілу қабілетін

және солюбилизациялауды; мицелла түрлерін; МТКК – ға әсер ететін факторларды және коллоидтық БАЗ қолдану аймақтарын *білуге тиістісіз*.

## XV-тарау

### ҮЛКЕН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ (ҮМҚ) ЕРІТІНДІЛЕРІ

ҮМҚ – деп молекулалық массалары 10 000 нм дейін, яғни коллоидтық және микрогетерогендік жүйелердің өлшемдерімен шамалас болады. Олардың қайнау температурасы ыдырау температурасынан жоғары болғандықтан, олар тек сұйық және қатты күйінде болады.

#### 1. ҮМҚ классификациясы

Олар әр түрлі көрсеткіштер бойынша классификацияланады.

1) *Шығу тегі бойынша* табиғи және синтетикалық (жасанды) болып бөлінеді:

*Табиғи ҮМҚ* – белоктар (казеин, желатин, жұмыртқа альбумині және т.б.), жүн, жібек, полисахаридтер (целлюлоза, крахмал). *Полисахаридтер* – олар полимерлік көмірсулар ( $C_6H_{10}O_5$ ), өсімдіктерде фотосинтез кезінде түзіледі:



*Синтетикалық ҮМҚ* – химиялық синтез арқылы алынатын ҮМҚ. Оларды алу үшін бастапқы зат – *мономер* ретінде қанықпаған қосылыстар немесе полифункционалды қосылыстар пайдаланылады.

Синтездеу әдістері:

- полимерлеу;
- поликонденсациялау;
- сополимерлеу (полимерлестіру).

*Полимерлену дәрежесі (n)* – ол макромолекулалардағы қайталанатын буындар саны. Кез-келген полимер әртүрлі полимерлену дәрежесі болатын макромолекулалардан тұрады, яғни полидисперстілікті болады.

2) ҮМҚ полимерлік тізбектің құрылысы бойынша: *сызықты, тармақталған, кеңістіктік* болып үшке бөлінеді.

*Сызықты полимерлер* мономердің молекуласы бифункционалды және полимер тізбегі өскенде бифункционалдылық өзгермейтін жағдайда болады, мысалы ( $-CH_2$

–  $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> – полиэтилен. Сызықтық полимерлеудің эластикалылығы жоғары, жақсы еритін болады. Оларды қолдану талшықтар, жіптер түзу қабілеттілігіне негізделген.

*Кеңістіктік полимерлер* мономердің функционалдығы екіден көп болып және тізбек өскен кезде макромолекуланың функционалдығы артатын жағдайда болады. Олардың эластикалылығы аз, қаттылығы жоғары, ерігіштігі аз, бірақ ісінуге қабілетті болады. Мысалы, фенолформальдегид шайырлары.

*Тармақталған полимерлер* кеңістік полимерлерге ұқсас мономерлердің функционалдығы екіден көп болғанда болады. Белгілі-бір жағдайда синтез барысында негізгі тізбектен бүйірлік тізбектер түзіледі. Тармақталған полимерлердің қасиеттері сызықтық және кеңістіктік полимерлердің қасиеттерінің аралығында болады. Мысалы, крахмал.

3) *Электролиттік диссоциациялану* қабілеттілігіне байланысты ҮМҚ бейэлектролиттер және полиэлектролиттер болып бөлінеді. Полиэлектролиттер *полиқышқылдар*, *полинегіздер* және *полиамфолиттер* болып бөлінеді.

## 2. ҮМҚ-ның еріткішпен әрекеттесуі

ҮМҚ еріткішпен әрекеттескенде олардың *ісінуі* болады. *Ісіну* деп полимердің көлемі мен массасының еріткішпен жанасу кезінде уақыт бойынша көбеюі. Ісіну кезінде полимердің көлемі мен массасы 10-15 есе өсуі мүмкін.

Ісінудің сандық өлшемі – *ісіну дәрежесі*  $\alpha$ :

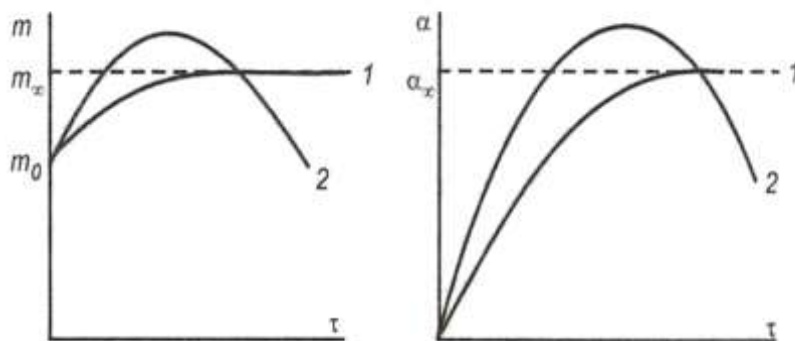
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \text{ немесе } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

мұндағы,  $m_0$ ,  $V_0$  – полимердің бастапқы массасы мен көлемі,  $m$ ,  $V$  – ісінген полимердің массасы мен көлемі.

Ісінудің екі түрі бар: *шектелген* (шекті) және *шектелмеген* (шексіз). *Шектелген ісінуде*  $m$  және  $\alpha$  берілген температурада және концентрацияда  $m_\infty$  және  $\alpha_\infty$  шекті мәндеріне жетеді де, содан соң өзгермейді. (15.1-суреттегі 1-қисықтар). *Шектелмеген ісінуде*  $m$  және  $\alpha$  максималды жетеді де, содан соң полимердің еруіне байланысты қайтадан төмендейді. Сонымен мұндай полимерлер үшін ісіну ерудің бірінші сатысы болып табылады.

Ісінудің себебі – ҮМҚ мен еріткіштің (КМҚ) қасиеттерінің айырмашылықтары. ҮМҚ молекулалары өлшемі және

қозғалғыштығы бойынша КМҚ молекулаларынан бірнеше сан өзгеше болады. Ісіну кезінде КМҚ молекулалары полимер торына еніп, оларды итеріп оның көлемін арттырады, яғни ісіну *біржақты араласу* болып табылады.



**15.1-сурет. Шектелген (1) және шектелмеген (2) ісінудің кинетикалық қисықтары**

Ісіну КМҚ молекулаларының полимер қуыстарына жай механикалық түрде енуі емес, макромолекулалардың сольватациясының нәтижесінде болатын молекулааралық әрекеттесу. Сондықтан ісіну процесі (үдерісі) ерекше жағдайда жүреді: полимер кез-келген еріткіште емес тек «жақсы», яғни әрекеттесетін еріткіштерде ісінеді. Мысалы, полярлы полимерлер полярлы сұйықтықтарда (мысалы, белоктар суда), ал полярсыз полимерлер полярсыз еріткіштерде (мысалы, каучук бензолда) ісінеді.

Ісіну және еру үдерістері полимер торының энергиясы мен энтропиялық эффектіні еске алатын сольватациялану энергиясынан қарым-қатынасымен анықталады. Әдетте сызықтық полимерлеу жақсы еріткіштерде шексіз ісінеді, кеңістіктік полимерлеуде ісінудің шектелген түрі орын алады, өйткені кеңістіктік құрылымның химиялық байланыстарын үзуге сольватация энергиясы жеткіліксіз болады. Қысқа көпірше байланыстармен тігілген полимерлер әдетте тіпті ісінбейді. Мысалы, табиғи каучук, (сызықты полимер) бензолда шексіз ісінсе, вулкандалған каучук (кеңістіктік құрылым) бензолда шекті ісінеді, ал эбонит (тігілген вулкандалған каучук) тіпті ісінбейді.

Полимерге полярлы топтарды енгізу полярсыз еріткіштерде ісіну дәрежесін кемітіп, полярлы еріткіштерде ісіну дәрежесін арттырады. Ісіну үдерісі өздігінен жүреді, яғни  $P$  және  $T = \text{const}$  болғанда:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Ісінудің екі сатысы болады:

1) Макромолекулалардың сольватациясы болады, ол кезде жылу бөлінеді, яғни  $\Delta H_1 > 0$ , ал энтропия өзгермейді немесе аздап азаяды, яғни  $\Delta S_1 \approx 0$  (немесе  $\Delta S_1 < 0$  өйткені жүйенің көлемі аздап азаяды).  $|\Delta H_1| > |T\Delta S_1| \rightarrow \alpha$  өте аз.

Сонымен ісінудің бірінші сатысы *энтальпиялық фактордың* нәтижесінде болады.

2) Сольватациялану жылуы бөлінбейді ( $\Delta H_2 \approx 0$ ) бірақ жүйенің энтропиясы артады ( $\Delta S_2 > 0$ ) полимер торының кеңеюі конформация санын арттырады.

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2 < 0$$

Сонымен ісінудің екінші сатысы *энтропиялық фактордың* нәтижесінде болады.

Ісіну полимердің еруімен аяқталуы мүмкін, ол кезде шексіз ісіну орын алады. Шекті (шектелген) ісінген полимерді *тоңазытпа* деп атайды.

### 3. ҮМҚ ерітінділерінің қасиеттері

ҮМҚ-ның еруі *өздігінен жүретін үдеріс*, егер еру тұрақты температура және тұрақты қысымда жүретін болса  $\Delta G < 0$ . Еру кезінде  $|\Delta S| > |\Delta H|$  болғандықтан  $\Delta H$ -тың таңбасына қарамастан Гиббс энергиясының төмендеуі орын алады.

ҮМҚ еруі еркін энергиясын азайтатындықтан ҮМҚ ерітінділері *термодинамикалық тұрақты* болады да, оларға стабилизатордың қажеті жоқ. Кей кезде тіпті ҮМҚ өзі стабилизаторлар ретінде пайдаланылады.

ҮМҚ ерітінділері өлшемі жағынан коллоидтық бөлшектерден де үлкен жеке өте үлкен молекулалардан тұратын *шын ерітінді* болып табылады.

Нашар еріткіштерде ҮМҚ молекулалары доңғалақтарға жиырылады да, фазааралық бет пайда болады, яғни жүйе

гетерогендік болады. Сондай-ақ концентрлі ерітінділерде молекулааралық әрекеттесулер нәтижесінде молекулалардың ассоциаттары пайды болады, оларды жаңа фазаның туынтектері ретінде қарастыруға болады. ҮМҚ ерітінділері коллоидтық ерітінділер сияқты:

1. Түскен жарықты шашыратады;
2. Жарықты таңдамалы түрде жұтады;
3. Диффузия аз болады;
4. Осмос қысымы аз болады;
5. Тұтқырлығы көп болады.

### 3.1 ҮМҚ-дың ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттері

ҮМҚ-дың ерітінділерінің қасиеттері ерітіндідегі макромолекулалардың құрылысы, өлшемі (шамасы) және иілгіштігіне, сондай-ақ олардың еріткішпен әрекеттесу энергиясына тығыз байланысты болады. Соңғы фактордың маңызы ерекше, өйткені полимердің еріткішке ынтықтығы молекулалық шумақтың (домалақтың) пішінін анықтайды.

Басқа да жоғары дисперстік жүйелер сияқты ҮМҚ - дың ерітінділерінде осмостық қысым болады. Кіші молекулалық заттардың сұйылтылған идеалдық ерітінділерінің осмостық қысымы Вант-Гофф теңдеуіне бағынады:

$$\pi = cRT = CRT / M \quad (1)$$

Мұндағы:  $c$  - көлемдік мольдік концентрация;  $C$  - масса бірлігімен берілген еріген заттың концентрациясы. Ол коллигативтік қасиет көрсетеді, яғни ерітіндідегі бөлшектер санымен анықталады.

ҮМҚ-дың ерітінділерінің осмостық қысымының абсолюттік мәні өте аз болады, өйткені олардың бірлік көлемге шаққандағы бөлшектер саны кіші молекулалық заттардың ерітінділеріне қарағанда бірнеше реттілікке (сатыға) аз болады. Осмостық қысымның полимерлердің концентрациясына тәуелділігін сипаттау үшін мынадай теңдеу ұсынылған

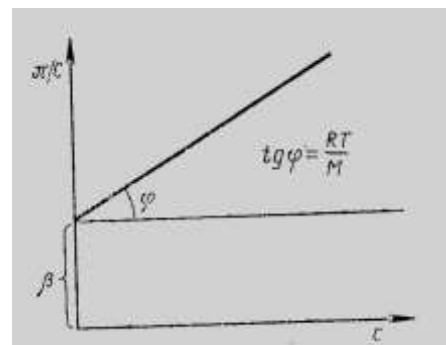
$$\pi = CRT / M + \beta C^2 \quad (2)$$

Мұндағы:  $\beta$ -ерітіндідегі макромолекуланың пішінін (иілгіштігін) және полимер мен еріткіштің әрекеттесуін ескеретін коэффициент.

Полимердің сегменттері (яғни макромолекулалардың иілгіштігі) неғұрым көп болса, соғұрлым түзетпе коэффициентінің

мәні жоғары болады. Молекулалары сфералық (мысалы, судағы гемоглобин) пішінде болатын заттар үшін  $\beta=0$  болады. Жақсы еріткіштерде  $\beta$ -ның мәні жоғары болады, өйткені оларда макромолекулалар созылған түрінде болады.

Жоғарыдағы (2)-теңдеуді пайдаланып, ордината өсіне  $\pi/C$ , ал абсцисса өсіне  $C$  мәндерін қойсақ түзу сызықты тәуелділік аламыз (15.2-сурет). Одан полимердің салыстырмалы молекулалық массасын табуға болады: ордината өсіндегі кесінді  $\beta$ -ны, ал түзудің қисық бұрышының тангенсі  $RT/M$ -ді береді. Ендеше  $M$ -ді есептеуге болады екен. Полимердің молярлық массасын ерітіндінің осмостық қысымы бойынша анықтау - оларды зерттеудің кең тараған әдістердің бірі.



**15.2-сурет.**  
**Полимерлердің**  
**салыстырмалы**  
**молекулалық массасын**  
**анықтау**

ҮМҚ - дың ерітінділері, шын ерітінділер сияқты, фазалар ережесіне бағынады, таза еріткішке қарағанда ерітіндіде қаныққан бу қысымының төмендеуі байқалады, оларға Рауль заңынан теріс ауытқу тән болады. Сонымен, полимерлер ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін зерделей отырып, олардың құрылысы мен қасиеттерін білуге болады екен.

### 3.2 ҮМҚ-дың ерітінділерінің тұтқырлығы

ҮМҚ шамасы мен формаларын (пішіндерін) зерттеудің көптеген жұмыстары ерітінділердің тұтқырлығын өлшеу әдісіне негізделген. Жүйенің тұтқырлығы ( $\eta$ ) және дисперсиялық ортаның тұтқырлығының ( $\eta_0$ ) байланысын сипаттау үшін *салыстырмалы тұтқырлықты*  $\eta_{сл} = \eta / \eta_0$ , *меншікті тұтқырлықты*  $\eta_{мн} = \eta - \eta_0 / \eta_0$  және *келтірілген тұтқырлықты*  $\eta_0 = \eta_0 / C$ , яғни бірлік концентрацияға шаққан меншікті тұтқырлықтарды пайдаланады. Шексіз сұйылғандағы, яғни дисперстік фаза бөлшектерінің әрекеттесуін болдырмайтын келтірілген тұтқырлық *салыстырмалы тұтқырлық* деп аталады:

$$\eta \equiv \lim_{C \rightarrow 0} \eta_m / C \quad (3)$$

Тек ҮМҚ-дың өте сұйылған ерітінділері ғана идеалдық тұтқыр сияқты қасиет көрсетеді - олардың тұтқырлығы Ньютон және

Пуазейль заңдарына бағынады, яғни ағу жылдамдығына байланыссыз болады. Ерітінді концентрленген сайын бірқатар аномалиялар (ауытқулар) - ағу жылдамдығына байланысты тұтқырлықтың тұрақсыздығы, концентрация артқан сайын пропорционалды емес артуы болады.

Дисперстік жүйелердің аномальді тұтқырлығы дисперстік фаза бөлшектерінің симметриялы емес пішінімен байланысты. Үлкен молекулалық қосылыстар ерітінділерінде макромолекуланың ассиметриялы формасы олардың иілгіштігі және оған байланысты жылулық қозғалыстың сегменттік формасымен тереңделеді. Егер ерітіндідегі макромолекуланың пішіні сфералық түрге жақын болса, тұтқырлық аномалиясы аз болады. Сонымен, әдетте жақсы еріткіштегі полимерлердің ерітінділерінің тұтқырлығы нашар ерітіндідегіден көп болады және олардың тұтқырлық аномалиясы айтарлықтай концентрацияда байқалады. Жақсы еріткіштерде полимердің сольваттануы жоғары болғандықтан еріткіш көлемінің біраз бөлігі макромолекуланың сольваттанған қабығына енеді. Сондықтан макромолекулалар өздерінің қозғалғыштығын жоғалта бастайды, ол тұтқырлығының жоғарлауына әкеп соғады.

Полимердің сұйытылған ерітінділерінің тұтқырлығын зерделеу полимердің молярлы массасы жөнінде қосымша ақпарат береді. Тұтқырлықтың концентрацияға байланыстылығын сипаттайтын. Эйнштейн теңдеуі бойынша ҮМҚ үшін  $k$ -коэффициенті ҮМҚ-дың полимерлеу дәрежесіне байланысты. Бір полимергомологтық қатарда молярлық массасы әр түрлі ҮМҚ-да ерітінділердің тұтқырлығы әр түрлі болады, яғни  $M$  өскен сайын меншікті тұтқырлық  $\eta$  (мн)  $= \eta - \eta_0 / \eta$  артады.

Э. Штаудингер бойынша ол байланыс былай жазылады:  
 $\eta_{\text{мн}} = RMC$

$$\eta_{\text{мн}} = KM \cdot C \quad (4)$$

мұндағы  $C$ -ерітіндінің концентрациясы  $M$ -молярлы-масса (1 л ерітіндіде *монолог тізбектік* моль)  $k$ -константа гомологтық қатарға тән, еріткіш пен ҮМҚ молекулаларының әрекеттесуі.

Макромолекула ұзындығы константаға байланысты, оның иілгіштігі мен ассиметриясы артқанда  $M$  тәуелділігі бұзылады. Барлық факторларды ескере отырып, Штаудингер жалпы теңдеу ұсынды:

$$[\eta] = RM^{\alpha} \quad (5)$$

мұндағы:  $[\eta]$ -ерітіндінің сипаттамалық тұтқырлығы;  $\alpha$ -макромолекула жиырлуын (тізбектің иілгіштігін) көрсететін шама, оның мәні макромолекула сфералық түрге жақын болса 1-ге, ал таяқша тәрізді қатты макромолекулалар үшін 0,5-ке тең болады.

#### 4. Полиэлектролиттер

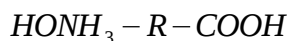
Ерітіндіде үлкенмолекулалық ион түзіп диссоцияланатын ҮМҚ-ны *полиэлектролиттер* (ПЭ) деп атайды. Полиэлектролиттер полимердегі ионның табиғатына байланысты үш топқа бөлінеді:

1. Қышқылдық тобы бар ПЭ – *полиқышқылдар*. Мысалы,  $-\text{COO}^-$  немесе  $-\text{OSO}^-$  топтары бар ҮМҚ.

2. Негіздік тобы (мысалы  $-\text{NH}_3^+$ ) болатын ПЭ – *полинегіздер*. Мұндай заттар табиғатта болмайды, сондықтан оларды синтездеп алады.

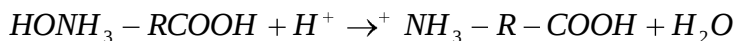
Әрі қышқылдық, әрі негіздік топтары бар ПЭ – *полиамфолиттер*. Бұған  $\text{COO}^-$  және  $\text{NH}_3^+$  топтары бар белоктар жатады.

Барлық ҮМПЭ полярлы еріткіштерде ериді. ПЭ-нің маңызды өкілдері – белоктар. Белоктардың молекулалары негіздік  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  және қышқылдық  $\text{COOH}^-$  топтары болатын амин қышқылдарынан құралған:



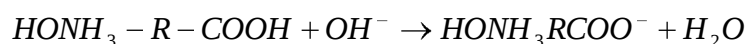
мұндағы R – айтарлық ұзын көмірсутектік радикал. Иондық топтар макромолекулалардың тек шетінде ғана емес, бүкіл макромолекула ұзындығында қысқа бүйірлік тізбек күйінде де болуы мүмкін.

*Қышқылдық ортада* (HCl) карбоксил топтарының ионизациясы азайып, олар әлсіз сілті ретінде қасиет көрсетеді:



ПЭ-нің молекуласы оң зарядталған болады. Молекула ұзындығы бойынша орналасқан бірдей зарядталған иондар арасында электростатикалық тебілу күштері әсер етіп, белоктың тізбекті молекуласы созылады. Алайда HCl көп болса, онда  $\text{ClNH}_3^+ - \text{R} - \text{COOH}$  қосылысындағы иондалу дәрежесі хлорид-ионнан көп болғандығынан азайып, молекула қайтадан тығыздалып жұмырланады (донғалақтанады).

*Негіздік ортада* (NaOH)  $\text{OHNH}_3^+$  топтарының ионизациясы азайып, белок әлсіз қышқылдық қасиет көрсетеді:



Яғни молекула теріс зарядталады. Тізбекті молекула бұл кезде  $\text{COO}^-$  топтарының тебілуінен созыла бастайды.

Сілті өте артық мөлшерде болғанда  $\text{Na}^+$  ионының өте көп болуынан заряд азайып, молекула қайтадан домалақ (жұмыр) пішінде болады. Сонымен қышқылдық және сілтілік ортада белок молекулаларының әр түрлі таңбадағы *компенсацияланбаған заряды* болады. Ортаның рН-ын өзгерте отырып, белокты изоэлектрлік күйге көшіруге болады.

Белоктың *изоэлектрлік күйі* деп белок молекуласының оң және теріс зарядтарының өзара компенсацияланған күйін айтады. Изоэлектрлік күйде оларда иондалған топтар болғанымен белок молекуласын электрбейтарапты деп қарастыруға болады. Изоэлектрлік күйдегі белокты былайша көрсетуге болады:

$$^+ \text{NH}_3 - \text{R} - \text{COO}^-$$

Белоктың *изоэлектрлік нүктесі (ИЭН)* деп белоктың изоэлектрлік күйде болатын рН-тың мәнін айтады.

Әдетте белоктың қышқылдығы оның негіздігінен басымырақ болғандықтан әдетте оның ИЭН,  $\text{pH} < 7$  болады. Басқаша айтқанда изоэлектрлік күйге жету үшін ерітіндіде қышқылдың артығырақ мөлшері болу керек. ИЭН-де қышқылдық топтардың иондалуын басу үшін иондалған қышқылдық және негіздік топтар бірдей болғандықтан майысқақ молекула доңғалақтанып жыйырылады.

Макромолекула пішініне тек ортаның рН-ы ғана емес, ерітіндіге *индифференттік электролит* енгізу де әсер етеді.

Электролиттің аз мөлшері иондық топтардың иондануын азайтып, макромолекула пішінін статистикалық ықтимал конформациясына жақындатады. Электролиттің мөлшері өте көп болса, полимердің ерігіштігінің азаюынан “*ерімталданбау*” жүреді де, макромолекулалар тығыз доңғалақ (түйнек) түзеді. Электролит иондарының полиэлектролиттері әсері өзімізге белгілі *лиотроптық қатар* бойынша болады. Мысалы:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  және т.б.

## 5. Тоңазытпалар

### 5.1. Тоңазытпа түзілу

Зольдерден құрылымданған жүйелер алуға болады. Алынған құрылымданған жүйелерді *гельдер* (сірнелер) деп атайды. Құрылым

түзілу ҮМҚ бар жүйелерде де болады. Бұл кездегі алып құрылымданған жүйелерді *тоңазытпалар* деп атайды.

Тоңазытпа түзілу үдерісін – *тоңазытпатүзілуді*- тоңазытылған жүйенің кеңістік торларының біртіндеп мықтылануы (қатаюы) ретінде қарастыруға болады. Тоңазытпалардың қасиеттері көп жағдайда сірнелердің қасиеттеріне ұқсас. Олардың принциптік айырмашылығы мынадай:

1. Тоңазытпатүзілуде негізгі себеп – ҮМҚ жеке макромолекулаларының арасындағы байланыстардың түзілуі. Сондықтан тоңазытпаларды *гомогендік жүйелер* ретінде қарастыру керек. Сірнелер коллоидтық бөлшектердің әрекеттесуінен болады, сондықтан олар *гетерогендік жүйелер*.

2. Сірнелерде кеңістіктік тор Ван-Дер-Ваальстік күштер нәтижесінде, ал тоңазытпаларда химиялық және сутектік сияқты мықтырақ байланыстар нәтижесінде болады.

3. Тоңазытпаларда байланыстар макромолекулалардың шеттерінде ғана емес, кез-келген өзара әрекеттесетін топтары бар учаскелерде болады. Сондықтан олардың әр түрлі құрылымдық-механикалық қасиеттері болады.

### **Тоңазытпатүзілуге әсер ететін факторлар**

Біз жоғарыда қатты ҮМҚ шектелген ісіну жағдайында тоңазытпа түзілетінін айттық. Мысалы, желатиннің судағы ісінуі нәтижесінде. Тоңазытпатүзілу ҮМҚ шын ерітінділерінде де болуы мүмкін. Тоңазытпатүзілу үдерісіне келесі факторлар әсер етеді:

1. ерітіндідегі ҮМҚ концентрациясы;
2. ҮМҚ пішіні мен өлшемі;
3. температура;
4. уақыт;
5. индифференттік электролиттің болуы;
6. ортаның рН-ы;

ҮМҚ ерітінділерін тоңазыту әрқашанда ерітіндінің концентрациясын арттырады, өйткені макромолекулалардың немесе олардың учаскелерінің арасындағы соқтығысу жиілігі артып, бірлік көлемдегі түзілетін байланыстар саны артады.

Макромолекулалардың өлшемі өте үлкен, оның үстіне полимерлік тізбектің *майысушылық* қабілеті көптеген конформациясының болуын қамтамасыз етеді, абсолютті созылған күйден тығыз доңғалақ (түйнек) күйге дейін. Макромолекуланың

басқа макромолекулалармен байланыстар түзуі оның пішініне де байланысты болады: ол созылыңқы болса, оның әрекеттесуге бейімділігі де көп болады, өйткені оның әрекеттесетін бөліктеріне қол жеткізу оңай болады. Ендеше тоңазытпатүзілу үшін қажет жағдай – ол макромолекуланың түйнек болып жиырылмауы. Созылған пішіндегі макромолекулалар өте сұйылтылған ерітінділерде де тоңазытпалар түзеді. Мысалы, құрғақ заттың мөлшері агар-агарда 0.1%, ал желатинде 0.5% болғанда тоңазытпа түзіледі екен. Теңіз медузаларын «тірі» тоңазытпа ретінде қарастыруға болады, оларда судың мөлшері 99%-ға дейін болады.

Тоңазытпатүзілу үдерісін кеңістіктік тордың пайда болуы мен біртіндеп қатаюы ретінде қарастыруға болады. Ендеше уақыт артқан сайын бұл процесс жақсы жүреді.

Индифференттік электролиттердің белок ерітінділерінің тоңазытпатүзілуге әсері олардың ісінуге әсеріне қарама-қарсы болады. Ісінуді арттыратын иондар тоңазытпатүзілуді баяулатады. Керісінше ісінген тоңазытпаның көлемін азайтатын иондар, тоңазытпатүзілуін арттырады.

Ортаның рН-ы егер ҮМҚ амфотерлі, мысалы, белок болса күштірек болады. Тоңазытпатүзілу изоэлектрлік нүктеге сәйкес рН-та жақсы жүреді. рН ИЭН-нен екі жаққа қарай өзгергенде макромолекулалар бірдей зарядталғандықтан байланыс түзілу нашарлайды. Қышқыл немесе негізді көп қосқанда иондалу дәрежесі төмендейді де, қайтадан тоңазытпатүзілу үдерісі күшейеді.

## 5.2 Тоңазытпалардың қасиеттері

Тоңазытпалар және сірнелер қатты денелердің де, сұйықтардың да қасиеттерін көрсетеді. Олардың қатты денелер сияқты механикалық қасиеттері серпімділік, мықтылық, пластикалық, пішінін сақтау сияқты болады. Сірнелерден айырмашылығы көптеген тоңазытпалар *тиксотроптық* қасиет көрсетпейді. Тоңазытпаларда судың (сұйықтықтың) көп мөлшері болады, сондықтан олар сұйықтықтың да кейбір қасиеттерін көрсетеді. Мысалы, КМҚ, жоғары дисперстік зольдер, молекулалары үлкен емес ҮМҚ ерітінділері тоңазытпаларға диффузияланады.

Тоңазытпаларға *синерезис* құбылысы тән. Ол кеңістіктік тордың сұйықтықты біртіндеп шығарып сығылуы. Тоңазытпа торын толтырған сұйықтықты *мицеллаарлық* деп атайды. Онын өзін

*бос (еркін) және байланысқан* деп екіге бөледі. Бос су тоңазытпа қаңқасына механикалық түрде енген сольваттың қабатына енбейтін су. Ал байланысқан су макромолекуланьың гидрофильдігіне байланысты болады: молекулада неғұрлым гидрофильдік топтар көп болса, соғұрлым тоңазытпада байланысқан су көп болады. Байланысқан судың тығыздығы көп, қату температурасы төмен және т.б. қасиеттері болады. Байланысқан су топырақта, өсімдікте, барлық тірі организмдерде маңызды роль атқарады: суыққа төзімділік, клетка (ағза) мен тканьдардың морфологиялық құрылымдарын анықтайды. Мысалы, адам организміндегі байланысқан су жас сәбилерде 70% ,ал кәрі кісілерде 40% болады, сондықтан әжім, терінің бос болуы т.б. байқалады. Сонымен, адам организмінде синерезис өте баяу жүреді, және оның жылдамдығы әр адамда әртүрлі болады.

Тоңазытпаның электрөткізгіштігі- алынған ерітінділердің электрөткізгіштігінен бірдей болады. Тоңазытпалар сірнелер сияқты түскен жарықты шашыратады. Тоңазытпалардың «жады» болады. Екі сұйылтылған және концентрлі желатиннің тоңазытпаларын бірдей құрғатып қайтадан ісіндірсек, біріншісі көп ісінеді себебі олардың ішкі құрылымы сақталады.

**Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер:**

1. Үлкен молекулалық қосылыстардың (ҮМҚ) қандай классификациясын білесіз?
2. Ісіну және ісіну дәрежесі дегеніміз не? Шектелген және шексіз ісінудің айырмашылықтары қандай?
3. ҮМҚ ерітінділерінің коллоидтық ерітінділермен қандай ұқсастықтары және қандай айырмашылықтары бар?
4. Полимердің салыстырмалы молекулалық массасын қалай анықтауға болады?
5. Полиэлектролиттер дегеніміз не? Олардың қандай түрлерін білесіз?
6. Белоктың изоэлектрлік күйі және изоэлектрлік нүктесі дегендеріміз не?
7. « Ерімталданбау » дегеніміз не?
8. Тоңазытпа түзілу үдерісі мен гельдер (сірнелер) түзілуінің ұқсастықтары мен айырмашылықтары қандай?
9. Тоңазыта түзілуге қандай факторлар, қалай әсер етеді?
10. Тоңазытпалардың қасиеттерінің негізгі ерекшелітері қандай?

11. Төмендегі эксперименттік мәліметтер бойынша резинаның төртхлорлы көміртекте ісіну қисығын сызыңыз. Ісіну уақыты, мин 5 25 60 120 Сіңірілген сұйықтық мөлшері, % 30 110 230 316

12. Төмендегі эксперименттік мәліметтер бойынша каучуктың этил спиртіндегі ісіну дәрежесін есептеңіз және уақыт – ісіну дәрежесі координаттары бойынша ісіну қисығы сызыңыз. Ісіну уақыты, сағ 1 5 10 15 Ісінуге дейінгі каучуктың массасы, г 10 20 45 60 Ісінген каучуктың массасы, г 20 45 50 78

13. 50 г каучук ісінгенде 482 мл хлороформ сіңірілген. Алынған тоңазытпаның пайыздық құрамын есептеңіз. Хлороформның тығыздығы 1,9 г/см.

14. Ісіну процесіне әр түрлі электролиттердің әсері қандай?

- ***XV-тарауды зерделеуді бітіргенде сіз мыналарды:***

Үлкен молекулалық қосылыстарды (ҮМҚ), олардың классификацияларын; ісіну және ісіну дәрежесін; ҮМҚ ерітінділерінің қасиеттерін; салыстырмалы, меншікті және келтірілген тұтқырлықтарды; полиэлектролиттерді; изоэлектрлік күй мен изоэлектрлік нүктені; тоңазытпаларды және олардың қасиеттерін; тоңазытпаларға әсер ететін факторларды ***білуге тиістісіз.***

## *Глоссарий*

**Азу потенциалы (Квинке эффектiсi)** – дисперсиялық орта бөлшектерiнiң қозғалуынан потенциалдар айырымының (электр өрiсiнiң) пайда болуы.

**Адгезия** – әртүрлi фазалар өзара жанасқанда пайда болатын фазалар молекулаларының арасындағы байланыс.

**Адиабаттық процестер** – жүйемен қоршаған орта арасында жылу алмасуы болмайтын процестер.

**Адсорбат** – фазааралық бөлу беттерiнде адсорбцияланатын зат.

**Адсорбент** – бетiне басқа зат адсорбцияланатын дене.

**Адсорбтив** – жүйедегi адсорбциялана алатын зат.

**Адсорбция** – фазааралық бөлу бетiнде заттың өздігінен шоғырлануы.

**Активтендіру энергиясы** – молекулалардың орташа энергиясы мен оларды әрекеттестіру үшін қажет ең аз энергия қорының айырмасы.

**Аққыштық** – тұтқырлық коэффициентіне кері шама ( $1/\eta$ );

**Амфолиттік БАЗ** – бірі қышқылдық, екіншісі негіздік сипатта болатын екі функционалдық топтары бар БАЗ. Мысалы аминқышқылдары және т.б.

**Аниондық БАЗ** – сулы ерітіндіде беттік-активті анион түзіп, диссоциацияланатын БАЗ. Мысалы карбон қышқылдары, олардың тұздары, алкилсульфаттар және т.б.

**Ашық жүйелер** – қоршаған ортамен затымен де, энергиясымен де алмаса алатын жүйелер.

**Аэрозольдер** – дисперстік фазасы сұйықтық немесе қатты дене болатын, ал дисперсиялық ортасы газ, әдетте ауа болатын дисперстік жүйелер. Мысалы түтіндер, тұмандар, тозаңдар және т.б.

**Байланысқан дисперстік жүйелер** – дисперстік фаза бөлшектері өзара байланысқандықтан дисперсиялық ортада еркін қозғала алмайтын дисперстік жүйелер.

**Бейтараптану жылуы** – бір грам – эквивалент қышқыл мен бір грам – эквивалент негіз әрекеттескенде бөлінетін жылу.

**Бейтараптану жылуының тұрақтылық заңы** – бір г/экв қышқыл мен бір г/экв негіз әрекеттескенде бөлінетін жылудың тұрақты екенін білдіреді. Ол 57,3 кДж болады.

**Беттік активтік заттар (БАЗ)** – гидрофильдік бөліктен және гидрофобтық радикалдан тұратын, сондықтан құрылысы

дифильді болатын, фазааралық бөлу беттерінде өздігінен адсорбцияланып, беттік керілуі төмендететін заттар.

**Беттік керілу** – сұйықтық бетінің бірлік периметріне әсер ететін ішкі (молекулалық) қысым өлшем бірлігі: н/м; немесе бірлік бет түзілуге кететін энергия мөлшері, өлшем бірлігі Дж/м<sup>2</sup>. Беттік керілу  $\sigma$  әрпімен белгіленеді.

**Бірінші текті электркинетикалық құбылыстар** – берілген кернеудің (электр өрісінің) әсерінен фазалар бөлшектерінің қозғалуы. Оларға электрофорез, электроосмос жатады.

**Больцман тұрақтысы ( $k_B$ )** – газ тұрақтысын Авогадро санына қатынасымен анықталады.  $k_B = \frac{R}{N_A}$  ;

**Броундық қозғалыс** – дисперсиялық ортаның молекулаларымен соқтығысуы нәтижесінде пайда болатын ұсақ дисперстік фаза бөлшектерінің үздіксіз, ретсіз және барлық бағытта бірдей қозғалуы.

**Буферлік жүйе (ерітінді)** – әлсіз қышқылдан және оның өте күшті негізден түзілген бір тұзының немесе әлсіз негіз оның күшті қышқылмен түзілген бір тұзының қоспасы. Ол ортаның рН-н тұрақты етіп ұстайды.

**Буферлік сыйымдылық** – буферлік қасиет көрсететін аралық. Ол әдетте 1 м<sup>3</sup> буферлі ерітіндіге рН-ты бір бірлікке өзгерту үшін қажет күшті қышқыл немесе күшті негіз мөлшерімен анықталады.

**БЭТ (Брунауэр, Эммет және Теллер) теориясы** – адсорбент бетінде активті орталықтардың болатындығын және адсорбаттың полиқабаты түзілетінін еске алып, адсорбенттің меншікті бетін анықтау теориясы.

**Газдың универсал тұрақтысы ( $R$ )** – идеалды газ күйін түсіндіретін пропорционалдық коэффициент  $R$ .  $R$ -дің мәні қысым мен көлемнің өлшем бірліктеріне байланысты әртүрлі болады.  $R = 0,82 \text{ н·атм/град·моль}$ ;  $R = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг/град·моль}$ ;  $R = 8,313 \text{ Дж/град·моль}$ ;  $R = 1,987 = 2 \text{ кал/град·моль}$ .

**Гальваникалық (электрхимиялық) элемент** - электродтарда болатын химиялық реакциялардың көмегімен электр тоғын алуға арналған құрал.

**Гетерогендік жүйе** – екі немесе одан да көп фазалардан тұратын жүйе.

**Гетерогендік катализ** – бұл жағдайда реакция реагенттер мен катализатордың бөліну шекарасында жүреді.

**Гиббстің фазалар ережесі** – ол фазалар теңдеуімен анықталды:  $S=K-F+2$ . Мұндағы  $S$ -еркіндік дәрежесінің саны.  $F$ -фазалар саны.  $K$  – құрамдастар саны.

**Гидратациялану жылуы** – гидратация процестерінде бөлінетін жылу.

**Гидрофильдік – липофильдік баланс (ГЛБ)**- су – май бөлу бетіндегі гидрофильдік және липофильдік әрекеттесулердің арақатынасы.

**Гидрофобтық байланыстар** – сулы ортада пайда болатын, полюссіз бөлшектер мен молекулалардың арасындағы және күрделі молекулалардың көмірсутек радикалдары арасындағы байланыстар.

**Гомогендік жүйе** – бір фазадан тұратын жүйе.

**Гомогендік катализ** – бұл жағдайда катализатор (өршіткі) және реагенттер бір фазада болады.

**Десорбция** – адсорбцияға қарсы құбылыс, яғни бетке адсорбцияланған молекулалардың бетті босатуы.

**Дзета ( $\zeta$ ) потенциал** – тығыз қабат пен диффузиялық қабаттың арасындағы жылжу жазықтығына сәйкес келетін потенциал. Оның мәні дисперстік фаза бөлшектерінің дисперсиялық ортада қозғалу мүмкіндігін анықтайды.

**Диализ** – коллоидтық ерітінді құрамындағы қоспалардың (электролиттердің) өздігінен жартылай өткізгіш жарғақ арқылы өту құбылысы. Оны коллоидтық ерітінділерді тазарту үшін қолданады.

**Диспергациялау** –біріңғай денені немесе ірі бөлшектерді ұсақтау арқылы дисперстік фаза бөлшектерін алу.

**Дисперстік анализ** – дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемдерін, пішінін және концентрациясын анықтау.

**Дисперстік жүйелер** – кем дегенде екі фазадан тұратын және бірінші (дисперстік) фаза екінші фазада (дисперсиялық орта) ұсақ бөлшектер түрінде таралған гетерогендік жүйелер.

**Дисперстілік** – дисперстік фаза бөлшектерінің өлшеміне кері шама.

**Диффузия** – дисперстік фаза бөлшектерінің ерітінді концентрациясы басым аймағынан концентрациясы аз аймаққа өздігінен тасымалдануы.

**ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей және Овербек) теориясы** – дисперстік фаза бөлшектерінің тұрақтылығы мен коагуляциясын олардың арасында болатын (молекулааралық) тартылыс күші мен

(электростатикалық) тебіліс күшінің өзара арақатынасы арқылы түсіндіретін теория.

**Дюкло –Траубе ережесі** – адсорбцияланған БАЗ молекуласының беттік активтілігінің өзінің көмірсутек радикалының ұзындығына тәуелділігін көрсетеді. Бұл ереже бойынша радикал ұзындығы бір –  $\text{CH}_2$  топқа артқанда оның беттік активтілігі 3,2-3,5 есе артады.

**Екінші текті электрокинетикалық құбылыстар** – фазалар еріксіз салыстырмалы қозғалғанда потенциалдар айырымының пайда болуы. Оларға ағу потенциалы, шөгу потенциалы жатады.

**Ерімталданбау(ерімталдандырмау )** – еріген заттың ерігіштігінің тұз қатысында азаюы.

**Ерімталдану(ерімталдандыру)** – еріген заттың ерігіштігінің тұз қатысында артуы.

**Еркін дисперстік жүйелер** – дисперстік фаза бөлшектері дисперсиялық ортада еркін қозғала алатын жүйелер.

**Еру жылуы** -1 моль зат ерігенде байқалатын (бөлінетін немесе сіңірілетін) жылу эффектісі.

**Әрекеттесуші массалар заңы (Гульдберг, Вааге)** – химиялық реакция жылдамдығы реакцияға түсетін заттардың концентрациясының көбейтіндісіне тура пропорционалдығын көрсетеді.

**Жану жылуы** – берілген қосылыстың оттегімен тотығып, қосылыстардағы элементтердің жоғарғы оксидтері түзілетін реакцияның жылу эффектісі.

**Жүйе күйінің параметрлері** – тәуелсіз айналмалылар ретінде алынған кейбір жүйе күйлері. Мысалы газдар үшін жүйе күйінің параметрлері ретінде үш параметрдің (қысым ( $p$ ), көлем ( $V$ ) және температура ( $T$ )) тек екеуі ғана алынады.

**Жүйенің күйі** – жүйені сипаттайтын барлық физикалық, химиялық күйлердің (мысалы: көлем, температура, қысым, химиялық құрам және т.б.) жиынтығы.

**Жұзу** – тамшының пішіні мен сұйықтықтың қатты дене бетімен жанасу беті анықталатын, сұйықтықтың қатты дене бетіндегі адгезиясы.

**Жылу сыйымдылық** – жүйеге берілген жылудың температуралық кемуіне немесе өсуіне (бір температураға) қатынасын білдіреді.

**Зольдер (кірнелер)** – қатты дисперстік фазадан және сұйық дисперсиялық ортадан тұратын, седиментацияға тұрақты ұсақ дисперстік жүйелер, олардың дисперстілігі коллоидтық жүйеге сәйкес келеді.

**Идеалды газдар** – идеалды жағдайдағы газдарды идеалды газдар деп атайды.

**Изобаралық – изотермиялық потенциал (немесе Гиббс энергиясы) (G)** - ол келесі теңдеу арқылы сипатталады :  $G=H-TS$ : мұндағы H – энтальпия; T- температура; S- энтропия.

**Изобаралық жылу сыйымдылық** – қысым тұрақты болғандағы жылу сыйымдылық.

**Изобаралық процестер** – тұрақты қысымда жүретін процестер.

**Изобарлы – изотермиялық процестер** – қысым да, температура да тұрақты болғанда жүретін процестер.

**Изоляцияланған (оқшауланған) жүйе** – жүйе мен қоршаған орта арасында ешқандай әрекеттесу болмайтын жүйе.

**Изотермиялық процестер** – тұрақты температурада жүретін процестер.

**Изотондық коэффициент** – диссоциацияға дейінгі молекулалар концентрациясынан диссоциацияланған молекулалар мен иондардың тиімділік концентрациясының неше есе артық екенін көрсетеді.

**Изохоралық жылу сыйымдылық** – көлем тұрақты болғандағы жылу сыйымдылық.

**Изохоралық процестер** – тұрақты көлемде жүретін процестер.

**Изохорлы – изотермиялық процестер** – көлем де, температура да тұрақты болғанда жүретін процесс.

**Изохорлық – эндотермиялық потенциал (немесе Гельмгольц энергиясы) (F)**–Ол келесі теңдеу арқылы сипатталады:  $F=U - TS$ . Мұндағы U- ішкі энергия, T- температура, S- энтропия.

**Изоэлектрлік күй** – дзета потенциалдың мәні нольге тең болған кездегі қос электрлік қабаттың күйі. Белоктар үшін олардың молекулаларындағы оң және теріс зарядтардың өзара компенсацияланатын күйі.

**Изоэлектрлік нүкте (ИЭН)** – белоктың изоэлектрлік күйде болатын рН-тың мәні.

**Интенсивтік (қарқындылық) параметрлер** – жүйедегі заттардың мөлшеріне тәуелсіз параметрлер. Мысалы: қысым, тұтқырлық, концентрация мәні және т.б.

**Иондардың электр қозғалғыштығы** – иондардың қозғалуының абсолюттік жылдамдығын Фарадей санына көбейткенге тең.

**Иондық алмасу** – қатты дене (ионит) мен электролит ерітіндісі арасында болатын ион алмасу құбылысы.

**Иондық емес БАЗ** – ерітіндіде иондарға диссоциацияланбайтын БАЗ. Оларды этилен оксидіне карбон қышқылдарын, спирттерді, аминдерді қосып алуға болады.

**Ионның қозғалу жылдамдығы** – ионның екі электродтың бір біріне қарай қозғалу жылдамдығы. Оның өлшем бірлігі м/с.

**Ісіну** – полимердің массасы мен көлемінің еріткішпен жанасу кезінде уақыт бойынша көбеюі.

**Ісіну дәрежесі** – ісінуді сандық түрде сипаттайтын шама ( $\alpha$ ). Ол мына формуламен анықталады: 
$$\frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$
 немесе

$$\frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

Мұндағы:  $m$ ,  $V$  - полимердің бастапқы массасы мен көлемі;  $m_0$ ,  $V_0$  - ісінген полимердің массасы мен көлемі

**Ішкі энергия** – жүйенің энергиясының жалпы күйін көрсетеді (оған атомдардың, электрондардың, ядролардың, молекулалардың қозғалысы мен әрекеттесу энергияларының барлық түрі кіреді)

**Катализ (өршу)** – күйі мен массасы реакция соңында өзгеріссіз қалатын заттың қатысуында химиялық реакция жылдамдығының өршуі. Реакцияны өршітетін затты катализатор (өршіткі) деп атайды.

**Катиондық БАЗ** – сулы ерітіндіде беттік - активті катион түзіп, диссоциацияланатын БАЗ. Мысалы: алифаттық және ароматикалық аминдер, пиридиндік қосылыстар және т.б.

**Кеңістіктік полимерлер** – мономердің функционалдығы екіден көп болып және тізбек өскен кезде макромолекуланың функционалдығы артатын жағдайда болады. Мысалы: фенолформальдегид шайырлары және т.б.

**Коагуляция (үю)** – дисперстік фаза бөлшектерінің әртүрлі факторларының әсерінен бірігіп, іріленіп, агрегаттар түзуі. Көп факторлардың ішінде электролит әсерінен коагуляцияланудың әрі теориялық, әрі практикалық маңызы зор.

**Коалесценция** – қозғалғыш дисперсиялық (сұйықтық немесе газ) ортадағы сұйықтық тамшыларының немесе газ көпіршектерінің өзара бірігіп, ірілену құбылысы.

**Когезия** - бір фазалы дене құрамындағы молекулалар (атомдар, иондар) арасындағы байланыс.

**Коллигативтік қасиеттер** – ерітінділердің тек сандық концентрациясына – бірлік көлемде еріген заттың активтік бөлшектерінің (молекулалар, атомдар, иондар) санына тәуелді қасиеттері. Оларға диффузия, осмос қысымы, ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы, ерітіндінің қату температурасының төмендеуі және т.б. жатады.

**Коллоидтық БАЗ-ң мицеллалары** – өлшемі жоғары дисперстік жүйелердің өлшеміне сәйкес келетін, БАЗ молекулаларының агрегаттары.

**Коллоидтық беттік активтік заттар** – тек беттік керілуді азайтып қана қоймай, белгілі бір концентрацияда молекулалары мицеллалар түзетін заттар.

**Кольрауш заңы** – шексіз сұйылтылғандағы молярлық электрөткізгіштік ( ) берілген электролиттің катионы мен анионының электрлік қозғалғыштығының қосындысына тең.

**Компонент (құрамдас)**- жүйені құрайтын заттарды оның компоненттері (құрамдастары) деп атайды.

**Концентрация (қоюлық)**- деп ерітіндінің белгілі бір мөлшеріндегі еріген зат мөлшерін айтады.

**Көбіктер** – дисперстік фазасы газ дисперсиялық ортасы сұйықтық (немесе қатты ) фаза болып келетін дисперстік жүйелер.

**Көбіктің еселігі** – көбік көлемінің ( $V_k$ ) сұйықтық көлемінен ( $V_c$ ) неше есе артық екенін көрсететін шама.  $\beta = V_k/V_c$

**Кризистік температура** – таза сұйықтықтар үшін ол сол сұйықтықтың абсолютті қайнау температурасы, екі сұйықтық үшін олардың өзара еру температурасы.

**Криоскопия** – ерітіндінің қату температурасының таза еріткіштің қату температурасынан төмендеуіне негізделген еріген заттың молекулалық массасын анықтайтын әдіс.

**Қос электрлік қабат** – қатты дене сұйық фазааралық бөлу беттерінде пайда болады. Ол потенциал анықтағыш ион адсорбцияланған беттен және қарама - қарсы зарядталған, сұйықтық көлемінде таралған қарсы иондардан тұрады.

**Құрамдастардың саны (K)** – тепе теңдік жүйені құрайтын, барлық фазалардың түзілуіне қажетті құрамдас бөліктердің ең аз саны.

**Лө – Шателье – принципі (тепе теңдіктің ығысу ережесі)** – бағытталған тепе – теңдік күйдегі жүйеге сырттан әсер етілсе (қысым, температура және т.б. өзгерсе), онда жүйенің ішінде сол әсерді әлсірететін өздігінен жүретін процестер пайда болады.

**Лиофильдік дисперстік жүйелер** – өздігінен түзілетін, сұйық дисперсиялық ортамен жақсы әрекеттесетін, сондықтан термодинамикалық тұрғыдан қарағанда тұрақты болатын дисперстік жүйелер.

**Лиофобтық дисперстік жүйелер** – өздігінен түзілмейтін, дисперсиялық ортамен әрекеттеспейтін немесе әлсіз әрекеттесетін, сондықтан термодинамикалық тұрғыдан қарағанда тұрақсыз болатын дисперстік жүйелер.

**Меншікті бет ауданы** – заттың бірлік массасына немесе бірлік көлеміне сәйкес келетін беттің ауданы.

**Мицелла түзілудің кризистік концентрациясы** – мицелла түзілетін БАЗ-ң ең аз концентрациясын айтады. Мицелла ерітіндідегі БАЗ-ң молекулаларымен термодинамикалық тепе – теңдік күйде болады.

**Молярлық электрөткізгіштік** – бір бірінен 1 м қашықтықта орналасқан электродтар арасындағы 1к моль еріген заты бар ерітіндінің электрөткізгіштігі.

**Монодисперстік жүйелер** – дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемі (дисперстілігі) бірдей дисперстік жүйелер.

**Нефелометрия** – жоғары дисперстік жүйелердегі жарықтың шашырау құбылысына негізделген, зольдегі бөлшектердің өлшемі мен концентрациясын анықтайтын әдіс.

**Опалесценция** – коллоидтық ерітінділердегі жарықтың шашырау құбылысы.

**Осмос** – еріткіш молекулаларының еріткіш көлемінен жарғақ арқылы ерітіндіге (немесе концентрациясы аз ерітіндіден жоғары ерітіндіге) өздігінен көшу құбылысы.

**Панет–Фаянс ережесі** – иондарының таңдамалы адсорбциясының ерекшеліктерін көрсетеді. Бұл ереже бойынша кристал бетіне сол кристалл торында болатын иондар немесе сол иондармен диссоциацияланбайтын қосылыстар беретін иондар ғана адсорбцияланады.

**Пептизация** – тұнбадағы дисперстік фаза әртүрлі факторлар әсерінен ұсақ бөлшектерге айналатын, яғни коагуляцияға кері құбылыс.

**Полидисперстік жүйелер** – дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемі (дисперстілігі) әртүрлі дисперстік жүйелер.

**Полимерлену дәрежесі** – макромолекулалардағы қайталанатын буындар саны ( $n$ ). Кез – келген полимер әртүрлі полимерлену дәрежесі болатын макромолекулалардан тұрады, яғни полидисперсті болады.

**Полиэлектролиттер** – ерітіндіде үлкен молекулалық ион түзіп, диссоциацияланатын ҮМҚ- ды полиэлектролитер (ПЭ) деп атайды. Полиэлектролиттердегі иондардың табиғатына байланысты үш топқа бөлінеді: полиқышқылдар, полинегіздер, полиамфолиттер.

**Процесс (үдеріс)**– жүйе күйінің қандай болса да параметрлерінің өзгеруі.

**Реакция реттілігі**– реакцияның кинетикалық теңдеуімен анықталады. Ол кинетикалық теңдеуге кіретін концентрациялардың дәреже көрсеткіштерінің қосындысына тең.

**Реакцияның жылу эффектісі** – реакция кезінде бөлінетін немесе реакция жүру үшін сіңірілетін жылу мөлшері.

**Реакцияның молекулалығы** – реакцияның элементар актісіне қатысатын молекулалардың саны.

**Реалды газдар** – идеалдық газ күйінің теңдеуіне бағынбайтын газдарды реалды газдар деп атайды.

**Резиндер ережесі** – адсорбцияланған БАЗ молекулалары арқылы жанасушы фазалардың полярлықтарының айырмасының азаятынын көрсетеді.

**Резиндер эффектісі** – қатты дененің бетіне БАЗ молекулалары адсорбциялануы нәтижесінде оның беріктілігінің төмендейтіндігін көрсетеді.

**Седиментация** – ауырлық күші әсерінен дисперстік фаза сұйық (немесе газды) ортада шөгуі.

**Синерезис** – кеңістіктік тордың сұйықтықты біртіндеп сыртқа шығарып сығылуы.

**Сипаттамалық функциялар** – белгілі бір параметрлері бойынша дербес туындылары жүйенің күйін сипаттайтын және термодинамикалық қасиеттерін сипаттайтын функциялар. Оларға  $U, H, F, G, S$  және т.б. жатады.

**Сірнелер** – сұйық дисперсиялық ортадан тұратын, кеңістікте құрылым түзген жоғары дисперстік жүйелер.

**Смолуховский теориясы** – жылдам коагуляция кинетикасын түсіндіретін теория.

**Солюбилизация** – суда ерімейтін немесе нашар еритін заттардың (көмірсутектердің, жоғары спирттердің), коллоидтық БАЗ-дың судағы ерітінділерінде еру құбылысы.

**Суспензиялар (жүзгіндер)** – дисперстік фазасы қатты, дисперсиялық ортасы сұйықтық болатын, седиментацияға тұрақсыз, микрогетерогендік және дөрекі дисперстік жүйелер.

**Сутектік көрсеткіш (pH)** – ерітіндідегі  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  ионының концентрациясының ондық логарифмінің теріс шамасы:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}]^+$

**Сызықты полимерлер** – мономердің молекуласы бифункционалды және полимер тізбегі өскенде бифункционалдылық өзгермейтін жағдайда болады. Мысалы:  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  полиэтилен және т.б.

**Сыналық қысым** – екі бөлшек бір біріне жақындасқанда олардың беттік қабаттарының бүркемеленісуі нәтижесінде пайда болатын, термодинамикалық тепе - теңдік күйге сәйкес келетін жұқа сұйық қабаттағы қысымның өсімшесі.

**Тоңазытпалар** – қаңқасы жоғары молекулалық қосылыстардың макромолекулаларынан құралған және арасы сұйықтықпен толтырылған, құрылымдық жүйелер.

**Тармақталған полимерлер** – кеңістік полимерлерге ұқсас мономерлердің функционалдығы екіден көп болғанда болады. Синтез барысында негізгі тізбектен бүйірлік тізбектер түзіледі. Олардың қасиеттері кеңістіктік және сызықтық полимерлердің қасиеттерінің аралығында болады. Мысалы: крахмал және т.б.

**Тасымалдану саны** – берілген ионның қозғалу жылдамдығының катион мен анионның қозғалу жылдамдықтарының қосындысына қатынасы, яғни берілген ионның таситын электрлігінің үлесін көрсетеді.

**Термодинамика** – (термо - температура, жылу, ал динамика – күш, жұмыс, қозғалыс дегенді білдіреді) жылу мен жұмыстың бір біріне түрленуін, энергияның бір түрден басқа түрге айналу заңдылықтарын қарастырады.

**Термодинамикалық жүйе** – айналадағы ортадан ойша бөлінген дене немесе өзара әрекеттесетін денелер тобы.

**Термохимия** – реакцияның жылу эффектісін зерттейтін физикалық химияның саласы.

**Тиксотропия** – құрылым түзгіш жүйелердің механикалық әсерден бұзылғаннан кейін өзінің бастапқы күйіне қайтып келе алу қабілетін сипаттайтын құбылыс.

**Тотығу – тотықсыздану электроды** – ауыспалы тотығу дәрежесін көрсететін бірдей катионы немесе анионы бар екі тұзға батырылған инертті металдан тұратын жүйе.

**Турбидиметрия** – жоғары дисперстік жүйелердің жарықты жұту қасиетіне негізделген зольдегі дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемі мен концентрациясын анықтайтын әдіс.

**Түзілу (құралу) жылуы** – берілген жағдайда жай заттардан тұрақты химиялық қосылыс түзілгенде болатын жылу.

**Тұйық жүйелер** – зат алмасуынан басқа әрекеттесулер болатын жүйелер.

**Тұрақтылық** – дисперстік жүйелердің құрамын өзгеріссіз сақтай алу қабілеті; дисперстік фаза бөлшектерінің концентрациясы мен бөлшектердің өлшемі бойынша таралуы уақытқа байланыссыз тұрақты болып қалады.

**Тұтқырлық коэффициенті ( $\eta$ )** – бірлік аудандағы сұйықтықты параллель қозғалыста жылжытатын күш мөлшері. Оның бірлік өлшемі –  $\text{г}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Бұл шаманы пуаз деп атайды. ӨЖ (СИ) жүйесі бойынша бір пуазда  $0,1\text{Па}\cdot\text{сек}$  (паскаль - секунд) болады.

**Фаза** – бөліну беті арқылы жүйенің басқа бөліктерінен бөлінген, кез келген нүктелердің физика – химиялық қасиеттері бірдей болатын жүйенің бір бөлігі.

**Фазалық түрлену** – заттың бір фазадан екінші фазаға ауысуы.

**Химиялық потенциал** – ол мынадай теңдеумен сипатталады:  
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$
 мұндағы  $G$  - Гиббс энергиясы,  $p_i$  - берілген заттың моль саны;  $R$  - қысым,  $T$  – температура.

**Химиялық реакция жылдамдығы** – бірлік көлемде және бірлік уақытта зат (реагент) концентрациясының өзгеруі.

**Химиялық тепе – теңдіктің ығысуы** – жүйенің бір тепе – теңдіктен екінші тепе – теңдік күйіне ауысуы.

**Цикл (айналымды процесс)** – жүйе күйінің параметрлері біраз өзгеруінен кейін бастапқы күйге қайта оралатын процесс.

**Шексіз (шектелмеген) ісіну** – бұл кезде полимерлердің массасы ( $m$ ) және ісіну дәрежесі ( $\alpha$ ) белгілі бір максимум мәндеріне жетеді де, содан соң полимердің еріткіште еріуіне байланысты қайтадан төмендейді.

**Шекті (шектелген) ісіну** – бұл кезде полимер массасы ( $m$ ) мен ісіну дәрежесі ( $\alpha$ ) берілген температурада және концентрацияда өздерінің шекті мәніне жетеді де , әрі қарай өзгермейді.

**Шеттік бұрыш** – үш фаза (қатты дене, сұйықтық және газ) түйіскен нүкте арқылы сұйық тамшы бетіне жүргізілген жанаманың сұйықтық жағындағы бұрышы.

**Шөгү (тұну, седиментациялық) потенциал (Дорн эффектiсі)** – дисперстік фаза бөлшектерінің шөгуінің (седиментациялануының) нәтижесінде потенциалдар айырымының пайда болуы.

**Шульце – Гарди ережесі** – электролиттердің коагуляциялық қабілеттіліктері иондардың валенттіліктері өскен сайын артатынын көрсетеді.

**Эбулиоскопия** – ерітіндінің қайнау температурасының, таза еріткіштің қайнау температурасынан жоғарылауына негізделген еріген заттың молекулалық массасын анықтайтын әдіс.

**Экзотермиялық процестер** – жылуды жүйе сіңіргенде жүретін процестер.

**Экстенсивтік (сыйымдылық) параметрлер** – жүйедегі заттардың өлшеміне пропорционал болатын параметрлер. Мысалы көлем, масса және т.б.

**Электролит** – ерітіндідегі тоқ жүрген жүрмегеніне тәуелсіз ерітіндіде иондар күйінде болатын қосылыс.

**Электроосмос** – сыртқы электр өрісінің әсерінен дисперсиялық орта бөлшектерінің жылжу құбылысы.

**Электрофорез** – сыртқы электр өрісінің әсерінен дисперстік фаза бөлшектерінің жылжу құбылысы.

**Эмульсиялар (майғындар)** – дисперстік фаза мен дисперсиялық ортасы өзара ерімейтін немесе нашар еритін екі сұйықтықтан тұратын жүйелер.

**Эндотермиялық процестер** – жылуды жүйе шығарғанда болатын процестер.

**Энтальпия ( $H$ )**- ол ішкі энергия мен мынадай қатынаста болады:  $H = U + PV$ . Мұндағы  $p, V$  қарастырылып отырған жүйенің қысымы мен көлемі,  $U$ - ішкі энергия.

**Энтропия ( $S$ )** – термодинамикалық функцияның бірі, ол мынадай теңдеумен анықталады: — . Мұндағы:  $Q$ - жылу,  $T$ - температура.

## ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Оқулықтар мен оқу құралдары:

1. Қоқанбаев Ә.Қ., Мұсабеков Қ.Б. Химиялық кинетика және катализ: оқу құралы – Алматы КП «Карина» 1994. -44 б.
2. Қоқанбаев Ә.Қ. Физикалық химияның қысқаша курсы: оқу құралы – Алматы: Білім, 1996. -224 б.
3. Қоқанбаев Ә.Қ. Сорбциялық құбылыстар: оқу құралы – Алматы: Қазақ университеті, 2001. -54 б.
4. Қоқанбаев Ә.Қ. Коллоидтық жүйелердің жалпы қасиеттері: оқу құралы – Алматы: Қазақ университеті, 2002. -72 б.
5. Қоқанбаев Ә.Қ., Қ.Б. Мұсабеков, Ш. Ерболат. Коллоидтық химияның демонстрациялық тәжірибелері: оқу құралы – Алматы: Қазақ университеті, 2002. -151 б.
6. Қоқанбаев Ә.Қ. Коллоидтық жүйелердің тұрақтылығы және құрылым түзілуі: оқу құралы – Алматы: Қазақ университеті, 2007. -54 б.
7. Мұсабеков Қ.Б., Әбдиев Қ.Ж. Коллоидтық химияның негіздері: оқу құралы – Алматы: Қазақ университеті, 2008. -178 б.
8. Қоқанбаев Ә.Қ. Коллоидтық беттік-активтік заттар: оқу құралы – Алматы: Қазақ университеті, 2009. -88 б.
9. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық - Алматы: Қазақ университеті, 2002. - 689 б.
10. Алмашев Б.К. Физикалық және коллоидтық химия практикумы: Оқу құралы. Алматы: Мектеп, 1985 ж. – 208 б.
11. Бalezин С. А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. -М.: Просвещение. 1975. -398 с.
12. Болдырев А. И. Физическая и коллоидная химия. -М.: Высшая школа, 1974.
13. Горшков В. И., Кузнецов И. Л. Физическая химия. -М.: 1986.
14. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. –М.: Мир, 1978.
15. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. -М.: Химия, 1978.
16. Кнорре Д. Т., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. -М.: Высшая школа, 1990.
17. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. -М.: Мир, 1976.
18. Физическая химия в вопросах и ответах. (Под общей ред. К. В. Топчиевой и Н. В. Федоровича) -М.: 1981.

- 19 Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Т. Курс химической кинетики. -М.: Высшая школа, 1969.
- 20 Добыгин Д.П., Каданер Л.И., Серпинский В.В. и др. Физическая и коллоидная химия. -М.: Просвещение, 1976.
- 21 Глазов В.А. Основы физической химии. -М.: Высшая школа, 1981.
- 22 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -Москва: Химия, 1976. - 512 с.
- 23 Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.. Коллоидная химия. -Москва: Химия, 1995. -326 с.
- 24 Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. -Санкт.Петербург. Москва. Краснодар: Лань, 2008. -336 с.
- 25 Kokanbaev A.K. Cours de chimie colloïdale. Republique de Guinee, Université de Kona cry 1983, p. 224.
- 26 Kokanbaev A.K. Bangura A. Recueil experiences demonstratives de chimie colloïdale. Republique de Guinee, Université de Kona cry 1983, p. 43.
- Сөздіктер:*
- 27 Бірімжанов Б. А., Омаров С.Т. Химия терминдерінің орысша-қазақша сөздігі. Алматы, 1969.
- 28 Омаров С.Т. Химия терминдерінің орысша-қазақша түсіндірме сөздігі. -Алматы, 1987.
- 29 Қоқанбаев Ә. Коллоидтық химия терминдерінің орысша-қазақша және қазақша-орысша сөздігі. Алматы, 1992 ж. 62 б.
- 30 Нұрахметов Н., Шаяхметов Ш. Химия терминдерінің орысша-қазақша сөздігі. Алматы. “Ана тілі”, 1992.
- 31 Нухин А., Шәбікова Г., Оспанов Х., Сәтбаев Б. Физикалық химия терминдерінің орысша-қазақша сөздігі. Алматы. “Рауан”, 1993.
- 32 Қазақша-орысша, орысша-қазақша терминологиялық сөздік. Химия 13 т. «Рауан» Алматы, 200 ж. 324 б. (авторлар ұжымы)
- 33 Қоқанбаев Ә.Қ., Мұсабеков Қ.Б., Өміржанова А.Т. Коллоидтық химия терминдерінің орысша-қазақша түсіндірме сөздігі. – Алматы: Қазақ университеті, 2001. -57 б.
- 34 Қоқанбаев Ә.Қ., Мұсабеков Қ.Б., Әшімұлы К. Мұнай химиясы терминдері мен сөз тіркестерінің орысша-қазақша және қазақша-орысша сөздіктері. – Алматы: Қазақ университеті, 2007. - 72 б.

## МАЗМҰНЫ

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Алғы сөз                                                                          | 4  |
| <b>БІРІНШІ БӨЛІМ. ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ</b>                                             | 5  |
| Бірінші бөлімге кіріспе                                                           | 6  |
| Физикалық химияның дамуына қысқаша шолу                                           | 9  |
| <b>I ТАРАУ. ЗАТТАРДЫҢ АГРЕГАТТЫҚ КҮЙЛЕРІ</b>                                      | 14 |
| 1. Заттардың агрегаттық күйлерінің сипаттамасы                                    | 14 |
| 2. Газдар                                                                         | 16 |
| 2.1. Газдардың заңдары                                                            | 16 |
| 2.2. Идеал газдар, олардың физикалық күйінің теңдеуі                              | 18 |
| 2.3. Газдардың кинетикалық теориясы                                               | 20 |
| 2.4. Реал газдар                                                                  | 25 |
| 3. Сұйықтықтар                                                                    | 28 |
| 3.1. Сұйық күйіндегі заттардың жалпы сипаттамасы                                  | 28 |
| 3.2. Беттік керілу                                                                | 30 |
| 3.3. Сұйықтықтың тұтқырлығы                                                       | 32 |
| 3.4. Будың қысымы                                                                 | 34 |
| 4. Қатты заттар                                                                   | 35 |
| 4.1. Кристалдардың ішкі құрылымының жалпы сипаттамасы                             | 35 |
| 4.2. Изоморфизм және полиформизм                                                  | 39 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар                              | 40 |
| <b>II ТАРАУ. ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА</b>                                           | 41 |
| 1. Химиялық термодинамикаға кіріспе. Негізгі түсініктер, анықтамалар және шамалар | 41 |
| 2. Идеал газ ұлғаюның максимал жұмысы                                             | 46 |
| 3. Термодинамиканың нөлінші заңы                                                  | 48 |
| 4. Термодинамиканың бірінші заңы, оны кейбір процестерге қолдану                  | 48 |
| 5. Жылу сыйымдылық                                                                | 52 |
| 6. Гесс заңы және оның салдары                                                    | 54 |
| 7. Жылу эффектілерінің температураға тәуелділігі. Кирхгоф заңы                    | 58 |
| 8. Жылу эффектілерінің түрлері және оларды анықтау                                | 59 |
| 8.1. Түзілу жылуы                                                                 | 59 |
| 8.2. Бейтараптану жылуы                                                           | 61 |
| 8.3. Еру жылуы                                                                    | 62 |
| 8.4. Жану жылуы                                                                   | 63 |
| 9. Термодинамиканың бірінші заңының биологиялық                                   | 64 |

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| процестерді зерттеудегі маңызы                                                                          |     |
| 10. Термодинамиканың екінші заңы. Энтропия туралы түсінік                                               | 66  |
| 10.1. Карно-Клаузиус тәсілі                                                                             | 67  |
| 10.2. Карно айналым процесі                                                                             | 68  |
| 10.3. Карно-Клаузиус теоремасы                                                                          | 70  |
| 10.4. Энтропия                                                                                          | 70  |
| 10.5 Каратеодори тәсілі                                                                                 | 71  |
| 11. Энтропия және қайтымсыз процестер                                                                   | 72  |
| 12. Энтропияның өзгеруін есептеу                                                                        | 75  |
| 13. Термодинамиканың екінші заңының статистикалық сипаты. Энтропия және термодинамикалық ықтималдылық   | 78  |
| 14. Гиббстің негізгі теңдеуі және қосымша термодинамикалық функциялар                                   | 81  |
| 15. Изохоралық-изотермиялық және изобаралық-изотермиялық потенциалдар                                   | 83  |
| 16. Сипаттамалық функциялар                                                                             | 85  |
| 17. Термодинамикалық потенциалдардың изотермиялық процестердегі өзгеруі                                 | 87  |
| 18. Гиббс-Гельмгольц теңдеуі                                                                            | 89  |
| 19. Максимал жұмыс және химиялық реакцияның мүмкіндігі                                                  | 90  |
| 20. Заттар түзілуінің стандарттық-изобаралық потенциалдары                                              | 91  |
| 21. Термодинамиканың биологиядағы маңызы                                                                | 92  |
| 22. Термодинамиканың үшінші заңы. Энтропияның абсолюттік мәнін есептеу                                  | 94  |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                                        | 95  |
| <b>ІІІ ТАРАУ. ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІКТЕР</b>                                                  | 99  |
| 1. Химиялық потенциал                                                                                   | 99  |
| 2. Идеал газдың химиялық потенциалы                                                                     | 101 |
| 3. Химиялық тепе-теңдік                                                                                 | 102 |
| 4. Химиялық тепе-теңдіктің ығысуы. Лө-Шателье ережесі                                                   | 105 |
| 5. Температураның химиялық тепе-теңдік тұрақтысына әсері. Реакция изохорасы мен изобарасының теңдеулері | 109 |
| 6. Фазалық тепе-теңдік. Гиббстің фазалар ережесі                                                        | 110 |
| 7. Клайзиус-Клайперон теңдеуі                                                                           | 114 |
| 8. Термиялық талдау                                                                                     | 116 |
| 8.1. Біркомпонентті жүйелер                                                                             | 118 |

|                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.2. Екікомпонентті жүйелер                                                                                                                                  | 123 |
| 8.3. Үшкомпонентті жүйелер                                                                                                                                   | 131 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                                                                                             | 133 |
| <b>IV ТАРАУ. ЕРІТІНДІЛЕР</b>                                                                                                                                 | 135 |
| 1. Ерітінділердің жалпы симаттамасы                                                                                                                          | 135 |
| 2. Сұйылтылған ерітінділер. Рауль заңы                                                                                                                       | 137 |
| 3. Бинарлық жүйелердегі сұйықтық-бу тепе-теңдігінің диаграммасы. Коноваловтың бірінші заңы.                                                                  | 140 |
| 4. Азеотроптық ерітінділер. Коноваловтың екінші заңы                                                                                                         | 142 |
| 5. Сұйықтықтардың өзара еруі.                                                                                                                                | 144 |
| 6. Заттың өзара араласпайтын екі еріткіште таралуы.                                                                                                          | 148 |
| 7. Газдардың сұйықтықтардағы ерітінділері                                                                                                                    | 149 |
| 8. Қатты дененің сұйықтықтағы ерітінділері                                                                                                                   | 151 |
| 9. Ерітінділердің коллигативтік қасиеттері                                                                                                                   | 153 |
| 9.1. Ерітінді бетіндегі еріткіштің бу қысымының салыстырмалы төмендеуі. Ерітіндінің қайнау температурасының таза еріткіштің қату температурасынан жоғарылауы | 154 |
| 9.2. Ерітіндінің қату температурасының таза еріткіштің қату температурасынан төмендеуі                                                                       | 156 |
| 9.3. Осмостық қысым                                                                                                                                          | 159 |
| 9.4. Коллигативтік қасиеттерді өлшеуге негізделген тәсілдерді салыстыру                                                                                      | 164 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                                                                                             | 165 |
| <b>V ТАРАУ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІ (ИОНИКА)</b>                                                                                               | 167 |
| 1. Электролит ерітінділерінің ерекшеліктері                                                                                                                  | 168 |
| 2. Электролиттік диссоциация теориясы                                                                                                                        | 169 |
| 3. Әлсіз және күшті электролиттер. Оствальдтың сұйылту заңы                                                                                                  | 173 |
| 4. Күшті электролиттер теориясы                                                                                                                              | 174 |
| 5. Электролиттердің электрөткізгіштігі                                                                                                                       | 177 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                                                                                             | 181 |
| <b>VI ТАРАУ. СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ИОНДЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК.</b>                                                                                                    | 184 |
| 1. Ерітінділердегі қышқылды-негіздік тепе-теңдік.                                                                                                            | 184 |

|                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2. Судың иондық көбейткіші. рН және рК туралы ұғым                                             | 186 |
| 2.1 Сутектік көрсеткіші                                                                        | 186 |
| 2.2 рК туралы ұғым                                                                             | 188 |
| 3 Активтік және аналитикалық (титрлік) қышқылдылық                                             | 189 |
| 4. Буферлік қоспалар                                                                           | 190 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                               | 193 |
| <b>VII ТАРАУ. ЭЛЕКТР ҚОЗҒАУШЫ КҮШТЕР ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОДТЫҚ ПРОЦЕСТЕР (ЭЛЕКТРОДИКА)</b>              | 195 |
| 1. Гальваникалық элемент және электролизер                                                     | 195 |
| 2. Электрлік жүйелердің фазалар арасындағы потенциал айырымының пайда болуы                    | 204 |
| 3. Металл-ерітінді бөлу бетіндегі қос электрлік қабаттың құрылысы                              | 207 |
| 4. Электродтық потенциалдар. Нернст теңдеуі                                                    | 209 |
| 5. Мембраналық тепе-теңдік және мембраналық потенциал                                          | 212 |
| 6. Электродтардың түрлері                                                                      | 214 |
| 6.1. Салыстыру электродтары. Э. қ. к. анықтау                                                  | 219 |
| 6.2. Шыны электрод                                                                             | 220 |
| 6.3. Ионталғампаз электрод                                                                     | 223 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                               | 224 |
| <b>VIII ТАРАУ. ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА ЖӘНЕ КАТАЛИЗ</b>                                              | 227 |
| 1. Негізгі қағидалар мен түсініктер                                                            | 227 |
| 2. Реакциялардың кинетикалық жіктелуі                                                          | 229 |
| 3. Қайтымды және қайтымсыз реакциялар                                                          | 232 |
| 4. Әр түрлі реттілікті реакциялардың кинетикалық теңдеулері                                    | 232 |
| 5. Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері. Аррениус теңдеуі. Активтендіру теориясы | 239 |
| 6. Активтік соқтығысулар теориясы                                                              | 242 |
| 7. Активтелген комплекс ( <i>кешен</i> ) теориясы                                              | 245 |
| 8. Күрделі реакциялар                                                                          | 248 |
| 8.1. Параллель реакциялар                                                                      | 248 |
| 8.2. Қосарлану реакциялары немесе ілесімді реакциялар                                          | 249 |
| 8.3. Тізбектелген реакциялар                                                                   | 250 |
| 8.4. Тізбекті реакциялар                                                                       | 251 |
| 8.5. Фотохимиялық реакциялар                                                                   | 253 |
| 9. Катализ (каталитикалық реакциялар)                                                          | 255 |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.1. Гетерогендік катализ теориялары                                                              | 258 |
| 9.2. Ферментативтік катализ                                                                       | 262 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                                  | 266 |
| <b>ЕКІНШІ БӨЛІМ. КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ</b>                                                             | 269 |
| Екінші бөлімге кіріспе                                                                            | 269 |
| Коллоидтық химияның дамуына қысқаша тарихи шолу                                                   | 271 |
| <b>ІХ-тарау. КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕР ЖӘНЕ ЛИОФОБТЫҚ КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ТАЗARTY ӘДІСТЕРІ</b> | 277 |
| 1 Коллоидтық жүйелердің жалпы сипаттамасы                                                         | 277 |
| 2 Лиофобтық коллоидтық жүйелердің алу әдістері                                                    | 280 |
| 2.1 Конденсациялық әдістер                                                                        | 280 |
| 2.2 Диспергациялық әдістер                                                                        | 283 |
| 2.3 Пептизация әдісі                                                                              | 284 |
| 3 Коллоидтық ерітінділерді тазарту әдістері                                                       | 285 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар                                              | 288 |
| <b>Х-ТАРАУ. ЛИОФОБТЫҚ КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ЖАЛПЫ ҚАСИЕТТЕРІ</b>                                  | 290 |
| 1 Колоидтық жүйелердің оптикалық қасиеттері және оларды зерттеудің оптикалық әдістері             | 290 |
| 1.1 Жарықтың дисперстік жүйелерде шашырауы                                                        | 290 |
| 1.2 Ультрамикроскоптық әдіс                                                                       | 293 |
| 1.3 Нефелометрлік әдіс                                                                            | 296 |
| 1.4 Электрондық микроскоптық әдіс                                                                 | 297 |
| 1.5 Рентгенграфтық және электронграфтық әдістер                                                   | 299 |
| 1.6 Коллоидтық жүйелерде жарықтың жұтылуы (абсорбциясы) және коллоидтық ертінділердің түстері     | 300 |
| 2 Коллоидтық жүйелердің молекулалы-кинетикалық қасиеттері                                         | 301 |
| 2.1 Броундық қозғалыс                                                                             | 301 |
| 2.2 Коллоидтық жүйелердегі диффузия                                                               | 303 |
| 2.3 Коллоидтық жүйелердің осмос қысымы                                                            | 304 |
| 2.4 Доннанның мембраналық тепе-теңдігі                                                            | 305 |
| 2.5 Седиментация. Седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдік                                         | 308 |
| 2.6 Седиментациялық талдау                                                                        | 310 |
| 3. Коллоидтық жүйелердің электрлік қасиеттері                                                     | 313 |

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Электркінетикалық құбылыстар                                                          | 313 |
| 3.2 Қос электрлік қабаттың пайда болуы                                                    | 316 |
| 3.2.1 Иондарға ыдырау нәтижесінде зарядтардың пайда болуы                                 | 316 |
| 3.2.2 Зарядтардың адсорбция нәтижесінде пайда болуы                                       | 318 |
| 3.3 Қос электрлік қабаттың құрылысы                                                       | 318 |
| 3.4 Коллоидтық мицелланың құрылысы                                                        | 321 |
| 3.5 Коллоидық жүйенің изоэлектрлік күйі                                                   | 323 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар, жаттығулар мен есептер              | 324 |
| <b>XI-ТАРАУ. БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР ЖӘНЕ АДСОРБЦИЯ</b>                                         | 328 |
| 1 Сорбциялық құбылыстардың жалпы сипаттамасы                                              | 329 |
| 2.Ерітінді мен газ жанасу бетіндегі адсорбция                                             | 331 |
| 2.1 Беттік - активтік және беттік-активтік емес заттар                                    | 331 |
| 2.2 Гиббс теңдеуі                                                                         | 333 |
| 2.3. Шишковский теңдеуі. Траубе – Дюкло ережесі                                           | 335 |
| 3. Қатты дене – газ жанасу бетіндегі адсорбция                                            | 337 |
| 3.1 Мономолекулалық және полимолекулалық адсорбциялар. Қатты дене бетінің ауданын анықтау | 340 |
| 4. Қатты дене – ерітінді жанасу бетіндегі адсорбция                                       | 344 |
| 4.1 Ерітіндінің молекулалық адсорбциясы                                                   | 345 |
| 4. 2 Ерітінділердің адсорбциясының маңызы                                                 | 349 |
| 4.3 Электролиттердің адсорбциясы                                                          | 351 |
| 4.4 Иондардың алмасу адсорбциясы                                                          | 353 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                          | 356 |
| <b>XII-тарау. КОЛЛОИДТЫҚ ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ ЖӘНЕ КОАГУЛЯЦИЯСЫ</b>                 | 359 |
| 1 Жалпы мағлұматтар                                                                       | 359 |
| 2 Коагуляция және электролиттік коагуляцияның ережелері мен ерекшеліктері                 | 360 |
| 3. Электролиттік коагуляцияның сапалық теориялары                                         | 366 |
| 4. Электролиттік коагуляцияның сандық теориясы. ДЛФО теориясы                             | 368 |
| 5. Коагуляция кинетикасы                                                                  | 372 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер                          | 375 |
| <b>XIII-тарау. МАКРО- ЖӘНЕ МИКРОГЕТРОГЕНДІК ЖҮЙЕЛЕР</b>                                   | 377 |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Суспензиялар (жүзгіндер)                                              | 377 |
| 1.1 Суспензиялардың классификациясы және алыну жолдары                   | 377 |
| 1.2 Сұйылтылған суспензиялардың қасиеттері                               | 378 |
| 1.3 Сұйылтылған суспензиялардың тұрақтылығы                              | 380 |
| 1.4 Сұйылтылған суспензияларды бұзу әдістері                             | 381 |
| 1.5 Суспензиялардың қолдану аймақтары                                    | 383 |
| 2. Эмульсиялар (майғындар)                                               | 384 |
| 2.1 Эмульсиялардың жалпы сипаттамасы                                     | 384 |
| 2.2 Эмульсиялардың тұрақтылығы                                           | 385 |
| 2.3 Эмульсияларды алу, эмульсиялардағы фазалардың ауысуы                 | 388 |
| 2.4 Эмульсияларды бұзу әдістері                                          | 390 |
| 2.5 Эмульсиялардың түрін (типін) анықтау                                 | 391 |
| 3. Көбіктер                                                              | 392 |
| 3.1 Көбіктердің қасиеттері және ерекшеліктері                            | 392 |
| 3.2 Көбіктердің тұрақтылығы мен алынуы                                   | 396 |
| 3.3 Тамақ өнеркәсібіндегі көбіктер                                       | 399 |
| 4. Аэрозольдер                                                           | 401 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар                     | 404 |
| <b>ЛИОФИЛЬДІК КОЛЛОИДТЫҚ ЖҮЙЕЛЕР</b>                                     | 406 |
| <b>XIV-тарау. КОЛОИДТЫҚ БЕТТІК-АКТИВТІК ЗАТТАР</b>                       | 407 |
| 1. Коллоидтық БАЗ-дың класификациясы                                     | 407 |
| 2. БАЗ-дың сулы ерітінділерінің қасиеттері                               | 409 |
| 2.1 Фазалар бөліну шекарасында беттік керілуді азайту қабілеті           | 410 |
| 2.2 Коллоидтық БАЗ-дың өздігінен мицелла түзу қабілеті                   | 412 |
| 2.3 Солюбилизация                                                        | 413 |
| 3 Мицелла түзілудің кризистік концентрациясы (МТКК) және оны анықтау     | 414 |
| 3.1 МТКК-ны анықтаудың кондуктометрлік әдісі                             | 416 |
| 3.2 МТКК-ны ерітінділердің беттік керілуін өлшеу негізінде анықтау       | 417 |
| 3.3 МТКК-ны анықтаудың спектрфотометрлік немесе фотонейфелометрлік әдісі | 418 |
| 4. Коллоидтық БАЗ-дың қолданылуы                                         | 418 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар                     | 419 |
| <b>XV-ТАРАУ. ҮЛКЕН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ (ҮМҚ) ЕРІТІНДІЛЕРІ</b>      | 421 |
| 1. ҮМҚ классификациясы                                                   | 421 |

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 2. ҮМҚ-ның еріткішпен әрекеттесуі                                | 422 |
| 3. ҮМҚ ерітінділерінің қасиеттері                                | 424 |
| 3.1 ҮМҚ-дың ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттері          | 425 |
| 3.2 ҮМҚ-дың ерітінділерінің тұтқырлығы                           | 426 |
| 4 Полиэлектролиттер                                              | 428 |
| 5. Тоңазытпалар                                                  | 429 |
| 5.1. Тоңазытпа түзілу                                            | 429 |
| 5.2 Тоңазытпалардың қасиеттері                                   | 431 |
| Қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар мен есептер | 432 |
| Глоссарий                                                        | 434 |
| Пайдаланылған әдебиеттер                                         | 446 |