

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ
МИНИСТРЛІГІ Ш. ЕСЕНОВ АТЫНДАҒЫ КАСПИЙ МЕМЛЕКЕТТІК
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ЖӘНЕ ИНЖИНИРИНГ УНИВЕРСИТЕТІ**

БУСУРМАНОВА А.Ч.

«ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ ЕСЕПТЕР ЖИНАҒЫ»

Оқу құралы

Ақтау, 2010

ӘОЖ 544 (075.8)

БКБ 24.5 я 73

Б 85

Баспаға ҚР БЖҒМ РОӘК-нің М. Әуезов атындағы ОҚМУ-і жанындағы химия-технологиялық мамандықтары бойынша Оқу-әдістемелік секция баспаға ұсынған.

Пікір берушілер: х.ғ.д., Қазақ-Британ техникалық университетінің доценті, Джамансариева К.У., х.ғ.к., Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық университетінің аға оқытушысы Женисова А.Ж., х.ғ.к., Ш. Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технологиялар және инжиниринг университетінің профессоры Батманов К.Б.

Бусурманова А.Ч.

Б 85 Физикалық химияның есептер жинағы: Оқу құралы. – Ақтау: КМТЖИУ, 2010. – 120 б.

ISBN 978-601-226-074-8

«Физикалық химияның» негізгі тараулары қарастырылған. Әр тарауда негізгі теориялық мағлұматтар және есептерді шешу жолдары, сонымен бірге өз бетімен шығаруға арналған есептер берілген.

Оқу құралы барлық мамандықтың студенттеріне және оқытушыларға арналған.

БКБ 24.5 я 73

Б 24.5 я 73

ISBN 978-601-226-074-8

© Ш. Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технологиялар және инжиниринг университеті, 2010

Мазмұны

Алғысөз	4
1 Химиялық термодинамиканың негіздері	5
1.1 Термодинамиканың негізгі түсініктері. Күй теңдеуі	5
1.2 Термодинамиканың бірінші заңы	9
1.2.1 Жұмыс	10
1.2.2 Жылу. Калориялық коэффициенттер	11
1.3 Термохимия	12
1.4 Термодинамикалық потенциалдар. Максвелл қатынасы	15
1.4.1 Өртүрлі процестерде Гиббс энергиясының және Гельмгольц энергиясының өзгеруін есептеу	17
ЕСЕПТЕР	21
2 Фазалық тепе-теңдік және ерітінділер	23
2.1 Бейэлектролит ерітінділерінің термодинамикасы	23
2.1.1 Идеал және шектік-сұйытылған ерітінділер	26
2.1.2 Нақты ерітінділер	28
2.2 Гетерогендік тепе-теңдік. Гиббстің фазалар ережесі. Біркомпонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік	30
2.2.1 Гиббстің фазалар ережесі	31
2.2.2 Гетерогенді және гомогенді жүйелердегі тепе-теңдікті есептеу	32
2.2.3 Біркомпонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік	34
2.3 Екі компонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік	37
2.3.1 Сұйықтық – бу тепе-теңдігі. Д.П. Коновалов заңдары	41
2.3.2 Конденсацияланған фаза тепе-теңдігі. Планк-Ван Лаар және Шредер теңдеуі	43
2.4 Химиялық тепе-теңдік	46
2.4.1 Тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі	49
2.4.2 Тепе-теңдік константасының қысымға тәуелділігі	50
ЕСЕПТЕР	52
3 Химиялық кинетика	56
3.1 Химиялық кинетиканың негізгі түсініктері	56
3.2 Жай реакциялардың кинетикасы	60
3.3 Реакцияның ретін анықтау әдістері	65
3.4 Химиялық реакцияның жылдамдығына температураның әсері	70
3.5 Күрделі реакциялардың кинетикасы	74
3.6 Катализ	79
3.7 Фотохимиялық реакциялар	84
ЕСЕПТЕР	88
4 Электрхимия	91
4.1 Электролит ерітінділерінің термодинамикасы	91
4.2 Электролит ерітінділерінің электр өткізгіштігі	95
4.3 Электрхимиялық тізбектер	100
4.3.1 Тізбектердің жіктелуі	101
4.3.2 Электродтық потенциалдар	103
4.3.3 Электродтардың жіктелуі	104
4.3.4 Химиялық ток көздері	105
4.3.5 Потенциометрия	106
ЕСЕПТЕР	109
ҚОСЫМШАЛАР	113
Қолданылған әдебиеттер	118

АЛҒЫСӨЗ

«Физикалық химия» курсының көптеген теориялық мәселелерін есептер шығарып, мұқият өңдеу арқылы түсінуге болады.

Физикалық химия – химиялық процестер мен химиялық құбылыстардың заңдылықтарын зерттейтін ғылым және қазіргі заманның химия мен химиялық технологиясының теориялық негізі. Физикалық химия пәні химия, химия-технология салаларында білікті мамандар дайындау жүйесінде маңызды роль атқарады.

Осы уақытқа дейін бұл пәннен қазақ тілінде жазылған оқулықтар жоқтың қасы, ал оқу құралдары жеткіліксіз. Мұның өзі жоғары оқу орындарының қазақ бөлімдерінің студенттеріне бұл пәнді игерулеріне недәуір кедергісін тигізіп отыр.

Назарларыңызға ұсынылып отырған оқу құралы осы олқылықтың аз да болса орнын толтырады деп үміттенеміз.

Оқу құралында негізінен, физикалық химияның химиялық термодинамиканың негіздері, фазалық тепе-теңдік және ерітінділер, химиялық кинетика, электрхимия тарауларына көңіл бөлінген.

Ұсынылып отырған оқу құралы студенттерге физикалық химияның негізгі тараулары бойынша есептерді шығарып, тапсырмаларды орындауда көмегін тигізеді деп үміттенеміз.

Оқу құралына деген әріптестер мен оқырмандардың пікірін зор ризашылықпен қабылдаймыз.

1 ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ НЕГІЗДЕРІ

1.1 Термодинамиканың негізгі түсініктері

Термодинамика – тепе-теңдіктегі және тепе-теңдікке ұмтылған жүйедегі жылу мен жұмыстың өзара ауысуын зерттейтін ғылым. Химиялық термодинамика – химиялық реакция, ерітіндідегі фазалық ауысулар мен процестер сияқты химиялық құбылыстарды талдау үшін термодинамикалық әдістер қолданылатын физикалық химияның бөлімі.

Термодинамиканың зерттеу нысаны – *термодинамикалық жүйелер*, яғни қоршаған ортадан нақты немесе ойша бетпен бөлінген макроскопиялық нысандар. Жүйелер келесі түрлерге бөлінеді:

- қоршаған ортамен энергиямен де, затпен де алмасатын *ашық* жүйелер;
- қоршаған ортамен энергиямен алмасатын, бірақ затпен алмаспайтын *жабық* жүйелер;

- қоршаған ортамен энергиямен де, затпен де алмаспайтын *оқшау* жүйелер.

Кез-келген термодинамикалық жүйенің күйі сандық түрде *термодинамикалық айнымалылардың* көмегімен сипатталады.

Жүйенің күйін макроскопиялық параметрлер көмегімен өрнектейді. Параметрлер келесі түрлерге бөлінеді:

- тек жүйе денесінің координатасымен анықталатын *ішкі* параметрлер, мысалы: ρ тығыздық немесе U ішкі энергия;

- қоршаған ортадағы дене координатасымен анықталатын *сыртқы* параметрлер, мысалы: V көлем (ыдыс қабырғасының тұрақты күйінде) немесе E электр өрісінің кернеулігі;

- жүйенің массасына немесе бөлшек санына тәуелсіз *интенсивті* параметрлер, мысалы T температура, ρ тығыздық, p қысым. Кез-келген екі экстенсивті параметрлердің қатынасы интенсивті параметр болады, мысалы, V парциалдық мольдік көлем немесе x мольдік үлес.

Сонымен бірге, жүйенің күйін параметрге тәуелді термодинамикалық *функциялар* көмегімен де өрнектейді. Олар келесі түрлерге бөлінеді:

- жүйенің күйіне ғана тәуелді және осы күй алынған жолына тәуелсіз *күй* функциясы;

- жүйенің өзгерісі болатын жолға ғана тәуелді *ауысу* функциясы.

Күй функциясының мысалдарына мыналар жатады: U энергия, H энтальпия, F Гельмгольц энергиясы, G Гиббс энергиясы, S энтропия. Ал V көлем, p қысым, T температура сияқты термодинамикалық параметрлерді де күй функциясы деп атауға болады, себебі олар жүйенің күйін сипаттайды. Ауысу функциясының мысалына Q жылу мен A жұмысты жатқызамыз.

Күй функциялары келесі қасиеттермен сипатталады:

1. f функцияның шексіз аз өзгеруі толық дифференциал болады (df деп белгіленеді);

2. 1-ші күйден 2-ші күйге ауысқан кезде функцияның өзгеруі тек осы күйлермен анықталады: $\int_1^2 df = f_2 - f_1$.

3. кез-келген циклдік процестің нәтижесінде күй функциясы өзгермейді: $\oint df = 0$.

Жүйе параметрлері уақытқа тәуелді де тәуелсіз де болуы мүмкін. Осыған байланысты термодинамикалық жүйелердің *күйлерін* келесі түрлерге бөледі:

- *стационарлы*, мұнда жүйе параметрлері уақытқа тәуелсіз, бірақ жүйеде ағын болады (мысалы, масса немесе энергия);

- *тепе-теңдік*, мұнда жүйе параметрлері уақытқа тәуелсіз және жүйеде ағын болмайды;

- *тепе-теңдіксіз*, мұнда жүйе параметрлері уақытқа тәуелді.

Егер жүйенің бір ғана параметрі уақыт бойынша өзгерсе, жүйеде *процесс* жүреді.

Процестер келесі түрлерге бөлінеді:

- *қайтымды*, мұнда жүйенің бір күйден екіншісіне және кері ауысуы дәл сондай жолмен жүріп, бастапқы күйіне қайтып келгенде қоршаған ортада макроскопиялық өзгерулер болмайды;

- *квазистатикалық*, немесе *тепе-теңдікті*, бұл жалпы күштердің шексіз аз айырымының әсерінен жүреді;

- *қайтымсыз*, немесе *тепе-теңдіксіз*, мұнда параметрлер соңғы жылдамдықпен өзгереді.

Термодинамиканың барлық тұжырымдары мен қатынастары екі постулат пен үш заңға (бастамаға) негізделген.

Термодинамиканың негізгі постулаты:

Кез-келген оқшауланған жүйе уақыт өте тепе-теңдік күйге келеді және одан өздігінен шыға алмайды.

Бұл постулат термодинамиканы өрнектейтін жүйенің өлшемін шектейді. Ол астрономиялық масштабтағы және бөлшек сандары аз микроскопиялық жүйелер үшін орындалмайды. Галактикалық өлшемдегі жүйелер алыстан әсер ететін гравитациялық күштердің әсерінен тепе-теңдік күйге келмейді. Микроскопиялық жүйелер өздігінен тепе-теңдік күйінен шыға алады, бұл құбылысты *флуктуация* деп атайды.

Екінші постулат, немесе термодинамиканың нөлінші заңы жылулық тепе-теңдік күйіндегі жүйелердің қасиетін өрнектейді:

Егер А жүйесі В жүйесімен жылулық тепе-теңдікте болса, ал ол С жүйесімен тепе-теңдікте болса, онда А және С жүйелері де өзара жылулық тепе-теңдікте болады.

Бұл қасиет жылулық тепе-теңдік күйін сипаттайтын маңызды интенсивті параметрдің бар екендігін көрсетеді. Бұл параметр *температура* деп аталады. Жылулық тепе-теңдіктегі жүйелер бірдей температураға ие болады. Сонымен

нөлінші заң – бұл температураның болуы жөніндегі постулат.

Нөлінші заңнан, тепе-теңдікте жүйенің ішкі параметрлері сыртқы параметрлер мен температураның функциясы болып табылады. Ішкі параметрдің сыртқы параметрмен және температурамен байланысын көрсететін теңдеуді термодинамикалық жүйенің *күй теңдеуі* деп атайды. Жалпы жағдайда күй теңдеуі мына түрге ие:

$f(a,b,T)=0$ немесе $a = f(b,T)$, мұндағы a – ішкі параметрлер жиынтығы, b – сыртқы параметрлер жиынтығы, T – температура. Егер ішкі параметрі қысым, ал сыртқы – көлем болса, онда $p = f(V,T)$ күй теңдеуін *термиялық* деп атайды:

Егер ішкі параметрі энергия, ал сыртқы – көлем болса, онда $U = f(V,T)$ күй теңдеуін *калориялық* деп атайды:

Егер термиялық және калориялық күй теңдеулері белгілі болса, термодинамика заңдарының көмегімен жүйенің барлық термодинамикалық қасиеттерін анықтауға, яғни оның толық термодинамикалық сипаттамасын алуға болады. Күй теңдеуін классикалық термодинамика әдісімен қорытуға болмайды, бірақ оны тәжірибе жүзінде анықтауға болады.

Қарапайым күй теңдеуі нүкте өлшемді әрекеттеспейтін бөлшектердің идеал газ жүйесін өрнектейді:

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

мұндағы n – зат мөлшері (мольмен), R – универсал газ тұрақтысы: $R = 8,314$ Дж/(моль·К) = 1,987 кал/(моль·К) = 0,0821 л·атм/(моль·К).

Бөлшектердің өлшемдері бар және бір-бірімен әрекеттесетін реал газдарды өрнектеу үшін күрделірек күй теңдеуі қолданылады:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{Ван-дер-Ваальс теңдеуі}) \quad (1.2)$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad (\text{Бертло теңдеуі}) \quad (1.3)$$

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{TV^2}\right) \quad (\text{Дитеричидің I теңдеуі}) \quad (1.4)$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}} \quad (\text{Дитеричидің II теңдеуі}) \quad (1.5)$$

Бұл барлық теңдеулер 1 моль газ үшін жазылған; a және b шамалары газдардың жеке тұрақтылары.

Кез-келген реал газдың күйін жоғары дәлдікпен көлемге немесе қысымға кері дәреже бойынша вириальды ыдырау көмегімен өрнектеуге болады:

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{V_3}{V^2} + \dots\right) \quad (1.6)$$

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + B_2' p + B_3' p^2 + \dots\right) \quad (1.7)$$

мұндағы B_i, B'_i - температураға тәуелді i -ші вириалды коэффициенттер.

МЫСАЛДАР

Мысал 1-1. Үлкен көлемде Ван-дер-Ваальс теңдеуі идеал газ теңдеуіне ауысатынын дәлелдеңіз.

Шешуі. Ван-дер-Ваальс теңдеуі:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Үлкен көлемде теңдіктің оң жағындағы екінші қосындыны ескермеуге болады: $a/V^2 \rightarrow 0$. Бірінші қосындының бөліміндегі b тұрақтысын да ескермеуге болады: $V-b \rightarrow V$. $V \rightarrow \infty$ шексіздікке ұмтылғанда, идеал газ күйінің теңдеуін аламыз:

$$p \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{RT}{V}$$

Мысал 1-2. Газ күйінің келтірілген теңдеуі мен Дитеричи (I теңдеуі) критикалық параметрлерін табыңыз.

Шешуі. Дитеричи теңдеуін мына күйде жазамыз:

$$p(V-b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

және тұрақты температурада осы теңдеудің оң және сол бөліктерін көлем бойынша екі рет дифференциалдаймыз:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (V-b) + 2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \cdot \left(\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3}\right)$$

және критикалық нүктеде бірінші және екінші туынды 0 тең екенін ескереміз:

$$\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} = 0,$$

бұдан:

$$T_{\text{кр}} V_{\text{кр}}^2 = \frac{a}{2R}$$

Егер күй теңдеуінің екі бөлігін де бірінші туындының 0-ге тең екенін ескеріп, көлем бойынша бір рет дифференциалдасақ, критикалық көлем мен температура арасындағы екінші қатынасты табуға болады:

$$p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (V-b) = \frac{a}{RTV^2} RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) = \frac{ap(V-b)}{RTV^2}$$

бұдан:

$$RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}^2 = a(V_{\text{кр}} - b)$$

Критикалық параметрлер үшін табылған бірінші қатынасты қойсақ,

$$V_{\text{кр}} = 2b, \quad T_{\text{кр}} = \frac{a}{4Rb}$$

Бұл параметрлерді күй теңдеуіне қойып, критикалық қысымды табамыз:

$$P_{\partial\partial} = \frac{a}{4b^2 e^2}$$

Келтірілген күй теңдеуін қорыту үшін Дитеричи теңдеуіне келтірілген параметрлерді қоямыз:

$$p = p_r \frac{a}{4b^2 e^2}, \quad V = 2bV_r, \quad T = T_r \frac{a}{4Rb}$$

Нәтижесінде жеке параметрлері жоқ Дитеричидің келтірілген теңдеуін аламыз:

$$p_r(2V_r - 1) = T_r \cdot \exp\left(2 - \frac{2}{V_r R_r}\right)$$

1.2 Термодинамиканың бірінші заңы

Термодинамиканың бірінші заңы (бірінші бастамасы) – бұл іс жүзінде энергияның сақталу заңы. Ол мынаны нақтылайды:

U энергия деп аталатын термодинамикалық жүйенің аддитивті күй функциясы бар. Оқшауланған жүйенің энергиясы тұрақты.

а) қоршаған ортаға W жұмыс жасалса;

б) қоршаған ортамен Q алмасса жабық жүйеде энергия өзгеруі мүмкін.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.8.a)$$

$$\Delta U = Q + W \quad (1.8.б)$$

(1.8.a) теңдеудегі δ әрпі Q және W – ауысу функциясы және олардың шексіз аз өзгеруі толық дифференциал болмайды. СИ жүйесінде жұмыс, жылу және энергияның өлшем бірлігі – [Дж].

Кез-келген жүйелер мен процестерге бірінші заңды қолдануға болады, бірақ ашық жүйе жағдайында (1.8.a) теңдеуді сол күйінде қолдануға болмайды, себебі жүйеден сыртқы ортаға немесе керісінше жағдайда заттардың алмасуымен жүретін процестерде энергияның өзгеруін жылу мен жұмысқа бөлуге мүмкін емес. Бұның себебі, жүйеге кейбір заттың мөлшері енген кезде, жүйенің көлемі өзгеріп, ұлғаю жұмысы жасалады және бұл кезде затпен бірге онымен байланысты энтропия да енеді.

Ашық жүйелер үшін бірінші заңды кейде мына түрде жазады:

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.9)$$

мұндағы соңғы қосынды жүйе мен қоршаған ортаның арасындағы зат алмасу процесін сипаттайды. Бұл қосындыны шартты түрде қоршаған ортадан жүйеге затты тасымалдау жұмысына байланысты, «химиялық жұмыс» деп атайды. μ функциясы «химиялық потенциал» деп аталады.

Ішкі энергиядан өзгешелігі, жылу мен жұмыс күй функциясы болып есептелмейді. Жұмыс – энергияны берудің реттелген түрі, ал жылу – бөлшектердің

хаостық қозғалысымен байланысқан ретсіз түрі.

1.2.1 Жұмыс

Жұмыс W – жылу мен заттың тасымалдануымен байланыссыз, бір денеден екіншіге энергияның берілу түрі. *Жұмыстың әртүрлі түрлері* бар: механикалық, электрлік, магниттік, беттің өзгеруі және т.б. Кез-келген шексіз аз жұмысты жалпылама координатаны өзгертетін жалпылама күштің туындысы түрінде қарастыруға болады, мысалы

$$\delta W_{\text{MEK}} = -pdV \text{ механикалық жұмыс (ұлғаю жұмысы);}$$

$$\delta W_{\text{ЭЛ}} = \varphi dq \text{ зарядтың тасымалдану жұмысы;}$$

$$\delta W_{\text{ПОВ}} = \sigma d\Omega \text{ беттің ауданының өзгеру жұмысы,}$$

мұндағы φ – электрлік потенциал, q – заряд, σ – беттік керілу, Ω – беттің ауданы.

Механикалық жұмыстан басқа барлық жұмыстың қосындысы *пайдалы жұмыс* (механикалық емес) деп аталады:

$$\delta W_{\text{найд}} = \varphi dq + V HdM + \sum_i \mu_i dn_i + \dots \quad (1.10)$$

(1.10) теңдеуін ескеріп, бірінші заңның дифференциалдық өрнегін мына түрде жазуға болады:

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W_{\text{найд}} \quad (1.11)$$

Ұлғаю кезіндегі p_c сыртқы қысымға қарсы жасалған механикалық жұмыс мына формуламен есептеледі:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_c dV \quad (1.12)$$

Егер ұлғаю процесі қайтымды болса, сыртқы қысым жүйенің қысымынан $p_e = p_i - \delta p$ шексіз аз өлшемге өзгеше болады және (1.12) теңдеуге күй теңдеуімен анықталатын жүйенің ішкі қысымын қоюға болады.

Адиабаттық процесте қоршаған ортамен жылу алмасу болмайды, сондықтан жұмыс тек қана ішкі энергияның азаюы арқылы жасалады: $W = \Delta U$.

Идеал газдың қайтымды адиабаттық ұлғаюында қысым мен көлем мына өрнек арқылы байланысқан (адиабата теңдеуі):

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (1.13.a)$$

мұндағы $\gamma = C_p / C_v$, C_p және C_v – изобаралық және изохоралық жылу сыйымдылықтар.

(1.13.a) теңдеуі күй теңдеуі емес, процесс теңдеуі, ол тек *қайтымды адиабаттық процеске* қолданылады. Бұл теңдеуді басқа түрде де жазуға болады:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (1.13.б)$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const} \quad (1.13.в)$$

1.2.2 Жылу. Калориялық коэффициенттер

Жылу Q – зат алмасуымен жұмыс жасалуымен байланыссыз, ыстық денеден салқын денеге энергияның берілу түрі. Жылудың термодинамикалық айнымалылардан тәуелділігін (1.8) теңдеу көмегімен өрнектеуге болады, бұл кезде ішкі энергияны температура мен көлемнің функциясы ретінде қарастырады:

$$\delta Q = -\delta W + dU = pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_{dV} \quad (1.14)$$

Бұл теңдеуге енген жеке туындыларды жүйенің *калориялық коэффициенттері* деп атайды, олар мынаны сипаттайды:

- Тұрақты көлемдегі жүйенің жылу сыйымдылығы

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.15.a)$$

- Изотермиялық ұлғаюдың жабық жылуын

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (1.15.a)$$

Бұл жеке туындылардан басқа, жүйенің калориялық коэффициентіне мыналар жатады:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p \quad \text{изобаралық жылу сыйымдылық} \quad (1.15.б)$$

$$h = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_T \quad \text{изотермиялық сығылудың жабық жылуы} \quad (1.15.г)$$

$$x = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_p \quad \text{изобаралық ұлғаюдың жабық жылуы} \quad (1.15.с)$$

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_V \quad \text{изохоралық сығылудың жабық жылуы} \quad (1.15.д)$$

Изобаралық және изохоралық жылу сыйымдылықтан басқа, термодинамикада шын және орташа жылу сыйымдылықты қолданады. Шын жылу сыйымдылық:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.16)$$

Орташа жылусыйымдылық деп, денені 1 К қыздыруға жұмсалатын жылу мөлшері:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1.17)$$

Идеал газдың қатысуымен жүретін изотермиялық процестерде ішкі энергия өзгермейді, және ұлғаю жұмысы тек қана сіңірілген жылу арқылы жүреді.

Идеал газ үшін:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad (1.18)$$

онда

$$C_p = C_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_v + nR \quad (1.19)$$

Бір моль идеал газ үшін

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad (1.18)$$

1.3 Термохимия

Термохимия – химиялық реакциялардың жылу эффектілерін зерттейді. Көптеген жағдайларда бұл реакциялар тұрақты көлем мен тұрақты қысымда жүреді. Термодинамиканың бірінші заңынан, бұл жағдайларда жылу күй функциясы екендігі белгілі. Тұрақты көлемде жылу ішкі энергияның өзгерісіне тең болады:

$$\delta Q_v = dU, \quad Q_v = \Delta U, \quad (1.19)$$

ал тұрақты қысымда – энтальпияның өзгерісіне тең болады:

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H. \quad (1.20)$$

Химиялық реакцияларда бұл теңдіктерді қолдану – Гесс заңының маңызы болып табылады:

➤ *Тұрақты көлем немесе қысымда химиялық реакцияның жылуы (химиялық реакцияның жылу эффектісі) процесі жүргізу жолына тәуелсіз, жүйе жалғыз механикалық жұмыс жасаса, ол тек қана реакцияның реагенттері мен өнімдерінің күйлерімен анықталады.*

Бұл химиялық реакцияның жылу эффектісі күй функциясының өзгерісіне тең екендігін көрсетеді.

Термохимияда жылу сыртқы ортаға бөлінсе оң болады, яғни экзотермиялық реакцияда $\Delta_r H < 0$ немесе $\Delta_r U < 0$. Химиялық реакцияның жылу эффектісін ΔH (немесе реакцияның энтальпиясы деп атайды) немесе ΔU деп белгілейді.

Егер реакция көлемнің өзгеруі аз байқалатын ерітінді немесе қатты фазада жүрсе,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U \quad (1.21)$$

Егер тұрақты температурада реакцияға идеал газдар қатысса

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta \nu \cdot RT, \quad (1.22)$$

мұндағы $\Delta \nu$ – реакциядағы газдардың моль сандарының өзгерісі.

Жылу эффекті негізінен, температура мен қысымға тәуелді болады, сондықтан термохимиялық есептеулерде барлық жылу эффектілерін бірдей

жағдайға, яғни стандартты жағдайға келтіру қажет. Стандартты жағдайды «°» үстiнгi индекспен белгiлейдi.

Қазiргi кезде келесi стандартты күйлер қабылданған:

- жеке кристалл және сұйық заттардың берiлген температура мен 1 бар (10^5 Па) қысымдағы күйi;

- жеке газдардың 1 бар қысымдағы шексiз сиретiлген газдың қасиеттерiне ие гипотетикалық күйi.

Стандартты күйде, T температурадағы заттардың арасындағы реакцияның энтальпиясын *реакцияның стандартты энтальпиясы* деп атап, оны ΔH_T^0 белгiлейдi.

Стандартты түзiлу энтальпиясы, $\Delta_f H_T^0$ (f белгiсi ағылшынша түзiлудi бiлдiредi «formation») – стандартты жағдайда жай заттардан нақты химиялық қосылыстың 1 молiнiң түзiлу реакциясының изобаралық жылу эффектiсi. Стандартты жағдайда кез-келген температурада жай заттардың түзiлу энтальпиясы 0-ге тең.

Стандартты жану энтальпиясы, $\Delta_c H_T^0$ (c белгiсi ағылшынша жануды бiлдiредi «combustion») – $p(\text{O}_2) = 1$ бар жағдайында 1 моль заттың газтәрiздi оттегiмен тотығу реакциясының изобаралық жылу эффектiсi.

Гесс заңынан келесi салдарлар шығады, ол химиялық реакцияның энтальпиясын есептеуге мүмкiндiк бередi.

Салдар 1. Химиялық реакцияның стандартты энтальпиясы

$$\sum_i v_i A_i = \sum_j v_j B_j$$

реакция өнiмдерiнiң және реагенттердiң стандартты түзiлу энтальпияларының айырымына (стехиометриялық коэффициенттердi ескергенде) тең:

$$\Delta H_T^0 = \sum_j v_j \Delta_f H_T^0(B_j) - \sum_i v_i \Delta_f H_T^0(A_i) \quad (1.23)$$

Салдар 2. Химиялық реакцияның стандартты энтальпиясы

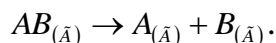
$$\sum_i v_i A_i = \sum_j v_j B_j$$

Реакцияға қатысытын реагенттердiң және өнiмдердiң стандартты жану энтальпияларының айырымына (стехиометриялық коэффициенттердi ескергенде) тең:

$$\Delta H^0 = \sum_i v_i \Delta_c H^0(A_i) - \sum_j v_j \Delta_c H^0(B_j) \quad (1.24)$$

Бұл салдарды органикалық заттардың жылу эффектiлерiн есептеу үшiн қолданады.

Сонымен бiрге, химиялық реакцияның энтальпиясын айырылатын және түзiлетiн химиялық байланыстардың энергияларының айырымы бойынша да есептеуге болады. $A-B$ байланыс энергиясы деп, осы байланысты үзуге қажет және түзiлген бөлшектердi шексiз ара-қашықтыққа айыруға қажет энергияны атайды:



Байланыс энергиясы әрқашан да оң болады.

Анықтамалықтарда көптеген термохимиялық мәліметтер 298 К температурада берілген. Жылу эффектілерді басқа температурада есептеу үшін Кирхгоф теңдеуі қолданылады:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (\text{дифференциалдық күйі}) \quad (1.25)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (\text{интегралдық күйі}) \quad (1.26)$$

мұндағы $\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_p(B_j) - \sum_i \nu_i C_p(A_i)$ – реакция өнімдері мен бастапқы реагенттердің изобаралық жылу сыйымдылықтарының айырымы.

Жылу сыйымдылық – тәжірибе жүзінде өлшенетін экстенсивті шама. Қазіргі уақытта барлық температуралық аралықта жылу сыйымдылықты өрнектейтін әмбебап формула жоқ. Сондықтан тәжірибелік мәліметтерді аппроксимациялау үшін әртүрлі интерполяциялық немесе экстраполяциялық функциялар қолданылады.

Төмен температураларда бір атомды идеал газдардың мольдік жылу сыйымдылығы $C_{v,m} = 3/2 R$, ал екі атомды газдар үшін $C_{v,m} = 5/2 R$. Сұйықтықтың жылу сыйымдылығы қатты дененің жылу сыйымдылығынан жоғары болады.

Интерполяциялық формулалар кез-келген температурада және көрсетілген температуралық аралықтың аясында жылу сыйымдылықтың мәнін есептеуге мүмкіндік береді. Осындай өрнектерге мынадай жиі қолданылатын теңдеулер жатады:

$$\Delta C_p = a + bT \quad (1.278.a)$$

$$\Delta C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (1.27.б)$$

$$\Delta C_p = a + bT + cT \ln T \quad (1.27.в)$$

Заттың жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәліметтері жоқ болса, бұл мәліметтерді бағалауға әртүрлі әдістерді қолданады:

- *Дюлонг-Пти ережесі*: қатты қосылыстардың жылу сыйымдылығы C_v шамамен атомдық жылу сыйымдылықтарының қосындысына тең; бұл кезде жай заттар үшін олар бірдей және $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \approx 3 R$ тең;
- *Нейман-Копп ережесі*: күрделі заттың жылу сыйымдылығы C_p оны құрайтын жай заттардың жылу сыйымдылықтарының қосындысына тең;
- органикалық қосылыстардың мольдік жылу сыйымдылығы оны құрайтын атомдық-топтық құрамдастарының жылу сыйымдылықтарының қосындысына тең. Кейбір атомдық-топтық құрамдастардың жылу сыйымдылықтарының мәндері 1 – кестеде келтірілген;
- аз температуралық аралықта көптеген органикалық қосылыстар үшін: $\Delta C_p = a + bT$, мұндағы $b/a = 0,0022$.

Кесте 1. Кейбір топтардың изобаралық жылу сыымдылық мәндері (298 К)

Атом немесе топ	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Атом немесе топ	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
-CH ₃	41,32	-O-	35,02
-CH ₂ -	26,45	-NH ₂	63,6
-CN	58,16	-COOH	79,9
-C ₆ H ₅	127,61	-COO ⁻	60,75
-CH=	22,69	-CO-	61,5

1.4 Термодинамикалық потенциалдар. Максвелл қатынасы

Ішкі энергия мен энтропия *сипаттамалық функцияларға* жатады. Егер функция және оның жеке туындыларының көмегімен нақты күйдегі жүйенің барлық термодинамикалық қасиеттері анықталса, ол функция сипаттамалық деп аталады. Анықтама бойынша сипаттамалық функцияларда жүйе туралы барлық термодинамикалық ақпараттар болады. Бірақ нақты есептер шығаруда олардың барлығы да қолайлы бола бермейді. Мысалы, энтропия табиғи айнымалыны қандай-да бір процесте бақылап, өлшеуге мүмкін болмайды. Сондықтан бір айнымалыдан тәжірибе жүзінде өлшенетін, бірақ сол функцияның сипаттамалылығын сақтайтын жағдайда екінші айнымалыға ауысу мәселесі туындайды. Ондай ауысуды *Лежандр түрлендіруі* көмегімен жүзеге асырады (мысал 5-1 қараңыз).

Осы түрлендіру көмегімен басқа сипаттамалық функцияларды енгізеді:

- *энтальпия* $H(S, p, n) = U + pV$,
- *Гельмгольц энергиясы* $F(T, V, n) = U - TS$,
- *Гиббс энергиясы* $G(T, p, n) = U + pV - TS = H - TS = F + pV$.

Жақшаның ішінде олардың табиғи айнымалылары көрсетілген. U, H, F, G функцияларын *термодинамикалық потенциалдар* деп те атайды. Барлық потенциалдардың өлшемі энергия.

Термодинамикалық потенциалдардың табиғи айнымалыларға тәуелділігі *термодинамиканың негізгі теңдеулерімен*, яғни *Гиббстің фундаменталды теңдеулерімен* өрнектеледі. Дифференциалдық түрде бұл теңдеулер келесі түрге ие болады:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{i \neq j}} dn_i = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.28.a)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_{i \neq j}} dn_i = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.28.б)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{i \neq j}} dn_i = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.28.в)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{i \neq j}} dn_i = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.28.г)$$

мұндағы

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} \quad (1.29)$$

химиялық потенциал нақты заттың мөлшері өзгергенде және табиғи айнымалылар мен басқа заттардың мөлшерлері тұрақты болғанда, сәйкес термодинамикалық потенциалдың өсімшесін сипаттайды.

Потенциалдардың кез-келгенін табиғи айнымалылардың функциясы деп біле отырып, термодинамиканың негізгі теңдеуінің көмегімен басқа да барлық термодинамикалық функциялар мен жүйенің параметрлерін табуға болады. Ол үшін *Максвелл қатынасын* қолданады. Мысалы, (1.28.а) ішкі энергияның өрнегін қарастырайық. dU – толық дифференциал болғандықтан, ішкі энергияның табиғи айнымалылар бойынша жеке туындысы мынаған тең:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (1.30)$$

Егер бірінші тепе-теңдікті көлем бойынша, ал екіншіні – энтропия бойынша дифференциалдаса, онда бір-біріне тең ішкі энергияның аралас екінші туындысы алынады:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (1.31.а)$$

(1.28) қалған теңдеулерін де дифференциалдасақ, үш қатынас алынады:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (1.31.б)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.31.в)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (1.31.г)$$

Термодинамикалық потенциалдың басқа да маңызды мағынасы, оның көмегімен термодинамикалық процестердің бағытын көрсетуге болатындығы. Мысалы, егер процесс тұрақты температура мен қысымда жүрсе, термодинамиканың екінші заңын өрнектейтін теңсіздігі $dG_{p,T} \leq 0$ теңсіздігіне эквивалентті, мұндағы теңдік белгісі қайтымды процестерге, ал теңсіздік белгісі – қайтымсыз процестерге қатысты. Сондықтан тұрақты температура мен қысымда жүретін қайтымсыз процестерде Гиббс энергиясы әрқашанда азаяды. Гиббс энергиясының минимумы жүйенің тепе-теңдік күйіне сәйкес келеді.

Сондай-ақ, қайтымсыз процестердегі кез-келген термодинамикалық потенциал табиғи айнымалы тұрақтысында азаяды және тепе-теңдікте минимумға жетеді:

Потенциал	Табиғи айнымалылар	Өздігінен жүру жағдайы	Тепе-теңдік жағдайы
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Практикалық термодинамикалық есептеулерде маңыздысы – соңғы екі потенциал – F Гельмгольц энергиясы және G Гиббс энергиясы, себебі олардың табиғи айнымалыларын химиялық өзгерулер кезінде өлшеуге және тұрақы ұстауға ыңғайлы. F және G функцияларының қосымша физика-химиялық мағыналары бар. Қандай-да бір процесте $T = \text{const}, V = \text{const}$ жағдайында Гельмгольц энергиясының өзгеруі, қайтымсыз процесте жүйе жасай алатын максимал жұмысқа тең:

$$F_1 - F_2 = -A_{\text{max}}. \quad (1.32)$$

Сонымен, F энергиясы ішкі энергияның ($U = F + TS$) жұмысқа айналатын бөлігіне тең.

Осыған ұқсас, қандай-да бір процесте $T = \text{const}, V = \text{const}$ жағдайында Гиббс энергиясының өзгеруі, осы процесте жүйе жасай алатын максимал пайдалы жұмысқа тең:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{пайд}} \quad (1.33)$$

1.4.1 Өртүрлі процестерде Гиббс энергиясының және Гельмгольц энергиясының өзгеруін есептеу

1. Температура өзгергенде Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгеруі

Жабық жүйелерде Гиббс және Гельмгольц энергияларының температураға тәуелділігін фундаментал теңдеу көмегімен:

$$dF = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp,$$

немесе Гиббс – Гельмгольц теңдеуінің көмегімен анықтауға болады:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (1.34)$$

F және G функциялары күй функциялары болып есептеледі:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S_V, \quad (1.35)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S_p. \quad (1.36)$$

Бұл теңдеулерді интегралдау үшін жүйенің жылу сыйымдылығымен анықталатын энтропияның температуралық тәуелділігін білу қажет.

2. Изотермиялық ұлғаю немесе сығылу жағдайындағы Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгеруі

Тұрақты температурада Гиббс және Гельмгольц энергияларының қысым мен көлемге тәуелділігін туындыларды интегралдау арқылы анықтауға болады:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad (1.37.a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (1.37.б)$$

Бұл тәуелділікті қарастыру үшін фазаның күй теңдеуін білу қажет. Идеал газ үшін:

$$F(V_2) - F(V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.38.a)$$

$$G(p_2) - G(p_1) = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (1.38.б)$$

Егер $p_1 = p^0 = 1$ бар болса, онда G^0 стандартты Гиббс энергиясын қолданады:

$$G(p) - G^0(p^0) = nRT \ln p. \quad (1.38.в)$$

3. Химиялық реакция кезінде Гиббс және Гельмгольц энергияларының өзгеруі

Химиялық реакцияларда F және G функцияларының өзгеруін есептеуді бірнеше әдістермен жүргізуге болады.

I. Анықтама бойынша $G = H - TS$. Егер реакция өнімдері мен бастапқы заттар бірдей температурада болса, $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$ химиялық реакцияның

Гиббс энергиясының өзгеруі

$$\Delta_r G_T = \sum_j \nu_j G_j(T) - \sum_i \nu_i G_i(T) = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T \quad (1.39.a)$$

Стандартты жағдайда

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j \nu_j G_j^0(T) - \sum_i \nu_i G_i^0(T) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (1.39.б)$$

II. Реакцияның жылу эффектiсiне ұқсас, Гиббс энергиясының өзгеруін реагенттер мен өнімдердің түзілуінің стандартты Гиббс энергиясын қолданып, есептеуге болады:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f G_j^0(T) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T) \quad (1.40)$$

Стандартты жағдайдан өзгеше жағдайда $\Delta_r G$ есептеу үшін (1.37.б) қатынасын қолданады.

Идеал газдардың арасындағы химиялық реакциялардың Гельмгольц энергиясының өзгеруі Гиббс энергиясымен байланысты:

$$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT \quad (1.41)$$

мұндағы $\Delta \nu$ – реакция барысында газтәрізді заттардың мольдерінің мөлшерінің өзгеруі. Аз қысымда, конденсацияланған фазадағы реакциялар үшін

$$\Delta_r G \cong \Delta_r F \quad (1.42)$$

МЫСАЛДАР

Мысал 1-3. 196 кПа қысымда 5 л-ден 10 л дейін изобаралық кеңею кезінде гелийдің (бір атомды идеал газ) ішкі энергиясының өзгеруін есептеңіз.

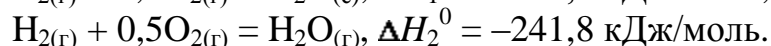
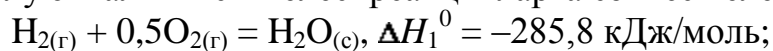
Шешуі. $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л. Бастапқы және соңғы температуралар: $T_1 = p_1 V_1 / nR$, $T_2 = p_2 V_2 / nR$. Идеал газдың ішкі энергиясының өзгеруі тек қана бастапқы және соңғы температураларымен анықталады ($C_v = 3/2 nR$ – идеал бір атомды газ):

$$\Delta U = C_v \cdot (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} nR \cdot (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{3}{2} \cdot (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

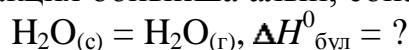
Жауабы: 1470 Дж.

Мысал 1-4. Сұйық және газтәрізді судың 298 К жағдайында стандартты түзілу энтальпиялары сәйкесінше $-285,8$ және $-241,8$ кДж/моль. Осы температурада судың булану энтальпиясын есептеңіз.

Шешуі. Түзілу энтальпиясы келесі реакцияларға сәйкес келеді:



Екінші реакцияны екі сатымен жүзеге асыруға болады: алдымен сутегін жағып сұйық суды 1-ші реакция бойынша алып, сонан соң суды буландыру:



Онда Гесс заңы бойынша,

$$\Delta H_1^0 + \Delta H^0_{\text{бул}} = \Delta H_2^0,$$

бұдан $\Delta H^0_{\text{бул}} = -241,8 - (-285,8) = 44,0$ кДж/моль.

Жауабы. 44,0 кДж/моль.

Мысал 1-5. $6\text{C}_{(\text{г})} + 6\text{H}_{(\text{г})} = \text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}$ реакциясының энтальпиясын есептеңіз:

а) түзілу энтальпиясы бойынша;

б) C_6H_6 молекуласындағы қос байланыстар бекіген деп шамалап, байланыс энергиялары бойынша.

Шешуі. а) Түзілу энтальпиясын (кДж/моль) Қосымшадан табамыз: $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}) = 82,93$, $\Delta H_f^0(\text{C}_{(\text{г})}) = 716,68$, $\Delta H_f^0(\text{H}_{(\text{г})}) = 217,97$.

Реакцияның энтальпиясы мынаған тең:

$$\Delta H^0 = 82,93 - 6 \cdot 716,68 - 6 \cdot 217,97 = -5525 \text{ кДж/моль}.$$

б) Бұл реакцияда химиялық байланыстар үзілмейді, керісінше түзіледі. Бекіген C_6H_6 молекуласында 6 байланыс бар: 3 байланыс С–С және 3 байланыс С=С. Байланыс энергиясы (кДж/моль) (Қосымша, Қ-1 кестесі):

$$E(\text{C–H}) = 412, E(\text{C–C}) = 348, E(\text{C=C}) = 612.$$

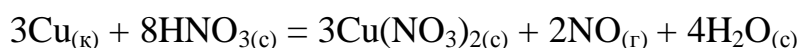
Реакцияның энтальпиясы мынаған тең:

$$\Delta H^0 = - (6 \cdot 412 + 3 \cdot 348 + 3 \cdot 612) = -5352 \text{ кДж/моль}.$$

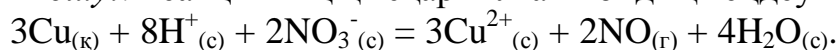
Дәл нәтиже -5525 кДж/моль мәнінен ауытқуын бензол молекуласында С–С және қос байланыс С=С болмайды, тек қана 6 ароматты байланыс С÷С болуымен түсіндіріледі.

Жауап. а) -5525 кДж/моль; б) -5352 кДж/моль.

Мысал 1-6. Анықтамалық мәліметтерді пайдаланып, реакцияның энтальпиясын 298 К есептеңіз:



Шешуі. Реакцияның қысқартылған иондық теңдеуі мынадай:



Гесс заңы бойынша, реакцияның энтальпиясы мынаған тең:

$$\Delta H_f^0 = 4\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(с)}) + 2\Delta H_f^0(\text{NO}_{(г)}) + 3\Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}_{(с)}) - 2\Delta H_f^0(\text{NO}_3^-_{(с)})$$

(мыс пен H^+ ионының түзілу энтальпиясы анықтама бойынша 0-ге тең).

Анықтамалық мәндерді қойып, энтальпияны есептейді:

$$\Delta H_f^0 = 4 \cdot (-285,8) + 2 \cdot 90,25 + 3 \cdot 64,77 - 2 \cdot (-205,0) = -358,4 \text{ кДж}$$

(3 моль мысқа есептегенде).

Жауап. $-358,4$ кДж.

Мысал 1-7. Егер 298 К температурада $\Delta H_f^0(\text{CH}_4) = -17,9$ ккал/моль, $\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -94,1$ ккал/моль, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -57,8$ ккал/моль түзілу энтальпияларының мәндері берілсе, 1000 К температурадағы метанның жану энтальпиясын есептеңіз. Газдардың 298-ден 1000 К температура аралығындағы жылу сыйымдылықтары (кал/(моль·К)) берілген:

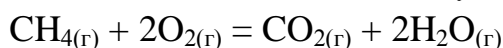
$$C_p(\text{CH}_4) = 3,422 + 0,0178 \cdot T,$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 6,095 + 0,0033 \cdot T,$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 7,188 + 0,0024 \cdot T$$

Шешуі.



298 К метанның жану реакциясының энтальпиясы:

$$\Delta H_{298}^0 = -94,1 + 2 \cdot (-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал/моль}$$

Жылу сыйымдылықтардың айырымын температураның функциясы ретінде табамыз:

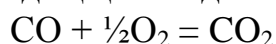
$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{CO}_2) + 2 \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - C_p(\text{CH}_4) - 2 \cdot C_p(\text{O}_2) = \\ &= 5,16 - 0,0094 \cdot T \quad (\text{ккал}/(\text{моль} \cdot \text{К})) \end{aligned}$$

1000 К реакцияның энтальпиясын Кирхгофф теңдеуі арқылы есептейміз:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1000}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} (5,16 - 0,0094 \cdot T) dT = \\ &= -191800 + 5,16 \cdot (1000 - 298) - 0,0094 \cdot (1000^2 - 298^2) / 2 = -192500 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

Жауап. $-192,5$ ккал/моль.

Мысал 1-8. Мына реакциясының Гибсс энергиясының өзгеруін 500 К температурада және 3 бар парциалдық қысымда есептеңіз:



Газды идеал деп есептеңіз. Қажет мәліметтерді анықтамадан алыңыз.

Шешуі. 298 К температурадағы және 1 бар стандартты қысымдағы термодинамикалық мәліметтерді кестеге толтырамыз:

Зат	Түзілу энтальпиясы, $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Энтропия S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Жылу сыйымдылық C_p , Дж/(моль·К)
CO	-110,5	197,6	29,14
O ₂	0	205,0	29,40
CO ₂	-393,5	213,7	34,57
Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	ΔC_p , Дж/(моль·К)
CO + ½O ₂ = CO ₂	-283,0	-86,4	-9,27

$\Delta C_p = \text{const}$ деп есептейміз. Реакция нәтижесінде термодинамикалық функциялардың өзгеруін өнімдер мен реагенттердің функцияларының айырымы ретінде есептеледі:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - \frac{1}{2}f(\text{O}_2)$$

Реакцияның 500 К температурадағы стандартты жылу эффектісін Кирхгофтың интеграл түрдегі (3.8) теңдеуі бойынша есептеуге болады:

$$\Delta_r H_{500}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -283000 + (-9,27) \cdot (500 - 298) = 284,9 \text{ кДж/моль}$$

Реакцияның 500 К температурадағы энтропияның стандартты өзгеруін (4.9) формула бойынша есептеуге болады:

$$\Delta S_{500}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -86,4 + (-9,27) \cdot \ln\left(\frac{500}{298}\right) = -89,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

500 К температурадағы Гиббс энергиясының стандартты өзгеруі:

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 - 500 \cdot \Delta S_{500}^0 = -284900 - 500 \cdot (-89,4) = -240,2 \text{ кДж/моль}$$

3 атм парциалдық қысымда Гиббс энергиясының өзгеруін есептеу үшін (5.5) формуланы интегралдап, газдардың идеал жағдайын ($\Delta V = \Delta nRT/P$, Δn - реакциядағы газдардың моль сандарының өзгеруі) қолдану қажет:

$$\begin{aligned} \Delta_r G(P_2) &= \Delta_r G(P_1) + \int_{P_1}^{P_2} \Delta_r V dP = \Delta_r G(P_1) + \Delta nRT \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \\ &= 240200 + (0,5) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln(3) = -242,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Бұл реакция осы нақты жағдайда өздігінен жүре алады.

Жауабы: $\Delta G = -242,5 \text{ кДж/моль.}$

ЕСЕПТЕР

1-1. Анықтамадағы мәліметтерді пайдаланып, $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ реакциясындағы а) 25⁰С-ғы; б) 300⁰С-ғы энтропияның стандартты өзгерісін есептеңіз.

1-2. 200 г суды 25⁰С-тан қалыпты қайнау температурасына дейін қыздырғандағы және сұйықтың толық булануының (қалыпты қысымда) энтальпия және энтропиясының, ішкі энергиясының өзгерісін есептеңіз. Судың мольдік жылу сыйымдылығы температураға тәуелді емес және ол мынаған тең: $C_p = 75,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Қалыпты қысымда судың булануының меншікті жылуы 2260 Дж·г⁻¹.

1-3. 200 г бензолды 25⁰С-тан қалыпты қайнау температурасына дейін (80,1⁰С) қыздырғандағы және сұйықтың толық булануының (қалыпты қысымда) энтальпия және энтропиясының ішкі энергиясының өзгерісін есептеңіз. Бензолдың мольдік жылу сыйымдылығы температураға тәуелді емес және ол мынаған тең: $C_p = 136,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Қалыпты қысымда бензолдың

булануының меншікті жылуы $395 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

1-4. Қалыпты сыртқы қысымда 1.00 бар 3.00 моль газ күйіндегі CO_2 изотермиялық ұлғаяды (қоршаған ортамен жылулық байланысындағы температурасы 15.0°C). Газдың бастапқы және соңғы көлемі сәйкесінше 10.0 л және 30.0 л. Энтропия өзгерісін есептеңіз:

а) CO_2 идеал газ болғандағы жүйенің;

б) қоршаған ортаның;

1-5. 25°C -ғы алтынның стандартты энтропиясы: $S_{298}^0 = 47.40 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. 484°C -қа дейін қыздырғанда алтынның энтропиясы 1.5 есе өседі. Алтынның стандартты энтропиясы оның 298K температурадағы энтропиясынан екі есе кем болу үшін алтынды қандай температураға дейін суыту керек? Жылу сыйымдылығын температураға тәуелді емес деп алуға болады.

1-6. 25°C -ғы алмаздың стандартты энтропиясы: $S_{298}^0 = 2.38 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. 484°C -қа дейін қыздырғанда алмаздың энтропиясы 2 есе өседі. Алмаздың стандартты энтропиясы оның 298K температурадағы энтропиясынан үш есе көп болу үшін алмазды қандай температураға дейін қыздыру керек? Жылу сыйымдылығын температураға тәуелді емес деп алуға болады.

1-7. Бір моль кейбір заттардың Гельмольц энергиясы келесі түрде жазылады: $F = a + T(b - c - b \ln T - d \ln V)$, мұндағы a, b, c, d – константалар.

Осы заттың қысымын, энтропиясын және жылу сыйымдылығын C_V табыңыз.

1-8. $0,7$ моль азоттың ($C_V=5/2R$) бір уақытта 2000K температурадан 200K температураға дейін суытқанда және $0,5\text{м}^3$ -тан $1,35\text{м}^3$ -қа дейін кеңейгендегі H, U, F, G, S өзгерістерін есептеңіз. Бастапқы күйде газдың энтропиясы $213,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ тең, оны идеал деп санауға болады.

1-9. 298K температурада 1 атм-дан 3 атм-ға дейін сығылу кезіндегі Гиббс энергиясының өзгерісін есептеңіз:

а) сұйық судың бір молінің;

б) су буының (идеал газ) бір молінің.

1-10. 95°C және 1 атм-да судың булануы нәтижесінде Гиббс энергиясының өзгерісі $546 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ тең. Егер сұйық судың энтропиясы $87,0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ тең болса, 100°C температурадағы су буының энтропиясын есептеңіз. Қандай қысымда судың булануы нәтижесінде Гиббс энергиясының өзгерісі 95°C -де 0 -ге тең болады?

2 ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК ЖӘНЕ ЕРІТІНДІЛЕР

2.1 Бейэлектролит ерітінділерінің термодинамикасы

Ерітінді – ауыспалы құрамды фаза. Ерітінділер газтәрізді, сұйық және қатты болып бөлінеді. Ерітіндінің құрамы мен ерітінді компоненттерінің химиялық потенциалдары – ерітіндінің негізгі сипаттамасы болып табылады.

Ерітіндінің құрамын мольдік үлеспен, массалық процентпен, литр ерітіндідегі (молярлық) немесе килограмм еріткіштегі (моляльдық) еріген заттың моль санымен өрнектеледі. Әртүрлі концентрацияларды өрнектейтін формулалар кестеде келтірілген:

Массалық үлес ω_i ($g_i - i$ затының массасы)	$\omega_i = \frac{g_i}{\sum g_i}$
Мольдік үлес x_i ($n_i - i$ затының мөлшері, мольмен)	$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
Моляльдық $m_i - 1000$ г еріткіштегі i компонентінің мөлшері, (мольмен)	$m_i = \frac{1000n_i}{g_i}$
Молярлық $c_i - 1$ л ерітіндідегі i компонентінің мөлшері, (мольмен)	$c_i = \frac{n_i}{V}$

Концентрацияны есептеу үшін келесі қатынастарды қолдануға болады (1 – еріткіш индексі, 2 – еріген заттың индексі):

$$\text{молярлық} \rightarrow \text{моляльдық: } m = \frac{1000c}{1000\rho - cM_2};$$

$$\text{моляльдық} \rightarrow \text{мольдік үлес: } x_i = \frac{m_i}{m_i + 1000/M_1},$$

мұндағы ρ – ерітіндінің тығыздығы, M_i – ерітіндінің i компонентінің молярлық массасы.

Тұрақты интенсивті айнымалылар кезіндегі ішкі энергия, энтальпия, Гиббс энергиясы және Гельмгольц энергиясы маңызды біртектілік қасиетіне ие болады: егер барлық компоненттердің мөлшері бірдей санды есеге артса, Z сәйкес термодинамикалық функция мәні де сонша есеге артады.

$$Z(kn_1, kn_2, \dots, kn_i) = k^\alpha Z(n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (2.1)$$

(2.1) теңдеуді қанағаттандыратын бірнеше айнымалылардың функциясын біртекті функция деп атайды. α параметрі *біртектілік көрсеткіші* деп аталады. G, F, H, U термодинамикалық функциялары зат мөлшерінің бірінші дәрежелі біртекті функциясы болып табылады.

Бірінші дәрежелі біртекті функциялар үшін Эйлер теоремасы орындалады:

$$Z = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{i=1}} n_i \quad (2.2)$$

Бұл теңдеуге сәйкес ішкі энергия, энтальпия, Гиббс және Гельмгольц энергиялары мына түрде жазылады:

$$U = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i=1}} n_i \quad (2.3.a)$$

$$H = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i=1}} n_i \quad (2.3.б)$$

$$F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i=1}} n_i \quad (2.3.в)$$

$$G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i=1}} n_i \quad (2.3.г)$$

Тұрақты қысым, температура және басқа компоненттердің мөлшерінде, термодинамикалық функцияның i -ші компонентінің мөлшері бойынша жеке туындысы *парциалды мольдік шамалар* деп аталады:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,n,j \neq i} \quad (2.4)$$

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i \quad (2.5)$$

мұндағы Z – кез-келген экстенсивті қасиет, \bar{Z}_i – оған сәйкес парциалдық мольдік шама.

Егер химиялық потенциалдың анықтамасын қолдансақ, $p, T = const$ жағдайында Гиббс энергиясын былай жазуға болады:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.6.a)$$

Жеке заттар үшін ($i = 1$)

$$G_m = \frac{G}{n} = \mu \quad (2.6.б)$$

U, H, F үшін (2.6) теңдігі орындалмайды, себебі олардың табиғи айнымалылары n_i басқа, интенсивті, сонымен бірге бір экстенсивті (S немесе V) айнымалысы болады, сондықтан, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}$, $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$ туындылары парциалдық шама болмайды. Бұл $V = const$ (немесе $S = const$) жағдайында жүйеде зат мөлшерін арттырғанда, интенсивті параметрлердің өзгеруіне алып келсе, ал қысым мен температураның тұрақты жағдайында зат мөлшерінің артуы интенсивті параметрлерді өзгертпейді.

Парциалдық шамалардың кейбір ерекшеліктерін қарастырайық:

- олар қасиетті сипаттамайды, тек қана оның өзгеру жылдамдығын сипаттайды, сондықтан мольдік шамадан ($Z_m = Z/n$) өзгешелігі, олардың кез-келген мәндерді қабылдауында (оң, теріс, нольдік және шексіз);

- парциалдық мольдік шамалар ерітінді құрамына тәуелді, сондықтан парциалдық шаманың сандық мәндерін анықтау кезінде құрамды көрсету қажет.

Гомогенді жүйенің кез-келген компоненттерінің парциалдық мольдік шамалары – температураға, қысымға және басқа компоненттердің концентрациясына тәуелді интенсивті шамалар. Сәйкес тәуелділіктер Максвелл теңдеулеріне ұқсас теңдеулермен өрнектеледі, мысалы:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_{i \neq j}} = -\bar{S}_i, \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, n_{i \neq j}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_{i \neq j}} = -\bar{V}_i. \quad (2.8)$$

Ерітіндінің әртүрлі компоненттерінің парциалдық шамалары бір-біріне тәуелді. Егер $Z(T, p, n)$ және $Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i$ бастапқы функциялардың толық дифференциалдарын салыстырсақ, олардың арасындағы байланыстарды орнатуға болады:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, n} dp + \sum_i \bar{Z}_i dn_i,$$

$$dZ = \sum_i n_i d\bar{Z}_i + \sum_i \bar{Z}_i dn_i \quad (2.9)$$

Екі соңғы теңдеулердің сол жақтарының теңдігінен:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, n} dp - \sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0. \quad (2.10)$$

(2.10) теңдеуі *Гиббс-Дюгем теңдеуі* деп аталады. Гиббс энергиясына ($Z = G$) қолданғанда, бұл формула кең таралған күйге келеді:

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (2.11.a)$$

$p, T = const$ жағдайында бұл теңдеу мына түрге ауысады:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (2.11.б)$$

Гиббс-Дюгем теңдеуі бір компоненттің парциалдық шамасының құрамға тәуелділігі арқылы басқа компоненттің парциалдық шамаларын, әрі қарай фазаның (интегралдық) жалпы қасиеттерін есептеуге мүмкіндік береді.

2.1.1 Идеал және шектік-сұйытылған ерітінділер

Ерітіндінің қасиеттерін салыстырудың ыңғайлы жүйесі *идеал ерітінділер* болып табылады. Идеал ерітіндіде, оның компоненттерінің барлық құрамдары мен температурасында Рауль заңы орындалады.

Ерітінді үстіндегі еріткіштің бу қысымы p_i , ерітіндідегі еріткіштің мольдік үлесіне x_i пропорционал:

$$p_i = p_i^s x_i \quad (2.12.a)$$

мұндағы p_i – ерітінді үстіндегі компоненттің қаныққан бу қысымы, p_i^s – таза компонент үстіндегі қаныққан бу қысымы («s» символы «saturated» – қаныққан дегенді білдіреді), x_i – ерітіндідегі i -ші компоненттің мольдік үлесі.

Бинарлы ерітінді үшін Рауль заңын келесі түрде жазуға болады:

$$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2, \quad (2.12.б)$$

яғни ерітінді үстіндегі еріткіштің бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың x_2 мольдік үлесіне тең болады.

Ерітінді үстіндегі будың жалпы қысымы p_1 және p_2 парциалдық қысымдардың қосындысына тең:

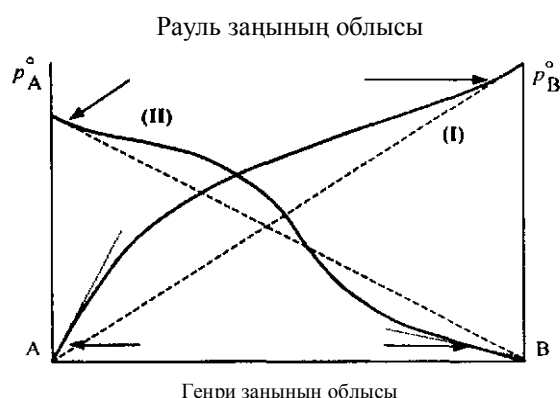
$$p = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + (p_1^s - p_2^s) x_1, \quad (2.13)$$

яғни бу қысымы ерітінді құрамына сызықты тәуелді.

Реал шектік сұйытылған ерітінділерде еріткіш үшін Рауль заңы, ал еріген зат үшін – Генри заңы орындалады:

$$p_2 = K_H x_2 \quad (2.14)$$

мұндағы K_H – Генри константасы.



Сурет 2.1. Рауль заңынан оң және теріс ауытқитын жүйедегі бу қысымының изотермасы

Идеал ерітінділерде Генри заңы Рауль заңымен сәйкес келеді ($K_f = p_2^s$). Реал ерітінділерде Рауль заңынан әртүрлі ауытқулар байқалуы мүмкін (сурет 2.1).

Ерітінді компоненттерінің химиялық потенциалдары үшін идеал жағдайға келесі өрнек сәйкес келеді:

- газ үшін:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln x_i \quad (2.15.a)$$

- конденсациялық ерітінді үшін:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i \quad (2.15.б)$$

мұндағы μ_i^0 – стандарттық күйдегі компоненттің химиялық потенциалы, p – жүйедегі жалпы қысым.

Идеал бинарлы ерітіндінің мольдік Гиббс энергиясын қосынды түрде былай жазуға болады:

$$\begin{aligned} G_m &= \frac{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}{n_1 + n_2} = x_1(\mu_1^0 + RT \ln x_1) + x_2(\mu_2^0 + RT \ln x_2) = \\ &= (1-x)\mu_1^0 + x\mu_2^0 + RT[(1-x)\ln(1-x) + x \ln x] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Осындай бинарлы идеал ерітінді түзілу кезінде мольдік термодинамикалық функциялардың өзгеруі:

$$\Delta_f G_m = RT[(1-x)\ln(1-x) + x \ln x] \quad (2.17.a)$$

$$\Delta_f S_m = -\left(\frac{\partial \Delta_f G_m}{\partial T}\right)_p = -R\{(1-x)\ln(1-x) + x \ln x\} \quad (2.17.б)$$

$$\Delta_f H_m = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_f G_m}{T}\right)\right)_p = 0 \quad (2.17.в)$$

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta_f G_m}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (2.17.г)$$

Ерітіндінің идеалдылық белгілері – компоненттердің парциалдық қысымның, парциалдық көлемнің, жылу сыйымдылықтың және энтальпияның бірдейлігі (аддитивтілігі) болып табылады. Идеал ерітінді түзілу кезіндегі жылу эффектісі нольге тең, көлемі өзгермейді, ал энтропиясы араласудың идеал энтропиясына тең болады.

Газ ерітінділері аз ғана қысымда (бірнеше атмосфераға дейін) идеал күйде бола алады. Жоғарыда көрсетілген (2.17) жағдайларды *идеал сұйық немесе қатты ерітінділердің* анықтамалары ретінде де қолдануға болады. Егер компонент химиялық табиғаты бойынша ұқсас және молекулалық өлшемге жақын болса, бұл жағдайлар орындалады, мысалы, тек қана изотоптық құрам

бойынша өзгешеленетін оптикалық активті изомерлер немесе компоненттер қоспасында, мысалы, H_2O және D_2O .

Идеал газ немесе идеал конденсациялық фаза – нақты объектінің шектік модельдері.

2.1.2 Нақты ерітінділер

Нақты ерітінділердің қасиеттерін өрнектеу үшін *активтік* ұғымы енгізіледі. Активтік a_i – осы заттардың сол фазадағы және стандартты күйдегі химиялық потенциалдарының айырымы арқылы анықталатын өлшемсіз шама.

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT} \quad (2.18)$$

Егер зат буы идеал газ түрінде болса, активтікті тәжірибеден өлшенетін шама арқылы анықтауға болады:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^s} \quad (2.19)$$

мұндағы p_i – ерітінді үстіндегі i -ші компоненттің қаныққан бу қысымы, p_i^s – ерітіндінің температурасындағыдай T және фазалық күйіндегідей, таза i -ші компоненттің қаныққан бу қысымы.

Активтік a_i компоненттің мольдік үлесі x_i мен оның активтік коэффициентінің γ_i көбейтіндісі түрінде өрнектеледі:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.20)$$

Егер активтікті әртүрлі концентрациялар арқылы өрнектесек, онда сәйкесінше активтік коэффициент γ мәні де өзгереді:

$$a = \gamma_x x = \gamma_c c = \gamma_m m \quad (2.21)$$

Активтік коэффициенті – тұрақты температурада, қысымда және концентрацияда идеал ерітіндіден нақты ерітіндіге i -ші компоненттің жылжуы үшін жұмсалатын жұмысты сипаттайтын өлшемсіз шама. Таңдалған салыстыру жүйесіне тәуелді, компоненттердің активтік коэффициентін, компонент буларының парциал қысымдарының Рауль заңынан немесе Генри заңынан ауытқу негізінде анықтайды. Симметриялық салыстыру жүйелерінде еріген заттың және еріткіштің активтік коэффициентін мына формула бойынша есептейді:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i p_i^s} \quad (2.22)$$

$x_i \rightarrow 1$ жағдайында $\gamma_i \rightarrow 1$, яғни $a_i \rightarrow x_i$.

Сонымен бірге, (2.22) теңдеуінің көмегімен ассиметриялық салыстыру жүйесінде еріткіштің γ мәнін анықтауға болады. Бұл жағдайда еріген заттың активтік коэффициентін Генри константасын қолданып, есептейді:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i K_{\Gamma,i}} \quad (2.23)$$

$x_i \rightarrow 0$ жағдайында $\gamma_i \rightarrow 1$, яғни $a_i \rightarrow x_i$.

Идеал ерітіндінің i -ші компонентінің химиялық потенциалы (2.15.б) өрнегімен өрнектеледі. Нақты ерітінді жағдайында

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_{i(u\theta)} + RT \ln \gamma_i \quad (2.24)$$

Жалпы жағдайда идеал емес, нақты бинарлы ерітіндінің мольдік Гиббс энергиясын мына қосынды түрінде көрсетуге болады:

$$\begin{aligned} G &= (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT((1-x)\ln a_1 + x\ln a_2) = \\ &= (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + G^{ex} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Тек қана еріген заттың мөлшеріне тәуелді сұйытылған ерітінділердің қасиеттерін *коллигативтік қасиеттер* деп атайды. Оларға ерітінді үстіндегі еріткіштің бу қысымының төмендеуі, ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы мен қату температурасының төмендеуі, сонымен бірге осмостық қысым жатады.

Таза еріткішпен салыстырғанда, ерітіндінің қату температурасының төмендеуі мен қайнау температурасының жоғарылауы мына формулалармен өрнектеледі:

$$\Delta T_{\text{бал}} = \frac{RT_{\text{бал}}^2 x_2}{\Delta H_{\text{бал}}} = \frac{RT_{\text{бал}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{бал}}} = K_K \cdot m_2 \quad (2.26.a)$$

$$\Delta T_{\text{қайн}} = \frac{RT_{\text{қайн}}^2 x_2}{\Delta H_{\text{булану}}} = \frac{RT_{\text{қайн}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{булану}}} = K_{\text{э}} \cdot m_2 \quad (2.26.б)$$

мұндағы m_2 – ерітіндінің моляльдығы, K_K мен $K_{\text{э}}$ – еріткіштің криоскопиялық және эбулиоскопиялық тұрақтылары, x_2 – еріген заттың мольдік үлесі, $\Delta H_{\text{бал}}$ және $\Delta H_{\text{булану}}$ – еріткіштің балку және булану энтальпиялары, $T_{\text{бал}}$ және $T_{\text{қайн}}$ – еріткіштің балку және қайнау температуралары, M_1 – еріткіштің молярлық массасы.

Сұйытылған ерітінділерде π осмостық қысымды мына формуламен есептеуге болады:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = \frac{RT}{V_1} x_2 \quad (2.27.a)$$

мұндағы a_1 – еріткіштің активтігі ($\approx x_1$), x_2 – еріген заттың мольдік үлесі, \bar{V}_1 – еріткіштің мольдік көлемі.

Сұйытылған ерітінділерде бұл өрнек Вант-Гофф теңдеуіне өзгереді:

$$\pi = cRT \quad (2.27.6)$$

мұндағы c – ерітіндінің молярлығы.

МЫСАЛДАР

Мысал 2-1. CCl_4 және C_6H_6 мольдік көлемдері сәйкесінше, 0,09719 және 0,08927 л·моль⁻¹ тең, ал эквимольарлы ерітіндіде олардың парциалдық мольдік көлемдері сәйкесінше, 0,10010 және 0,10640 л·моль⁻¹. Араластырған кезде эквимольарлы ерітіндінің мольдік көлемі мен көлемнің өзгеруін есептеңіз.

Шешуі. Ерітіндінің көлемі мынаған тең:

$$V = n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2 = 0,5 \cdot 0,10010 + 0,5 \cdot 0,10640 = 0,10325 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

Араласқанға дейін жалпы көлем

$$V_0 = 0,5 \cdot 0,09719 + 0,5 \cdot 0,08927 = 0,09323 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta V_{\text{арал.}} = V - V_0 = 0,10325 - 0,09323 = 0,01002 \text{ (л·моль}^{-1}\text{)}.$$

Мысал 2-2. Қалыпты жағдайда 100° С қайнап, бу түзетін бензол – толуол ерітіндісінің құрамын есептеңіз. Ерітіндіні идеал деп есептеңіз. 100° С таза бензол мен толуолдың бу қысымдары сәйкесінше, 1350 Торр және 556 Торр тең.

Шешуі. Ерітіндідегі бензолдың мольдік үлесін Рауль заңы бойынша есептейміз:

$$760 = 556 + (1350 - 556) \cdot X_1, \text{ бұдан } X_1 = 0.257.$$

Ерітіндідегі толуолдың мольдік үлесі: $X_2 = 1 - X_1 = 0.743$ тең.

Будағы бензолдың мольдік үлесі мынаған тең:

$$Y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{X_1 P_1^*}{P} = \frac{0.257 \cdot 1350}{760} = 0.456$$

Сәйкесінше, будағы толуолдың мольдік үлесі мынаған тең:

$$Y_2 = 1 - Y_1 = 0.544.$$

2.2 Гетерогендік тепе-теңдік. Гиббстің фазалар ережесі. Бір компонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік

Термодинамикалық жүйе түзетін заттар қатты, сұйық және газтәрізді әртүрлі агрегаттық күйде бола алады. Жүйе бөліктерінің арасында бөлу беті болмай, ал кез-келген нүктелердегі интенсивті қасиеттері бірдей болса, ол жүйе *гомогенді жүйе* деп аталады. Егер жүйе бөліктері бөлу бетімен шектеліп және онда кейбір қасиеттер секірмелі түрде өзгерсе, ондай жүйені *гетерогенді жүйе* деп атайды. Кез-келген гетерогенді жүйе бірнеше фазадан тұрады. *Фаза* деп – бөлу бетімен шектелген гетерогенді жүйенің гомогенді бөлігін атайды. Фаза бір

немесе бірнеше құрамдас заттардан түзілуі мүмкін. Фазаның сандық және сапалық құрамын өрнектейтін кез-келген құрылымдық бірлікті *құрамдас* деп атауға болады. Компоненттер – барлық басқа құрамдастарды алуға жеткілікті заттардың минимал жиынтығы.

Фазалық немесе химиялық талдау нәтижесінің негізінде фаза мен құрамдас заттарды таңдайды. Күрделі жүйелерде компоненттер мен тәуелсіз реакцияларды анықтау үшін, құрамдас заттардың өзара өзгеру кинетикасы жөнінде қосымша мәліметтерді білу қажет. Егер қандай-да бір құрамдас заттар кинетикалық себептермен химиялық реакцияға түспесе, немесе қозғалыссыз (яғни, бір фазадан басқасына ығыса алмаса) болса, онда ол заттарды әрқашан компоненттер деп атайды. Егер кинетикалық шектеулер болмаса, компоненттерді сызықтық алгебра әдістерін қолданып, анықтауға болады. Гомогенді жүйелер жағдайында компонент саны *формулалық матрицаның* рангына, ал тәуелсіз реакциялардың саны – құрамдас заттар мен компоненттің сандарының айырымына тең болады.

Гетерогенді жүйелерде компоненттер саны мен фазалар бір-бірімен *Гиббстің фазалар ережесімен* байланысқан.

2.2.1 Гиббстің фазалар ережесі

Әрқайсысы Φ фаза болатын, K компоненттен тұратын жабық жүйені қарастырайық. *Жүйенің еркіндік дәрежесінің санын* жүйенің фазалық күйін өзгертпей, түрлендіруге болатын айнымалы сан ретінде анықтайық. Ол жүйенің күйін өрнектейтін айнымалылардың жалпы мөлшері мен осы айнымалыларды байланыстыратын теңдеулер санының арасындағы айырымға тең.

Егер жүйенің қоршаған ортамен күштік (термиялық, механикалық және т.б.) жанасуын сипаттайтын компоненттер мен параметрлер мөлшері берілсе, жүйенің күйі анықталады. Осындай жанасу саны (оны m арқылы өрнектейміз) теңдеудің оң бөлігіндегі $P_j dx_j$ қосындысының санына тең.

$$dU = \sum_j P_j dx_j + \sum_u \mu_u dn_u$$

Әр фазада $(K-1)$ компонент концентрациясы тәуелсіз (себебі әр фазада компоненттердің мольдік үлесінің қосындысы бірге тең) болады. Егер фаза саны Φ тең болса, жүйенің күйін толық өрнектеуге қажет айнымалылардың жалпы саны $\{m + \Phi(K-1)\}$ құрайды. Бұл кезде осы айнымалылардың арасында $K(\Phi-1)$ теңдеудің бар екенін ескеру қажет. Барлығы $K(\Phi-1)$ теңдеу.

Егер айнымалылар арасында байланыстың басқа жағдайлары (оларды n деп белгілейік) болса, онда оны жүйенің еркіндік дәрежесінің санын анықтағанда ескеру қажет. Мысалы, егер жүйеде химиялық реакция жүрсе, n тәуелсіз реакция теңдеулерінің санына тең болады.

Жалпы жағдайда тәуелсіз айнымалылардың саны:

$$C = m + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) - n = m - n + K - \Phi \quad (2.28)$$

Бұл өрнекті Гиббстің фазалар ережесі деп атайды. Егер $m = 2$ (термиялық және механикалық тепе-теңдік) тең және байланыстың қосымша жағдайлары болмаса ($n = 0$), фазалар ережесінің кең таралған формуласын аламыз:

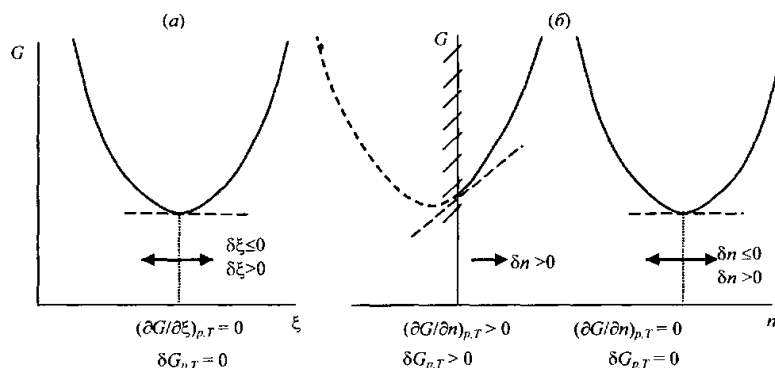
$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.29)$$

Жүйеде қозғалмайтын компоненттердің болуы, еркіндік дәрежесінің санына ешқандай әсерін тигізбейді, себебі ондай компоненттер фазалар арасында химиялық жанасуға қатыспайды.

2.2.2 Гетерогенді және гомогенді жүйелердегі тепе-теңдікті есептеу

Тұрақты температура мен қысымда жабық жүйелердегі тепе-теңдіктің жалпы жағдайы болып, ішкі айнымалылар бойынша жүйенің Гиббс энергиясының минимумы есептеледі. Гомогенді (химиялық) тепе-теңдікті есептегенде, ішкі айнымалысы ретінде құрамдас заттардың мөлшерін, ал гетерогендіде – фазалар мөлшері мен олардың әрқайсысының құрамдарының мөлшерін алады. Жүйе жабық болғандықтан, құрамдас заттардың мөлшері тәуелсіз өзгере алмайды, олар материалдық баланс теңдеуімен байланысты (2.1 кестені қараңыз). Сондықтан G функциясының шартты экстремумын табу қажет.

Химиялық тепе-теңдікті қарастырғанда, құрамдас заттардың концентрациясына бір ғана табиғи жағдай әсер етеді, олар оң болуы қажет. Тепе-теңдіктегі қоспада аз ғана мөлшерде болса да, әрқашан барлық мүмкін болатын құрамдастар болады. Динамикалық тепе-теңдік жағдайында әрбір құрамдас заттардың мөлшері кез-келген жаққа қарай өзгеруі мүмкін, яғни құрамдас заттардың екі жақты вариациясы болу мүмкін (2.1.a суретті қараңыз). Бұл жағдайда тепе-теңдік жағдайы $\delta G_{p,T,n} = 0$ деп жазылады.



Сурет 2.1. Химиялық (а) және фазалық (б) тепе-теңдікті есептеу кезіндегі Гиббс энергиясының екіжақты (а) және шекаралық (б) экстремумдар

Гетерогенді жүйеде тепе-теңдік жағдайында кейбір мүмкін фазалар болмауы мүмкін. Сәйкесінше, гетерогенді тепе-теңдікті есептеу кезінде екі

жағдайды да қарастырады.

1. Егер қандай-да бір фаза тепе-теңдік қоспада болса, оның мөлшерінің екі жақты вариациясы болуы мүмкін, оның тепе-теңдік жағдайын химиялық тепе-теңдікке ұқсас жазады, яғни $\delta G_{p,T,n} = 0$; тепе-теңдіктің сәйкес жеке жағдайы:

$$\mu'_i = \mu''_i.$$

2. Егер қоспада фаза болмаса, онда оның мөлшері артуы мүмкін, яғни сәйкес ішкі айналымының $\delta n_i > 0$ біржақты вариациясы жүзеге асады. Бұл кезде шекаралық экстремум орын алады (2.1.а суретті қараңыз). Онда тепе-теңдік жағдайы мына теңсіздік түрінде жазылады $\delta G_{p,T,n} > 0$ және

$$\mu'_i > \mu''_i$$

Ішкі айналымылардың мәндерін шектеу, гомогенді және гетерогенді жүйелердегі тепе-теңдік жағдайларын әртүрлі тұжырымдауға мүмкіндік береді, олар 2.1. кестеде келтірілген. Мұндай өзгешеліктерді фазалық және химиялық тепе-теңдікті есептеуді шешуде ескеру қажет.

Тепе-теңдік жағдайын талдау және сызбанұсқалық түрде қарастыруға болады. Жүйенің күйінің сыртқы жағдайларға тәуелділігін өрнектейтін диаграмманы күй диаграммасы немесе жүйенің фазалық диаграммасы деп атайды. Күй диаграммасын тәжірибе жүзінде анықтауда әртүрлі талдау әдістері қолданылады – дифференциалды термиялық талдау, дифференциалды сканерлеуші калориметрия, термогравиметрия, рентгенфазалық талдау және т.б. Фазалық диаграммаларды тепе-теңдіктің жалпы немесе жеке жағдайларын қолданып есептеуге болады.

Кесте 2.1. Гомогенді және гетерогенді жүйелердегі тепе-теңдікті есептеу ($p, T, n = const$ жағдайында, i – компоненттер нумерациясы, j – құрамдастар нумерациясы, k – фаза нумерациясы)

Химиялық (гомогенді) тепе-теңдік	Фазалық (гетерогенді) тепе-теңдік
<i>Бастапқы мәліметтер</i>	
$p, T, n,$ барлық мүмкін болатын құрамдас заттардың жиынтығы, $G_j(p, T, x_j)$	$p, T, n,$ мүмкін фазалар жиынтығы, $G^{(k)}(p, T, n_i^{(k)})$
<i>Анықталатын параметрлер</i>	
заттардың гомогенді қоспасының x_j тепе-теңдік қоспасы	$n^{(k)}$ жүйенің фазалық құрамы, әрбір фазаның химиялық құрамы
<i>Тепе-теңдіктің жалпы жағдайы – $p, T, n = const$ жағдайында $\min G$</i>	
$\delta G_{p,T,n} = 0, G = \sum_j N_j G_{m,j}(p, T, x_j)$	$\delta G_{p,T,n} \geq 0$

Кестеде келесі белгілеулер қолданылған: N_j – j -ші құрамдастың мөлшері, x_j – j -ші құрамдастың мольдік үлесі.

2.2.3 Біркомпонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік

Біркомпонентті жүйелерде фазалық тепе-теңдікті есептеуді екі кристалл (s_1, s_2), сұйықтық (l) және газ (g), яғни 4 фаза түзетін жүйенің негізінде қарастырамыз. Бұл есепті шығарудың бірнеше жолдары бар.

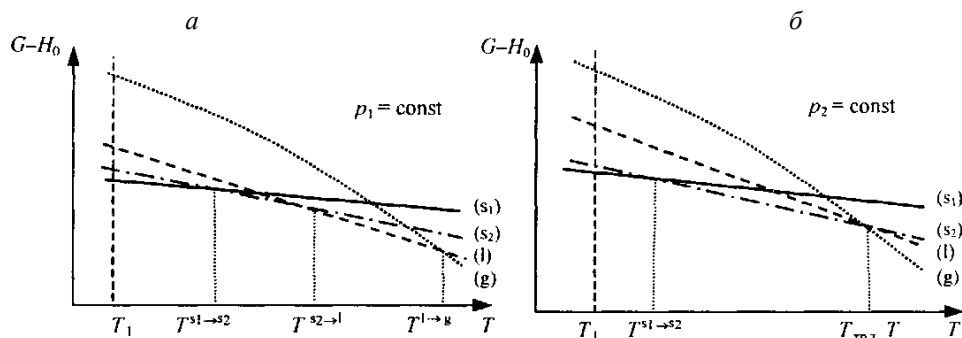
1. Фазалық тепе-теңдікті тепе-теңдіктің жалпы жағдайынан есептеу ($\min G$)

Ішкі тепе-теңдік фазадан тұратын гетерогенді жүйенің Гиббс энергиясы, G функциясының экстенсивті болуынан төмендегі формула бойынша жазылады:

$$G = G^{s_1} + G^{s_2} + G^l + G^g = n^{s_1}G_m^{s_1} + n^{s_2}G_m^{s_2} + n^lG_m^l + n^gG_m^g \quad (2.30)$$

материалдық баланс жағдайы: $n = n^{s_1} + n^{s_2} + n^l + n^g$. Бұл өрнекті жазғанда, жүйеде болатын барлық фазаларды қолданады. Осы жағдайда қай фазаның нақты болатындығын, ал қай фазаның болмайтындығын тепе-теңдік есептеулері көрсетеді. Фазалар ережесін қолданған кезде кейбір фазалардың мөлшері нольге тең болады, яғни осы айнымалылар бойынша G функциясы шекаралық экстремумға ие болады. 2.2-суретте Гиббс энергиясының минимумын сызбанұсқалық әдіспен табу көрсетілген.

Жүйе p_1 қысым және T_1 температурада болсын делік. 2.2.а суретте көрсетілгендей, жүйенің Гиббс энергиясының минимал мәніне s_2, l және g фазаларының нольдік мөлшері сәйкес келеді, яғни осы температурада материалдық баланс теңдеуімен анықталатын мөлшер s_1 жалғыз фаза тұрақты болады. $T^{s_1 \rightarrow s_2}$ температураға жеткенде (қысым өзгермейді), G функциясының минимумы s_1, s_2, l және g нольдік мөлшерде жетеді. Бұл кезде $n = n^{s_1} + n^{s_2}$ жағдайы орындалғанда, s_1, s_2 фазаларының мөлшері еркін болады. Сонымен, $T^{s_1 \rightarrow s_2}$ температурада тепе-теңдікте s_1, s_2 екі қатты фазалары қатар бола алады. $T^{s_2 \rightarrow l}$ температурасында тепе-теңдікке p_1 қысымда s_2 -қатты l -сұйық фазалары сәйкес келеді.

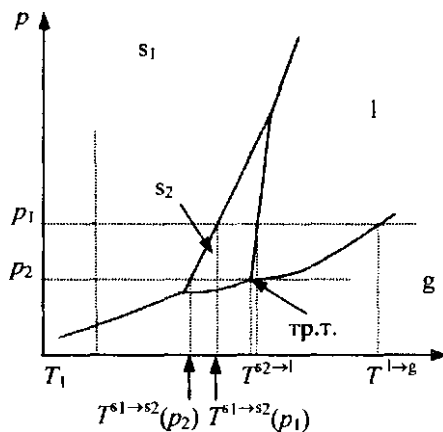


Сурет 2.2. Бір компонентті жүйеде әртүрлі фазалардың Гиббс энергиясының температуралық тәуелділігі

2.2.б суретте басқа қысымда (p_2) барлық 4 фаза үшін Гиббс энергиясының температураға тәуелділігінің сызбанұсқасы көрсетілген. Суреттен көргеніміздей, қысым p_1 -ден p_2 -ге өзгерген кезде температура да өзгереді, ол температурада екі қатты фаза тепе-теңдікте қатар болады. p_2 қысым мен $T_{mp.m}$

температурасында үш фазаның Гиббс энергиясының температуралық тәуелділігін өрнектейтін сызықтар қиылысады; бұл бір уақытта s_2 , l және g үш фазасы тепе-теңдікте қатар болатындығын көрсетеді. Фазалық диаграммада бұл үштік нүкте болып бейнеленеді.

Басқа қысым мен температураға да осылай қайталап, бір компонентті жүйенің фазалық диаграммасын тұрғызуға болады (2.3 сурет).



Сурет 2.3. Бір компонентті жүйеде әртүрлі фазалардың Гиббс энергиясының температуралық тәуелділігі

Фазалық тепе-теңдікті есептеу үшін p және T айнымалыларының барлық фазалар облысында Гиббс энергиясының тәуелділігін білу қажет.

Тепе-теңдікті есептеудің бұл әдісінің артықшылығы болып, біруақытта тепе-теңдік жағдайын да, фазалардың тұрақтылық жағдайын да анықтауға мүмкіндік беруінде.

2. Фазалық тепе-теңдікті тепе-теңдіктің жеке жағдайынан есептеу

Бір компонентті жүйелерде құрамның тұрақтылығына байланысты, компоненттің химиялық потенциалы Гиббстің мольдік энергиясына сәйкес келеді:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad (2.31)$$

2-а. Тепе-теңдік жағдайын интегралдық түрде қолдану

Фазалық диаграмманы есептеу кезінде, бір уақытта болатын тепе-теңдіктегі ' және '' фазалардағы компоненттердің Гиббстің мольдік энергиясының теңдігімен есептеуге болады:

$$G_m' (p, T) = G_m'' (p, T) \quad (2.32.a)$$

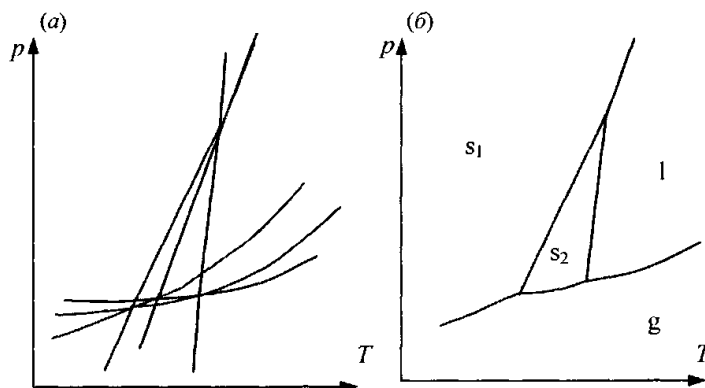
$$H_m' - T \cdot S_m' = H_m'' - T \cdot S_m'' \quad (2.32.б)$$

$$T = \frac{H_m' - H_m''}{S_m' - S_m''} = \frac{\Delta H_m^{'' \rightarrow'} (p, T)}{\Delta S_m^{'' \rightarrow'} (p, T)} \quad (2.33)$$

Қарастырылып отырған жүйеде төрт фаза болатындықтан, фазалық диаграмманы есептеу үшін алты теңдеуді шешу қажет:

$$\begin{aligned} G_m^{S1}(p,T) &= G_m^{S2}(p,T), & G_m^{S2}(p,T) &= G_m^l(p,T), \\ G_m^{S1}(p,T) &= G_m^l(p,T), & G_m^{S1}(p,T) &= G_m^g(p,T), \\ G_m^{S1}(p,T) &= G_m^g(p,T), & G_m^l(p,T) &= G_m^g(p,T), \end{aligned} \quad (2.34)$$

Осы есептеулерді бейнелейтін сызықтар 2.4-суретте келтірілген.



Сурет 2.4. Бір компонентті жүйелердің фазалық диаграммасы:

(а) – тепе-теңдікті есептеу нәтижелері (2.34), (б) – тұрақты тепе-теңдік

2-б. Тепе-теңдік жағдайын дифференциалдық түрде қолдану

Фазалық тепе-теңдіктегі қисықтың әрбір нүктесінде мына жағдай орындалады:

$$dG'_m = dG''_m \quad (2.35.a)$$

немесе

$$-S'_m dT + V'_m dp = -S''_m dT + V''_m dp \quad (2.35.б)$$

Соңғы теңдіктен *Клапейрон теңдеуін* аламыз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m'' - S_m'}{V_m'' - V_m'} = \frac{\Delta\phi.n.H_m}{T\Delta\phi.nV_m} \quad (2.36)$$

МЫСАЛДАР

Мысал 2-3. Мұздың балқу температурасын 1°C өзгертуге қажет қысымның өзгерісін есептеңіз. 0°C температурада мұздың балқу энтальпиясы $333.5 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, ал сұйық су мен мұздың меншікті көлемдері сәйкесінше, $V_c = 1.0002 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ және $V_k = 1.0908 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Шешуі. Мұздың балқуы кезіндегі көлемнің өзгеруі мынаған тең:

$$V_c - V_k = 1.0002 - 1.0908 = -0.0906 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} = -9.06 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{м}}H}{T\Delta V_{\text{м}}} = \frac{333.5}{273.15 \cdot (-9.06 \times 10^{-8})} = -1.348 \times 10^7 \text{ (Па} \cdot \text{K}^{-1}) = -133 \text{ атм} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Сонымен, 133 атм қысымды арттырғанда, мұздың балқу температурасы 1 градусқа төмендейді. «Минус» таңбасы қысым артқан кезде, балқу температурасының төмендеуі көрсетеді.

Жауабы. $\Delta P = 133 \text{ атм.}$

Мысал 2-4. 25° С кезіндегі сұйық бромның бу қысымын есептеңіз. Газ тәрізді бромның $\Delta_f G^\circ$ 3.110 кДж·моль⁻¹ тең.

Шешуі. Бромның $\Delta_{\text{бул.}} G^\circ$ $\Delta_f G^\circ [\text{Br}_2(\text{г})] = 3110 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ тең.

$$\Delta_{\text{бул.}} G^\circ = -RT \ln \frac{P}{P^\circ}, \text{ бұдан } p = 0.2852 \text{ атм тең.}$$

Жауабы. $p = 0.2852 \text{ атм.}$

Мысал 2-5. 25° С кезінде графит пен алмаз тепе-теңдікте болатын қысымды есептеңіз. Алмаздың $\Delta_f G^\circ$ 2.900 кДж·моль⁻¹ тең. Графит пен алмаздың тығыздықтарын сәйкесінше 2.25 және 3.51 г·см⁻³ тең және қысымға тәуелсіз деп есептеңіз.

Шешуі. Графиттен алмазға өткенде көлем өзгерісі

$$\Delta V = 12 \cdot \left(\frac{1}{3.51} - \frac{1}{2.25} \right) \times 10^{-6} = -1.91 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

p_1 бастапқы қысымда Гиббстің мольдік энергиясының айырымы $\Delta G_1 = 2900 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, ал p_2 соңғы қысымда айырым $\Delta G_2 = 0$.

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial P} \right)_T = \Delta \bar{V} \quad \text{болғандықтан,} \quad \int_1^2 d\Delta \bar{G} = \int_1^2 \Delta \bar{V} dP = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(p_2 - p_1) \text{ тең}$$

болады.

$$\text{Бұдан } p_2 = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{\Delta V} + p_1 = \frac{0 - 2900}{-1.91 \times 10^{-6}} + 101325 = 1.52 \times 10^9 \text{ Па} = 1.5 \times 10^4 \text{ атм.}$$

Жауабы. $p = 1.5 \times 10^4 \text{ атм.}$

2.3 Екі компонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік

Алдыңғы тарауда тұжырымдалған тепе-теңдіктің жалпы және жеке жағдайлары кез-келген компонентті жүйелерге орындалады. Сондықтан, біркөмпонентті жүйелердің фазалық тепе-теңдігінің есептеуде қолданған әдістерді көп көмпонентті жүйелерге де қолдануға болады.

1. Тепе-теңдіктің жалпы жайдайынан (тік G) бинарлық жүйелердегі фазалық тепе-теңдікті есептеу.

Жүйенің Гиббс энергиясының минимумын іздеу – термодинамикалық мәліметтердің қазіргі заманғы электрондық базасында фазалық тепе-теңдікті есептеудің алгоритмінің негізіне жасалған. Осы есептеу алгоритмі Гиббс – Розебом диаграммасының көмегімен көрсетуге болады.

Қатты күйінде компоненттер шектеулі еритін және қосылыс түзбейтін бинарлы жүйелерді қарастырайық. Бірінші компонент үшін S_1 құрылым тұрақты, ал екінші компонент үшін - S_2 болсын. Олар түзетін S_1 және S_2 қатты ериді, L – сұйықтық, ал n фаза мөлшері деп белгілейік. Осыған дейін, тепе-теңдікті есептеу үшін, айнымалылар өзгерудің барлық облыстарында әр фазаның қасиеттерін білу қажет, сондықтан 2.5 суретте әртүрлі температурада, қарастырылатын үш фазаның барлығының Гиббс энергиясының концентрациялық тәуелділігі белгіленген. Ордината өсінде құрамға тәуелді G функциясының абсолюттік мольдік мәндері көрсетілген.

T_1 температурада (сурет 2.5.а) сұйық фазаның Гиббс энергиясының қисығы басқа қисықтардан төмен орналассын делік. Бұл кез-келген құрамда (X) жүйенің Гиббстің жалпы энергиясының минимал мәніне S_1 және S_2 қатты ерітінділердің нольдік мөлшерінде жететіндігін көрсетеді, яғни T_1 температурасында құрамның барлық облысында сұйық фаза тұрақты болады.

$$G(x) = n^{S_1} G_m^{S_1} + n^{S_2} G_m^{S_2} + n_l G_m^l \quad (2.37)$$

$G_{i,m}(T)$ нүктесінде температура төмендегенде таза компоненттің мольдік қасиеттеріне сәйкес жоғары ығысады (температура төмендеген кезде Гиббс энергиясы оң болады (2.5 сурет қараңыз)) i -ші фигуративтік нүктенің қозғалу жылдамдығы

$$\left(\frac{\partial G_{i,m}^0}{\partial T} \right)_p = -S_{i,m}^0 \quad (2.38)$$

Әртүрлі құрылымды таза компоненттердің энтропиясы әртүрлі болғандықтан, ордината осімен қозғалу жылдамдығы да өзгеше болады. $T_{\text{бал.1}}$ және $T_{\text{бал.2}}$ балку температурасында қатты және сұйық компоненттердің Гиббстің мольдік энергиясы бірдей болып, нүктелер сәйкестенеді.

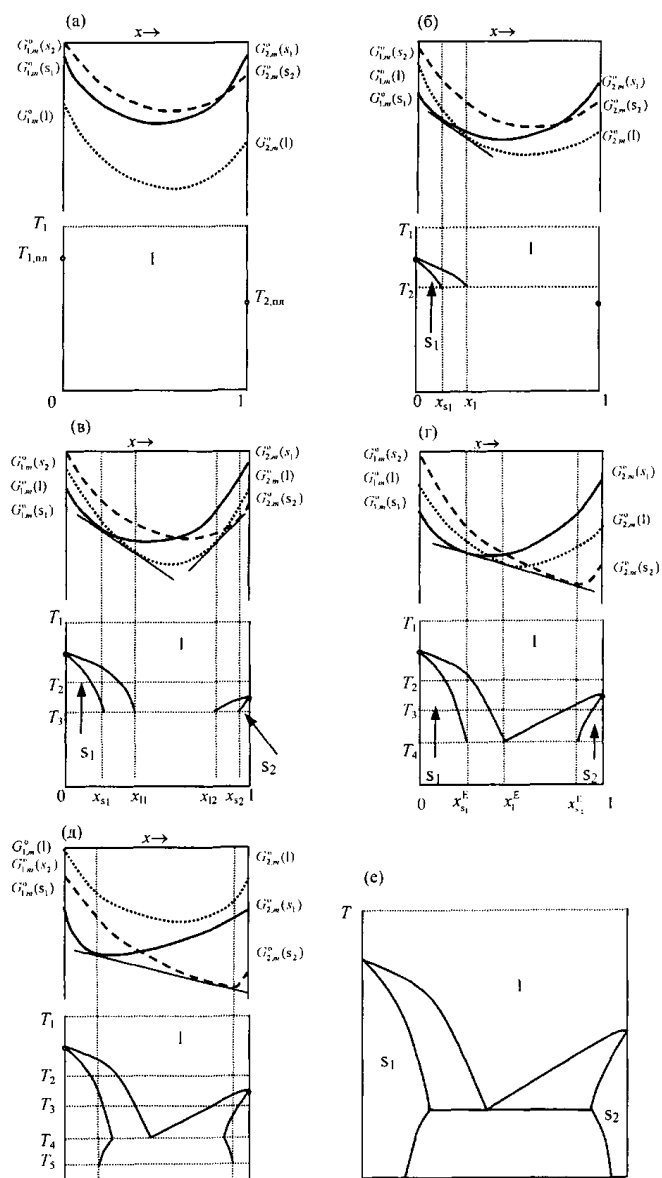
2.5.б суретте T_2 кезіндегі $G_1(X)$ концентрациялық тәуелділігі көрсетілген, мұндағы $T_{\text{бал.2}} < T < T_{\text{бал.1}}$. суретте көрсетілгендей Гиббс энергиясының минимумы S_2 қатты ерітіндісі мен l сұйықтықтың нольдік мөлшеріне, ал тепе-теңдік қоспада қатты ерітіндінің болмауына сәйкес келеді. Олардың тепе-теңдік мөлшері – рычаг ережесі (сурет 2.6) арқылы анықталады:

Гетерогенді қоспада және бір уақытта тепе- теңдікте фазалар бөлу мөлшері, aa' және aa'' кесінділерінің ұзындығына кері пропорционал.

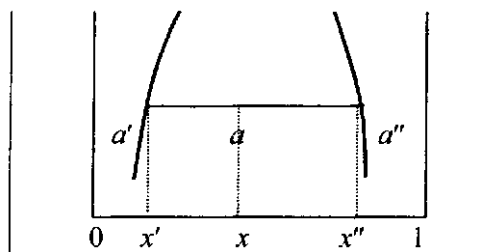
Бұл ереже бинарлы жүйедегі материалдық баланстың теңдеуінің тікелей салдары болып табылады.

$$n_1 = n^{S_1} \cdot x_1^{S_1} + n^{S_2} \cdot x_1^{S_2} + n^l \cdot x_1^l \quad (2.39.a)$$

$$n_2 = n^{S_1} \cdot x_2^{S_1} + n^{S_2} \cdot x_2^{S_2} + n^l \cdot x_2^l \quad (2.39.б)$$



Сурет 2.5. Гиббс – Розебом диаграммасы



Сурет 2.6. Рычаг ережесінің көрінісі

II. Төпе-теңдіктің әсеке жаздайларынан фазалық төпе-теңдікті есептеу

Фазалық төпе-теңдікті бір уақытта болатын фазалардың компоненттерінің химиялық потенциалдарының теңдік жағдайын қолданып, есептеуге болады. Ол үшін әр фазаның компоненттерінің химиялық потенциалының температуралық-концентрациялық тәуелділігін енгізу қажет. Мысалы, бинарлы жүйелер үшін сұйықтықтың қатты ерітіндімен төпе-теңдік жағдайын теңдеу жүйесі түрінде көрсетуге болады.

$$\begin{cases} \mu_{A,s1}(x^{s1}, T) = \mu_{A,l}(x^l, T) \\ \mu_{B,s1}(x^{s1}, T) = \mu_{B,l}(x^l, T) \end{cases} \quad (2.40.a)$$

$$\begin{cases} \mu_{A,s1}^0 + RT \ln(1 - x^{s1}) + \mu_{A,s1}^{ex} = \mu_{A,l}^0 + RT \ln(1 - x^l) + \mu_{A,l}^{ex}, \\ \mu_{B,s1}^0 + RT \ln x^{s1} + \mu_{B,s1}^{ex} = \mu_{B,l}^0 + RT \ln x^l + \mu_{B,l}^{ex}. \end{cases} \quad (2.40.б)$$

Осындай теңдеулер жүйесін басқа фазалар жұбына да жазуға болады. Теңдеуді шешу барысында фазалық төпе-теңдік сызықтарын алып, тұрақты төпе-теңдікті метастабильдіден бөледі.

Егер төпе-теңдік жағдайын дифференциал түрде (' және '' индекстері бір уақытта болатын фазаларға қатысты) қолданса,

$$d\mu'_1 = d\mu''_1, \quad d\mu'_2 = d\mu''_2,$$

онда *Ван-дер-Ваальстің жалпылама теңдеуін* алуға болады, бұл теңдеу бинарлы жүйелердегі кез-келген фазалық төпе-теңдікті өрнектеуге болады:

$$\begin{aligned} & \left(V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right) dp + \left(S'' - S' - (x'' - x') \left(\frac{\partial S'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right) dT = \\ & = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx' \end{aligned} \quad (2.41.a)$$

немесе

$$\begin{aligned} & \left(V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V''}{\partial x''} \right)_{p,T} \right) dp + \left(S'' - S' - (x'' - x') \left(\frac{\partial S''}{\partial x''} \right)_{p,T} \right) dT = \\ & = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx'' \end{aligned} \quad (2.41.б)$$

Кейбір практикалық маңызды қатынастарды қорытындылау үшін бұл теңдеулерді келесі түрде жазған ыңғайлы:

$$\begin{aligned} & (\bar{V}'_1 - \bar{V}''_1) dp - (\bar{S}'_1 - \bar{S}''_1) dT = \left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' = \\ & = x' \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx' - x'' \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx'' \end{aligned} \quad (2.42.a)$$

немесе

$$\begin{aligned}
(\bar{V}'_2 - \bar{V}''_2)dp - (\bar{S}'_2 - \bar{S}''_2)dT &= \left(\frac{\partial \mu''_2}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_2}{\partial x'}\right)_{p,T} dx' = \\
&= -(1-x')\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx' + (1-x'')\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x''^2}\right)_{p,T} dx''
\end{aligned}
\tag{2.42.б}$$

(2.41 – 2.42) өрнектерді тепе-теңдікті есептеуге қолдану үшін екінші компоненттің мольдік үлесі бойынша химиялық потенциалының жеке туындыларының түрін нақтылау қажет. Жалпы жағдайда

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p,T} = -x\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = -\frac{RT}{1-x} + \left(\frac{\partial \mu_1^{ex}}{\partial x}\right)_{p,T}
\tag{2.43.a}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x)\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = \frac{RT}{x} + \left(\frac{\partial \mu_2^{ex}}{\partial x}\right)_{p,T}
\tag{2.43.б}$$

Идеал ерітінді жағдайында

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p,T} = -x\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = -\frac{RT}{1-x}
\tag{2.43.a}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x)\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = \frac{RT}{x}
\tag{2.43.б}$$

2.3.1 Сұйықтық – бу тепе-теңдігі. Д.П. Коновалов заңдары

Екі ұшқыш сұйықтық пен оның буларынан тұратын екі фазалы жүйені қарастырайық. Сұйықтықты ' индексімен, ал бу фазасын '' индексімен белгілейік. Жүйенің температурасы тұрақты, $T = \text{const}$ деп қабылдайық. Бұл жағдайда (2.41.a) теңдеуі мына түрге түрленеді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{(x'' - x')\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)}{V'' - V' - (x'' - x')\left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_{p,T}}
\tag{2.44}$$

Мұндағы теңдеудің сол бөлігі газ фазасындағы жалпы қысымның сұйықтық құрамына тәуелділігін өрнектейді. Егер:

- құрам мен сұйықтық көлемінің өзгеруі, бу мен сұйық фазаның көлемдерінің айырымына салыстырғанда аз;
- критикалық жағдайлардан алыста, $V' \ll V''$ бу көмегімен салыстырғанда, сұйықтықтың меншікті көлемін ескермеуге болады;

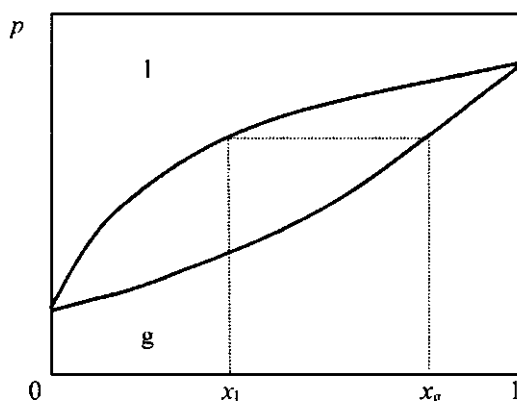
• тұрақты тепе-теңдік күйінде, жүйенің Гиббс энергиясы минимал, яғни $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0$ болатындығын ескерсек, $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T$ туындысының белгісі ($X'' - X'$) айырымының белгісімен анықталады.

$$x'' > x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T > 0, \quad (2.45.a)$$

$$x'' < x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T < 0, \quad (2.45.б)$$

(2.45.a) және (2.45.б) жағдайында, Коноваловтың бірінші заңы өрнектеледі (8.3. сурет караймыз).

• *Ерітіндідегі қайсы компоненттің концентрациясы будың жалпы қысымын арттырғанда, яғни осы қысымда қоспаның қайнау температурасын төмендеткенде, сол компонент қаныққан буда (ерітіндімен салыстырғанда) көп болады.*



Сурет 2.7. Коноваловтың бірінші заңының көрінісі

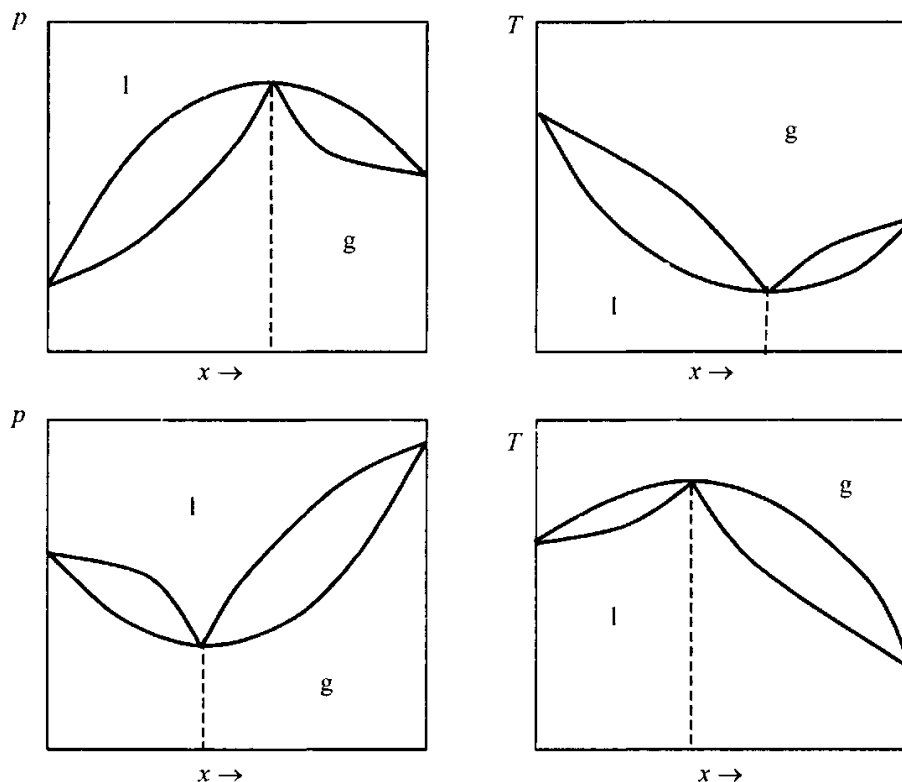
Егер $x'' = x'$, болса, онда $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = 0$, сонымен Коноваловтың екінші заңының тұжырымдамасын аламыз:

• *Будың жалпы қысымының қисығындағы максимум және минимум нүктелері, ерітінді құрамы онымен тепе-теңдіктегі бу құрамымен бірдей ерітіндіге сәйкес келеді.*

Бу мен сұйықтықтың құрамдары сәйкес келетін ерітінділерді *азеотропты* деп атайды. (сурет 2.8).

Ван-дер-Ваальстің жалпылама теңдеуінен Коноваловтың үшінші теңдеуі шығады:

• *Изотермиялық (немесе изобаралы) жағдайда ерітінді мен бу құрамы симбатты өзгереді, яғни $dx''/dx' > 0$.*



Сурет 2.8. $T - x$ және $p - x$ жоғары және төмен азеотропты бинарлы жүйелердің диаграммасы
 g – бу фазасы, l – сұйықтық

Коноваловтың заңдары эмпирикалық жолмен алынған, бірақ олар Ван-дер-Ваальстің фазалық тепе-теңдігінің жалпы теңдеуінен де қорытылуы мүмкін.

2.3.2 Конденсацияланған фаза тепе-теңдігі. Планк-Ван Лаар және Шредер теңдеуі

В таза компонент (фаза') қаныққан ерітіндімен (") тепе-теңдікте болсын делік. Қысым (а) және температура (б) тұрақты жағдайын қарастырайық.

a) $p = const$

Бұл жағдайда

- $dp = 0$,
- $x' = 1, dx' = 0, \overline{S}_B = S_{B,кам}^0$,

• В компонентінің ерігіштігі ерітіндідегі (X'') В затының мольдік үлесіне тең.

Жоғарыда қабылданған жорамалдарды ескере отырып, Ван-дер-Ваальс теңдеуі қысқарады:

$$0 - (\overline{S}'_B - \overline{S}''_B) dT = (\overline{S}''_B - S^0_{B,кам}) dT = \left(\frac{\partial \mu''_B}{\partial x''_B} \right)_{p,T} dx'' = \frac{RT}{x''} dx'' = RT d \ln x''$$

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p = \frac{\overline{S}''_B - S^0_{B,кам}}{RT} = \frac{\overline{H}''_B - H^0_{B,кам}}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{бал}} H_B}{RT^2}$$

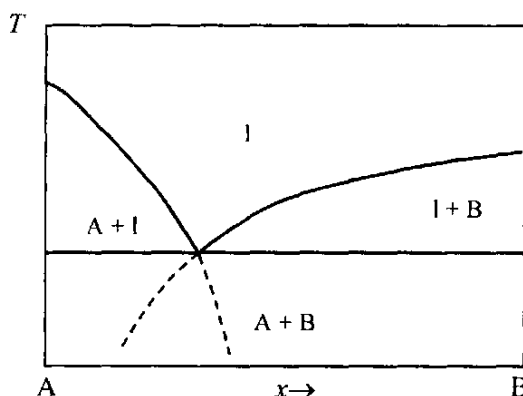
$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_{p, \text{камыққан}} = \frac{\Delta_{\text{бал}} H_B}{RT^2} \quad (2.46.a)$$

Бұл теңдеу *Шредер теңдеуі* деп аталады. Бұл температура өзгергенде, қатты заттың ерігіштігін ің өзгеруін өрнектейді.

Шредер теңдеуін интегралдап, энтальпияның температураға тәуелсіз екенін ескеріп, В компонентінің кристалдану қисығын өрнектейтін теңдеу аламыз:

$$\ln x = \frac{\Delta_{\text{бал}} H_B (T - T_{\text{бал}})}{RT_{\text{бал}} T} \quad (2.46.б)$$

Осындай теңдеуді ерітіндінің басқа компонентіне де жазуға болады. Кристалданудың екі қисығы эвтектикалық нүктеде қиылысады (сурет 2.9).



Сурет 2.9. $T - x$ жай эвтектикалы бинарлы жүйелердің диаграммасы

Шредер теңдеуінен қорытындылар:

- $\Delta H_{\text{бал}} > 0$ болғандықтан, қатты заттардың сұйықтықта ерігіштігі, температура артқан сайын өседі;

- Балқу температурасы жоғары зат аз ерігіш болады;

- Зат қай еріткішпен идеал ерітінді түзсе, сол заттың барлық еріткіштегі ерігіштігі еріткіштің табиғатына тәуелсіз болады.

б) $T = \text{const}$

мына жағдайларды ескеріп,

- $dT = 0$,

- $x' = 1, dx' = 0, \overline{V}'_B = V^0_{B,кам}$,

• x'' – екінші компоненттің ерігіштігі, Ван-дер-Ваальстің жалпы теңдеуін түрлендіріп, Планк – Ван Лаар теңдеуін аламыз

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p} \right)_{T, \text{қаныққан}} = - \frac{\Delta_{\text{бал}} V_B}{RT} \quad (2.47)$$

мұндағы $\Delta H_{\text{бал},B}$ – тепе-теңдіксіз балқу кезіндегі ($T_{\text{бал}}$ төмен) В компонентінің көлемінің өзгеруі.

Планк – Ван Лаар теңдеуі қатты заттың ерігіштігіне қысымның әсерін өрнектейді. (2.47) теңдеу бойынша, қатты фазаның мольдік көлемінен сұйықтың мольдік көлемі үлкен заттардың ерігіштігі, қысым артқан сайын азаяды.

(2.41 – 2.42) теңдеулер көмегімен ерітіндінің коллигативті қасиеттерін өрнектейтін барлық өрнектерді алуға болады.

МЫСАЛДАР

Мысал 2-6. Висмуттың кадмийдегі ерігіштігін 150 және 200° С температурада есептеңіз. 273° С температурада висмуттың балқу энтальпиясы 10.5 кДж·моль⁻¹ тең. Идеал ерітінді түзіледі және температураға тәуелсіз деп есептеңіз.

Шешуі. Мына формуланы пайдаланамыз:

$$\ln X = \frac{\Delta H_{\text{м.}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{м.}}} - \frac{1}{T} \right)$$

150° С жағдайында

$$\ln X = \frac{10500}{8.314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{423} \right),$$

Бұдан $X = 0.510$.

200° С жағдайында

$$\ln X = \frac{10500}{8.314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{473} \right),$$

Бұдан $X = 0.700$.

Температура өскенде, ерігіштігі артады, бұл эндотермиялық процестерге сипатты.

Мысал 2-7. 1 л судағы 20 г гемоглобиннің ерітіндісінің осмостық қысымы 25°С жағдайында $7.52 \cdot 10^{-3}$ атм тең. Гемоглобиннің молярлық массасын есептеңіз..

Шешуі.

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20 \times 10^{-3} \text{ кг} \cdot 0.08206 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298.15 \text{ К}}{1 \text{ л} \cdot 7.52 \times 10^{-3} \text{ атм}} = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

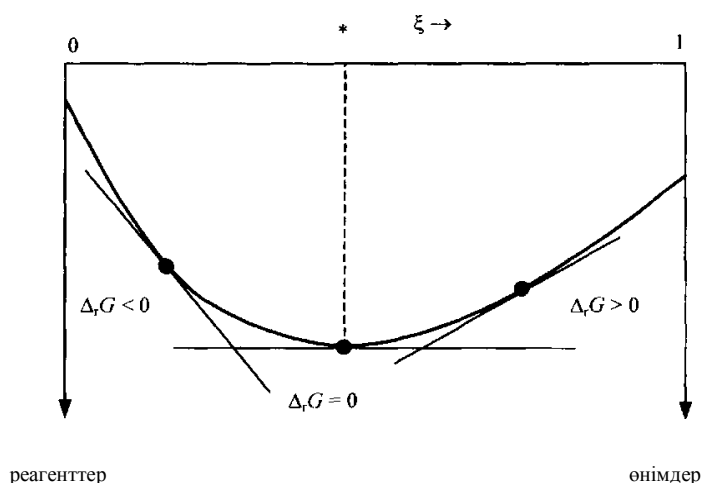
2.4 Химиялық тепе-теңдік

Химиялық тепе-теңдік – табиғи айнымалылары тұрақты кезінде, оның сипаттамалық функциясы минимал болған жүйенің күйі. Егер жүйеде қайтымды химиялық реакция жүрсе, онда тепе-теңдіктегі тура және кері реакциялардың жылдамдығы тең болып, уақыт өте реакциялық қоспада реакцияласатын заттардың мөлшерлері өзгермейді.

Химиялық реакцияның өздігінен жүруі, химиялық ынтықтылықтың оң мәнімен сипатталып, жүйенің Гиббс энергиясының азаюымен жүреді. Химиялық тепе-теңдік жағдайы келесі түрде жазылады:

$$A = \sum_i v_i \mu_i = 0$$

2.10-суретте $p, T = const$ жағдайында жүйенің Гиббс энергиясының химиялық айнымалылардан тәуелділігі келтірілген. ΔG реакцияның Гиббс энергиясын жүйенің Гиббс энергиясының химиялық реакцияның жүру дәрежесіне (яғни, ξ) тәуелділігінің қисығының көлбеулік бұрышы арқылы анықтайды.



Сурет 2.10. Жүйенің Гиббс энергиясының химиялық айнымалылардан тәуелділігі

Суреттен көргеніміздей, Гиббстің энергиясының минимумына (*) белгіленген күйі сәйкес келеді. Бұл нүктеде

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum v_j \mu_j = \Delta_r G = 0 \quad (2.48)$$

Минимумның сол жағында

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta_r G < 0 \quad (2.49)$$

және реакция оң бағытта өздігінен жүреді,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G^0 \quad (2.50)$$

Минимумның оң жағында реакция кері бағытта өздігінен жүреді.

Химиялық тепе-теңдікті есептеу үшін, яғни, тепе-теңдік қоспаның құрамын анықтау үшін, құрам, Р және Т өрнектейтін, реагенттер мен өнімдердің химиялық потенциалының айнымалыларға тәуелділігін нақтылау қажет. Мына реакцияны қарастырайық



Бұл реакция тұрақты температурада газ фазасында жүреді. Реакцияға қатысатын барлық заттар идеал газдар деп қарастырайық. Реакцияға қатысатын әрбір заттың химиялық потенциалы теңдеумен өрнектеледі. (1) реакцияның Гиббс энергиясы:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \end{aligned} \quad (2.51)$$

(2.51) өрнекті *химиялық реакцияның изотермасы* деп атайды. Бірінші қосынды

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (2.52)$$

реакцияның стандартты Гиббс энергиясы, яғни, реакцияға қатысатын реагенттердің парциалдық қысымы 1 бар тең, реакцияның Гиббс энергиясы деп аталады. Екінші қосындыда логарифмнің өрнегіндегі p_i шамасы, араластыру кезеңіндегі реакцияласатын заттардың салыстырмалы парциалдық қысымдарына тең. $\Delta G = 0$ тепе-теңдігіне жеткен кезде,

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{m-m}. \quad (2.53)$$

(2.51) теңдеуінен өзгеше, (2.53) теңдеудегі логарифмнің өрнегінде квадрат жақшада өнімдер мен реагенттердің стехиометрлік коэффициентіне тең дәрежесіндегі парциалды қысымның тепе-теңдіктегі мәнінің көбейтіндісі болады. Бұл көбейтіндіні химиялық реакцияның *тепе-теңдік константасы* деп атайды.

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{m-m} = \exp \left(- \frac{c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0}{RT} \right) \quad (2.54)$$

K_p константасы идеал газдардың парциал қысымдары арқылы өрнектеледі және ол тек температураға тәуелді. (2.51) және (2.53) теңдеулердегі тепе-теңдік

константасын ескере отырып, теңдеуді мына түрде жазамыз:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p \quad (2.55)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (2.56)$$

Бұл өрнектердің қолданбалы термодинамикада ролі маңызды:

- Тәжірибені жүргізбей, ΔG есептеу үшін анықтамалық мәліметтерді қолданып, қоспаның тепе-теңдік құрамын анықтауға болады;

- Егер реакцияның стандартты Гиббс энергиясы (немесе тепе-теңдік константасы) және араластыру кезеңінде реакцияласатын заттардың парциалдық қысымдары белгілі болса, ΔG белгісі бойынша процестің бағытын болжауға болады.

Парциалдық қысыммен өрнектелген тепе-теңдік константасынан бөлек, термодинамикалық есептеулерде басқа айнымалылар арқылы, мысалы, x мольдік үлес, немесе c молярлық арқылы өрнектелген тепе-теңдік константалары да қолданылады. Бұл жағдайда (1) реакция:

$$K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{m-m} \quad (2.57.a)$$

$$K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{m-m} \quad (2.57.б)$$

K_p , K_x және K_c арасындағы өзара байланысты Дальтон теңдеуі мен идеал газ күй теңдеуінің көмегімен жазады:

$$K_p = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{m-m} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right]_{m-m} P^{c+d-a-b} = K_x P^{c+d-a-b} \quad (2.58.a)$$

$$K_p = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{m-m} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{m-m} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b} \quad (2.58.б)$$

мұндағы p – газдың жалпы қысымы.

Идеал емес газдардың тепе-теңдік константасы (2.54) теңдеудей жазады, бірақ бұдың парциал қысымының орнында ұшқыштықты қояды:

$$K_f = \left[\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \right]_{m-m} \quad (2.59)$$

Парциалдық қысым, концентрация, мольдік үлес, ұшқыштық немесе реакцияға қатысатын реагенттердің активтігін байланыстыратын жоғарыда жазылған өрнектерді *массалар әсер ету заңы* деп атайды.

Барлық тепе-теңдік константалары – өлшемсіз шамалар.

2.4.1 Тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі

Тепе-теңдік константасының p және T айнымалыларынан тәуелділігі, реагенттер мен өнімдердің стандартты химиялық потенциалының осы айнымалылардың тәуелділігімен анықталады.

(2.55) теңдеудің оң және сол бөліктерін T бойынша дифференциалдап, тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігін алуға болады:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r G^0}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p \quad (2.60)$$

Бұдан келесі теңдеуді аламыз:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^0}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}\right)_p \right] \quad (2.61.a)$$

Квадрат жақшаның ішіндегі өрнекті Гиббс-Гельмгольц теңдеуін ескеріп, қысқартуға болады:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (2.61.б)$$

K_c -ның температураға тәуелділігі үшін де осындай теңдеу аламыз:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2} \quad (2.61.в)$$

(2.61.б) және (2.61.в) теңдеулерін, сәйкесінше химиялық реакцияның *изобара және изохора теңдеулері* деп атайды. Бұл теңдеулерден, тепе-теңдік константасына температураның әсері жылу эффектісінің таңбасымен анықталады. Егер реакция эндотермиялық болса, яғни,

$$\Delta_r H^0 > 0, \text{ онда } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p > 0 \quad (2.62.a)$$

температура артқанда тепе-теңдік константасы өсіп, тепе-теңдік реакция өнімінің түзілуіне қарай ығысады. Егер реакция экзотермиялық болса, яғни,

$$\Delta_r H^0 < 0, \text{ онда } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0 \quad (2.62.б)$$

температура артқанда тепе-теңдік константасы азайып, тепе-теңдік реагенттер жағына қарай ығысады. Температураның химиялық тепе-теңдікке әсері жөніндегі бұл сапалық қорытындылары тепе-теңдіктің ығысуының жалпы принципіне (Ле-Шателье-Браун принципі) сәйкес келеді:

• **Егер тепе-теңдіктегі жүйеге сырттан әсер етсе, тепе-теңдік сыртқы әсердің эффектісін азайту бағытына ығысады.**

Температураны арттыру (немесе төмендету) кезінде, тепе-теңдік жылуды сіңіре (шығара) жүретін реакцияның бағытына ығысады. Қысымды арттыру кезінде тепе-теңдік газ молекуласының мөлшерінің азаю бағытына ығысады.

(2.61) теңдеуді интегралдаған кезде, $\Delta H(T)$ және $\Delta U(T)$ температуралық тәуелділікті білу қажет. Егер тепе-теңдік есептеулерді аз ғана температуралық интервалда жүргізсе, онда бұл шамалар тұрақты деп есептеу қажет. Онда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B \quad (2.63.a)$$

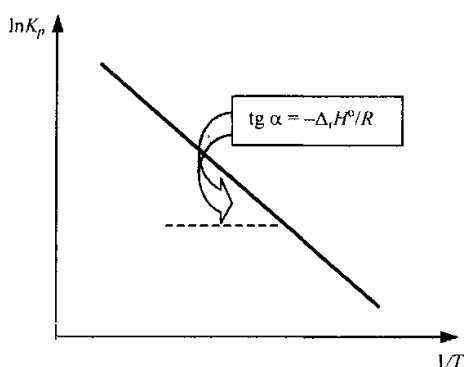
$$\ln \frac{k_p(T_2)}{k_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.63.б)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^0}{RT} + \text{const} = \frac{A_1}{T} + B_1 \quad (2.64.a)$$

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.64.б)$$

мұндағы A_i , B_i – тәжірибелік мәліметтерді статикалық өңдеу кезінде анықталатын кейбір параметрлер.

Алынған теңдеулерден, егер реакцияның жылу эффектісі температурағы тәуелсіз болса, $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ сызбанұсқасы түзу сызық болады (сурет 2.11), көлбеулік бұрышының тангенсі A -ға немесе A_1 -ге тең, ал ордината осін қиятын кесінді – B (немесе $-B_1$) тең.



Сурет 2.11. Тепе-теңдік константасының логарифмінің температураға тәуелділігі

Бұл термодинамикалық функцияларды есептеу әдісін *термодинамиканың екінші заңы бойынша ΔH және ΔS есептеу әдісі* деп атайды.

2.4.2 Тепе-теңдік константасының қысымға тәуелділігі

Идеал (және реал) газдың стандартты химиялық потенциалы тек қана температураның функциясы болып табылады, ол нақты заттың табиғатымен

анықталады және қысымға тәуелсіз. Сондықтан осы газдар қатысатын реакцияның тепе-теңдік константасы да қысымға тәуелсіз.

Қатты және сұйық заттардың стандартты химиялық потенциалы температураның да, қысымның да функциясы болғандықтан, сәйкес тепе-теңдік константасы екі айнымалыға да тәуелді. K_x қысымға тәуелділігін келесі түрде анықтауға болады:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V}{RT} \quad (2.65)$$

Реакциялық қоспаның көлемі ұлғаюымен жүретін реакция жағдайында қысымның артуы, тепе-теңдік константасының сандық мәнінің азаюына алып келеді. Керісінше, қысымның азаюы, тепе-теңдік константасының сандық мәнінің өсуіне алып келеді. Егер реакция барысында конденсацияланған фазаның көлемі аз болса, кіші қысымда тепе-теңдік константасы қысымға аз тәуелді болады:

$$\ln K_x(p) = \ln K_x(p^0) - \frac{\Delta_r V}{RT}(p - p^0) \quad (2.66.a)$$

$$\ln K_x(p) \cong \ln K_x(p^0) \quad (2.66.б)$$

МЫСАЛДАР

Мысал 2-8. $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ реакциясы үшін 500 К жағдайында тепе-теңдік константасын есептеңіз. 500 К жағдайында $\text{CO}(\text{г})$ және $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ $\Delta_f G^0$ сәйкесінше, -155.41 кДж·моль⁻¹ және -134.20 кДж·моль⁻¹ тең.

Шешуі. Реакцияның $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^0(\text{CO}) = -134.20 - (-155.41) = 21.21 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8.3145 \cdot 298.15}\right) = 6.09 \times 10^{-3}.$$

Мысал 2-9. 400° С кезінде $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ реакциясының тепе-теңдік константасы $K_p = 1.64 \cdot 10^{-4}$ тең. 10% N_2 газы NH_3 айналу үшін, N_2 және H_2 эквимольарлы қоспасына қандай жалпы қысым қажет? Газдарды идеал деп есептеңіз.

Шешуі. α моль N_2 реакцияласты делік. Онда

	$\text{N}_2(\text{г})$	+	$3\text{H}_2(\text{г})$	=	$2\text{NH}_3(\text{г})$
Бастапқы мөлшері	1		1		0
Тепе-теңдіктегі мөлшері	$1-\alpha$		$1-3\alpha$		2α (Барлығы: $2-2\alpha$)
Тепе-теңдіктегі мольдік үлесі	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$		$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$		$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$

Бұдан,

$$K_X = \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1-3\alpha)^3} \quad \text{және} \quad K_p = K_X \cdot P^{-2} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha) \cdot (1-3\alpha)^3 P^2}.$$

$\alpha = 0.1$ мәнін қойып,

$$1.64 \times 10^{-4} = \frac{4 \cdot (0.1)^2 (1.8)^2}{(0.9) \cdot (0.7)^3 P^2}, \text{ бұдан } p = 51.2 \text{ атм.}$$

ЕСЕПТЕР

2-1. Егер Рауль заңына бір компонент қайшылық көрсетсе, онда екінші компоненттің буы Рауль заңына қайшылық келтіреді деп айтуға бола ма?

2-2. Энтальпияның араласу белгісі мен Рауль заңының ауытқушылығы байқалатын белгілер арасында бірінғай байланыс бар ма?

2-3. Егер Рауль заңы барлық облысты құрайтын бір компоненттің ерітіндісі үшін дұрыс болса, онда оның екінші компонент үшін де дұрыс болатындығын көрсетіндер (Гиббс-Дюгем теңдігін қолдану).

2-4. 25 °С-да таза CHCl_3 және CCl_4 буының қысымы 26,54 және 15,27 кПа тең. Олар идеалды ерітінді түзіеді, осы ерітіндінің үстіндегі буының қысымын және құрамы 1 моль CHCl_3 , 1 моль CCl_4 ерітіндінің үстіндегі буының құрамын есептендер.

2-5. Дибромэтилен мен дибромпропилен араласқан кезде идеалды ерітінді түзіледі. Дибромэтиленнің буының қысымы 80 °С-да 22,9 кПа тең, ал дибромпропилен 16,9 кПа тең. Мольдік үлесі 0,75-ке тең дибромэтиленнің ерітіндімен тепе-теңдікте болып табылатын бу құрамын есептендер. Массалық үлесі 0,50-ге тең дибромэтиленнің бумен тепе-теңдікте болып табылатын ерітінді құрамын есептендер.

2-6. Этанол мен метанол араласқан кезде идеалды ерітінді түзіледі. 20 °С-да этанол буының қысымы 5,93 кПа тең, ал метанолдың буының қысымы 11,83 кПа тең. 100 г этанол мен 100 г метанолдан тұратын ерітіндінің буының қысымын, 20 °С-да осы ерітіндінің үстіндегі буының құрамын есептеңіз.

2-7. Таза бензол мен толуолдың буының қысымы 60 °С-да 51,3 тең. 1 моль бензол мен 2 моль толуолдан тұратын, 60 °С-дағы ерітінді қандай қысымда қайнайды? Бұдың құрамы қандай болады?

2-8. Таза $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ және $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ буының қысымы 140 °С-да 1,237 бар және 0,658 барға тең. 140 °С-да қайнайтын қысымы 1 барға тең $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ерітіндісінің құрамы мен түзілген буының құрамын есептендер. Ерітіндінің үстіндегі конденсация жолымен түзілген буының қысымы қандай болмақ?

2-9. Су – нафталин (араласпайтын сұйықтық) қоспасының қайнау температурасы 97,7 кПа қысымда 98 °С-ға тең. Су буының қысымы сондай температурада 94,3 кПа-ға тең. Дистилляттағы нафталиннің массалық үлесін есептендер.

2-10. Генри тұрақтысы CO_2 -үшін судың 25 °С-да $1,25 \cdot 10^6$ Торр-ға тең. Егер CO_2 -нің су бетіндегі парциалды қысымы 0,1 атм-ға тең болса, онда 25 °С-ға тең судағы CO_2 ерігіштігін анықтандар.

2-11. Генри тұрақтысы оттегі мен азот үшін судың 25 °С-да $4,40 \cdot 10^9$ Па және $8,68 \cdot 10^9$ Па-ға сәйкес. Егер су үстіндегі ауа 80% N_2 және 20% O_2 көлемнен

тұрса, оның қысымы 1 барға тең болса, 25 °С-да суда еріген ауаның құрамын есептендер.

2-12. Генри тұрақтысы оттегі мен азот үшін судың 0 °С-да $2,54 \cdot 10^4$ бар және $5,45 \cdot 10^4$ бар-ға сәйкес. 1,0 бар қысым жағдайында ауаның 80% N₂ және 20% O₂ көлемінде судың төменгі кату температурасын есептендер. Судың криоскопиялық тұрақтысы $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ тең.

2-13. 25 °С қысымдағы хлорметан буының әсерінен оның үстіндегі көмірсутек ерітінділері төмендегідей әртүрлі мольдік үлеске сәйкес келеді:

$x_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ (ер-ді)	0.005	0.009	0.019	0.024
$p_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ Торр.	205	363	756	946

Осы интервалдағы ерітінділер мольдері Генри заңына бағынатынын көрсетіндер. Осыдан Генри тұрақтысын есептендер.

2-14. 57,2 °С және 1 атм қысымда ацетон – метанол ерітіндісінің үстіндегі ацетон буының массалық үлесі, ерітіндідегі ацетонның массалық үлесі $x_A=0,400$ тең $y_A=0,516$.

2-15. 35 °С-да этанол – хлороформ ерітіндісі үшін келесі мәндер алынды:

$x_{\text{этанол}}$ (ер-ді)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$y_{\text{этанол}}$ (бу)	0	0.1382	0.1864	0.2554	0.4246	1.0000
$p_{\text{общее}}$, кПа	39.345	40.559	38.690	34.387	25.357	13.703

Рауль заңы негізінде ерітіндідегі екі компоненттің активтілік коэффициентін есептендер.

2-16. 35.2 °С-да CS₂ – ацетон ерітіндісі үшін келесі мәндер алынады:

x_{CS_2} (ер-ді)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
y_{CS_2} , кПа	0	37.3	50.4	56.7	61.3	68.3
$p_{\text{ацетон}}$, кПа	45.9	38.7	34.0	30.7	25.3	0

Рауль заңы негізінде ерітіндідегі екі компоненттің активтілік коэффициентін есептендер.

2-17. 25 °С-да су – *n*-пропанол ерітіндісі үшін келесідей мәндер алынды:

$x_{\text{n-пропанол}}$ (ер-ді)	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$p_{\text{воды}}$, кПа	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
$p_{\text{n-пропанол}}$, кПа	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рауль және Генри заңы негізінде *n*-пропанолдың мынадай мольдік үлесіндегі: 0,20, 0,40, 0,60, және 0,80 мен екінші компонентінде активтілік коэффициентін есептендер. Ерітіндідегі судың мөлшерін де есептендер.

2-18. Судың парциалдық мольдік көлемі ерітіндідегі мольдік үлесі 0,4-ке тең келетін метанолдың $17,35$ және $39,01 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ -ге сәйкес. Ерітіндідегі 0,4 моль ұстап тұрған метанолды, 0,6 моль мөлшеріндегі суды және араласқанға дейінгі ерітіндінің көлемін есептендер. Су мен метанолдың тығыздығы 0,998 және $0,789 \text{ г/см}^3$ сәйкес.

2-19. Судың парциалдық мольдік көлемі ерітіндідегі мольдік үлесі 0,2 тең этанолдың $17,9$ және $55,0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ -дік үлесіне сәйкес. Алдын-ала дайындалған 1 литрлік осындай ерітіндідегі су мен этанолдың көлемін

есептендер. Су мен этанолдың тығыздықтары мыналарға тең 0,998 және 0,789 г·см³.

2-20. Ацетон мен хлороформның парциалдық көлемі ерітіндідегі мольдік үлесі 0,4693-ке тең хлороформның 74,166 және 80,235 см³·моль⁻¹ үлесіне сәйкес. Массасы 1 кг болатын осындай ерітіндінің көлемін есептендер.

2-21. Егер судың температурасы 25 °С болғанда тығыздығы 50% (массасы бойынша) болатын этанол ерітіндісі 0914 см³. Егер судың парциалдық мольдік көлемі 17,4 см³·моль⁻¹ тең болса, осы ерітіндідегі этанолдың парциалдық мольдік көлемін анықтандар.

2-22. 25 °С температурада құрамында 1000 кг суы бар этанол ерітіндісінің жалпы көлемі төменде жазылған

$$V(\text{мл}) = 1002,93 + 54,6664 m - 0,36394 m^2 + 0,028256 m^3,$$

мұндағы, m – ерітінді молярлық мөлшері.

1000 кг су және 0,500 кг этанолдан тұратын ерітіндідегі су мен этанолдың парциалдық мольдік көлемін есептендер.

2-23. 25 °С температурада K₂SO₄-тің судағы ерітіндісінің парциалдық мольдік көлемі өрнекте жазылған

$$V(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 32,28 + 18,216 m^{1/2}$$

мұндағы, m – ерітінді молярлық мөлшері.

Гиббс-Дюгема теңдігін пайдалана отырып, өрнектен ерітіндідегі судың парциалдық мольдік көлемін алындар. Таза судың мольдік көлемі 25 °С-да 18,079 см³·моль⁻¹ тең.

2-24. MgSO₄ пен 1 кг H₂O еруінен түзілген 18 °С-дағы жалпы ерітіндінің көлемі теңдеуде жазылған

$$V(\text{см}^3) = 1001,21 + 34,69 \cdot (m - 0,07)^2.$$

Массасы $m = 0,05$ деп алып компоненттердің парциалдық мольдік көлемін есептендер.

2-25. Энтропиялық араласуда үлкен маңызға жету үшін гексан мен гептанның қандай пропорциясы, мольдік үлесі және қандай массасы қажет?

2-26. Қаншалықты көміртегінің қос тотығын 5,0 атм. қысымға жеткізгенде, үй жағдайында газдалған су алу үшін сифон пайдаланылады. Нәтижесінде түзілген содалы судың молярлық концентрациясын анықтандар.

2-27. Бензол мен толуол практика жүзінде идеал ерітінділер. Таза бензолдың қайнау температурасы 80,1 °С тең. Бензолдың ерітіндідегі және таза күйінде қайнауға дейінгі $x_{\text{бензол}} = 0,30$, химиялық потенциалдарының айырмашылығын есептендер. Егер бензолдың ерітіндідегі активтілік коэффициенті шын мәнінде 1,00 емес, 0,93 болса онда бензол буының қысымы қаншаға тең болмақ?

2-28. Химиялық потенциалы μ_1 және активтілік коэффициенті γ_1 болатын арнайы дайындалған ерітіндіден бірінші компоненттің мөлшерін шығарындар.

2-29. Химиялық потенциалы μ_2 және активтілік коэффициенті γ_2 болатын квазиретті ерітіндіден екінші компоненттің мөлшерін шығарындар.

2-30. 303,15 К-де метилциклогексан (MCH) және тетрагидрофуран (THF) ерітіндісіндегі Гиббстың артық энергиясын төменде жазылғандай өрнектеуге болады:

$$G^{ex} = RT \cdot x(1-x) \cdot \{0,4857 - 0,1077(2x-1) + 0,0191(2x-1)^2\}$$

x – метилциклогексанның мольдік үлесі.

1,00 моль МСН және 3,00 моль ТНФ-дан түзілген ерітінділердің қоспасындағы Гиббстың артық энергия мөлшерін есептендер.

2-31. Құрамында 50,0 г этиленгликолы және 500г суы бар сулы ерітіндінің қату температурасын есептендер.

2-32. Құрамында 0,217 г күкірт және 19,18 г CS_2 ерітінді 319,304 К қайнайды. Таза CS_2 -нің қайнау температурасы 319,2 К тең. Эбулиоскопиялық тұрақтысы CS_2 -нің 2,37 К·кг·моль⁻¹ тең. Еріген CS_2 – молекуласы күкірттің қанша атомын ұстап тұр?

2-33. 1000 г суда 68,4 г сахароза еріген. Есептендер:

а) буының қысымын;

б) осмотикалық қысымын;

в) қату температурасын;

г) ерітіндінің қайнау температурасын.

Таза судың буының қысымы 20 °С-да 2314,9 Па тең. Судың тұрақты криоскопиясы мен эбулиоскопиясы 1,86 және 0,52 К·кг·моль⁻¹ сәйкес келеді.

2-34. Құрамында 0,81 г көмірсутегі $H(CH_2)_nH$ және 190 г бромды этилі бар ерітінді 9,47 °С-да қатады. Бромды этилдің қату температурасы 10,00 °С, ал криоскопиялық тұрақтысы 12,5 К·кг·моль⁻¹ тең. n – ді есептендер.

2-35. Еріген 1,4511 г екі хлорсірке қышқылының және 56,87 г төртхлорлы көміртегінің қайнау нүктесі 0,518 градусқа көтерілген. CCl_4 қайнау температурасы 76,75 °С, ал булануы 46,5 кал·г⁻¹. Сонда қышқылдық молярлық массасы қандай болғаны. Бастапқы молярлық массасының таралып кетуін немен түсіндіруге болады?

2-36. Кейбір заттар 100 г бензолда ерігенде қату температурасы 1,28 °С-ға төмендейді. Ал сондай мөлшердегі заттар 100 г суда ерігенде қату температурасы 1,395 °С-ға төмендейді. Бензолда еріген заттардың молярлық массасы сол күйінде сақталады, ал суда олар диссоциацияланады. Судағы ерітіндіде заттардың қанша ионы диссоциацияланады? Бензол мен судың криоскопиялық тұрақтысы 5,12 және 1,86 К·кг·моль⁻¹ тең.

3 ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА

3.1 Химиялық кинетиканың негізгі түсініктері

Берілген жағдайдағы кез-келген химиялық реакцияның бағытын химиялық термодинамика көмегімен анықтауға болады. Бірақ осы нақты реакцияның жүзеге асуын және ол қанша уақытта аяқталатындығын термодинамикалық анықтай алмайды. Мысалы, газтәрізді сутегі мен оттегі термодинамикалық тұрақсыз және өздігінен суға айналуы қажет, бірақ сыртқы әсердің көмегінсіз және катализатордың қатысынсыз сутегі оттегімен әрекеттеспейді.

Химиялық кинетика – химиялық реакцияның жылдамдығын зерттейтін физикалық химияның бөлімі. Химиялық кинетиканың негізгі міндеттері:

1) реакция жылдамдықтарын есептеу және кинетикалық қисықты, яғни реакцияласатын заттардың концентрациясының уақытқа тәуелділік қисығын анықтау (*негізгі міндет*);

2) Кинетикалық қисықтар бойынша реакция механизмдерін анықтау (кері міндет).

Химиялық термодинамика мен кинетиканың арасындағы негізгі өзгешеліктер

1. Химиялық термодинамикада уақыт жоқ, тек ол процестің соңғы нәтижесін болжайды. Химиялық кинетика тек қана өзгертін (динамикалық) жүйелерді зерттейді.

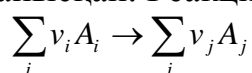
2. Тепе-теңдіктік қасиеттері бастапқы заттардың да, реакция өнімдерінің де күйімен анықталады. Термодинамика үшін химиялық теңдеудің оң және сол бөліктері маңызды. Реакция жылдамдығы бастапқы заттардың күйімен ғана анықталады. Кинетика үшін реакция теңдеуінің тек қана сол бөлігі маңызды.

3. Термодинамикалық қасиеттер заттардың термодинамикалық активтігімен, ал кинетикалық қасиеттері – олардың концентрациясымен анықталады.

Газ фазасындағы немесе ерітіндідегі химиялық реакцияның жылдамдығы – көлем бірлігіндегі уақыт бірлігінде заттың молекула санының (немесе n моль санының) өзгеруімен анықталады:

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (3.1)$$

(r – ағылшынша *rate* – жылдамдық). Егер жылдамдықты өнім бойынша анықтаса плюс белгісін, ал бастапқы зат бойынша анықтаса – минус белгісін қолданады. Егер реакция тұрақты көлемде өтсе, онда жылдамдықты молярлық концентрация арқылы өрнектейді: $c = n/V$, оның өлшем бірлігі моль·л⁻¹. Егер реакцияға бірнеше зат қатысса, жылдамдықты кез-келгенінің концентрациясы арқылы өрнектеуге болады, себебі басқа заттардың концентрациясы онымен стехиометрлік қатынаспен байланысқан. Реакция үшін:



t уақыт кезеңіндегі кез-келген i және j үшін жылдамдық келесі түрде анықталады:

$$r = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_{A_j}}{dt} \quad (3.2a)$$

Көптеген оқулықтарда молярлық концентрацияны квадрат жақшамен белгілейді және келесі формуламен жылдамдықты анықтайды:

$$r = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[A_j]}{dt} \quad (3.2b)$$

Δt уақытта орташа жылдамдықты соңғы айырмашылық арқылы анықтайды:

$$\bar{r} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta c_{A_i}}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta c_{A_j}}{\Delta t} \quad (3.3)$$

Газ фазасында жүретін реакция үшін жылдамдықты заттың парциалдық қысымы арқылы анықтауға болады. Реакция жылдамдығын әртүрлі өлшем бірліктерімен өрнектейді: моль·л⁻¹·с⁻¹, моль·см⁻³·с⁻¹, Па·с⁻¹ және т.б.

Көптеген практикалық маңызды химиялық реакциялар газ ағынында жұмыс жасайтын өндірістік реакторларда өтеді. Бұл жағдайда газ көлемі тұрақты болмайды және реакция жылдамдығы (3.1) жалпы өрнегімен анықталады. Ағында жүретін реакцияның кейбір ерекшеліктерін $A \rightarrow \dots$ ыдырау реакциясының негізінде қарастырайық. Сызықты координатаны l , ал ағынның сызықты жылдамдығын U деп белгілесек, онда A заттардың сақталу заңынан мына қатынасты аламыз:

$$r = -\frac{\partial c_A}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial l}(c_A U) \quad (3.4)$$

бұл теңдеу үздіксіздік теңдеуі деп аталады. Кез-келген көлемде концентрация уақытқа тәуелсіз стационарлық жағдайында:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \quad (3.5)$$

зат концентрациясы және жылдамдығы тек l координатаға тәуелді, ал реакция жылдамдығының өрнегі мына түрге ие болады:

$$r = -\frac{\partial}{\partial l}(c_A U) \quad (3.6)$$

Егер ағынның концентрациясы мен жылдамдығын көлем арқылы өрнектесек:

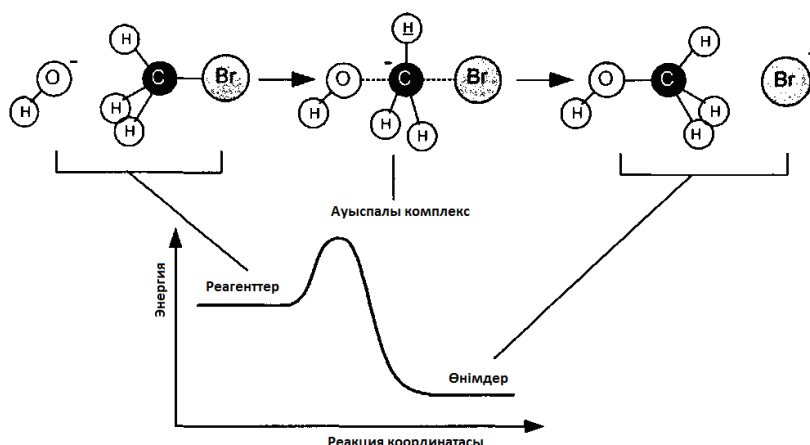
$$c_A = \frac{n_A}{V}, \quad U = \frac{V}{\rho} \quad (3.7)$$

мұндағы ρ – реактордың қимасының ауданы, (3.7) теңдеуін (3.6) теңдеуіне қойсақ, стационарлы жағдайдағы ағындағы реакцияның жылдамдығы үшін соңғы өрнек:

$$r = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial n_A}{\partial l} \quad (3.8)$$

Бұл өрнек түрі жағынан (3.1) анықтамасына, бөлшек бөліміндегі жүйенің көлемінің орнына қима ауданы, ал уақыт бойынша туынды координата бойынша туындыға ауыстырылған айырмашылығымен ұқсас.

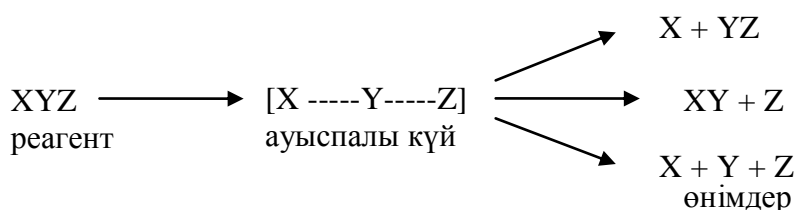
Көптеген химиялық реакциялар *элементар реакция* деп аталатын бірнеше сатылардан тұрады. Элементар реакция деп, ауыспалы комплекс түзілуі арқылы жүретін химиялық байланыстың түзілуінің немесе үзілуінің біріншілік актісін айтады. *Ауыспалы, немесе активтелген комплекс* – реагенттен өнімге ауысуына сәйкес келетін ядроның конфигурациясы. Әдетте ауыспалы комплекске химиялық реакцияның энергиялық қисығындағы максимумға жақын облысы тән болады (сурет 3.1).



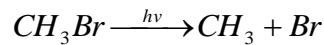
Сурет 3.1. Метилбромидтің сілтілік гидролизі реакциясының энергиялық қисығы

Элементар реакцияға қатысатын бөлшек саны реакцияның *молекулалығы* деп аталады. Элементар реакциялар тек үш типті болады.

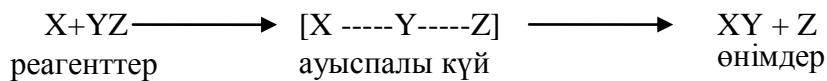
1. *Мономолекулалық* реакциялар – тек қана бір молекула қатысатын ыдырау және изомерленудің элементар реакциясы:



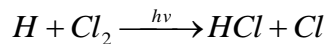
Бастапқы молекуладағы байланыстың үзілуі жарықтың әсерімен немесе қыздырғанда жүзеге асады, мысалы:



2. *Бимолекулалық* реакцияларда екі бөлшектің соқтығысуы жүреді:

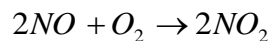


Бұл кезде бір байланыстар үзілсе, басқасы түзіледі. Мысалы,



Бимолекулалық реакциялар – ең көп таралған элементар реакцияның типі.

3. *Тримолекулалық* реакцияларда бір уақытта үш молекула соқтығысады, мысалы:



Күрделі реакция бірнеше элементар реакциядан тұрады. Элементар реакциялардың жиынтығын күрделі реакцияның *механизмі* деп атайды. Күрделі реакцияның жылдамдығы, оның ең баяу сатысының жылдамдығымен анықталады. Химиялық реакцияның жылдамдығы бойынша элементар немесе күрделі реакция екенін анықтауға болмайды.

Реакцияның жылдамдығы реакцияласатын заттардың табиғатына, олардың концентрациясына, температураға және катализатордың мөлшеріне тәуелді. Реакцияның жылдамдығының концентрацияға тәуелділігі химиялық кинетиканың негізгі постулаты – *массалар әсер ету заңымен* өрнектеледі:

• ***Уақыттың кез-келген кезеңінде химиялық реакцияның жылдамдығы, реакцияласатын заттардың концентрациясына пропорционал:***

$$r = k \cdot c_{A_1}^{x_1} \cdot \dots \cdot c_{A_n}^{x_n}, \quad (3.9.a)$$

$$r = k \cdot [A_1]^{x_1} \cdot \dots \cdot [A_n]^{x_n}, \quad (3.9.б)$$

мұндағы k – температураға ғана тәуелді *жылдамдық константасы*; x_1, \dots, x_n – A_1, \dots, A_n *заттары бойынша реакция реті* деп аталатын кейбір сандар.

Элементар реакциялар үшін жылдамдық константасы тек қана температураға тәуелді болады, зат бойынша реті стехиометрлік коэффициентпен сәйкес келеді. Күрделі реакциялар үшін тәжірибе жүзінде өлшенетін жылдамдық константасы жеке сатылардың жылдамдық константасының комбинациясы болады, сонымен қатар, температураға ғана тәуелді болмай, концентрацияға да тәуелді болады. Жалпы жағдайда күрделі реакцияның зат бойынша реті, реакция теңдеуіндегі a және b коэффициенттерімен ешқандай байланысы жоқ. Зат бойынша реті күрделі реакцияның стехиометрлік коэффициентімен де сәйкес келуі мүмкін. Себебі, иодсутек түзілу реакциясы $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ екінші ретті: $r = k \cdot [H_2] \cdot [J_2]$. Осы негізде бұл реакцияны ұзақ уақыт бойынша элементар деп ойлады, бірақ зерттеулер бұл реакцияның күрделі сипатта екендігін көрсетті: $x + y$ дәреже

көрсеткіштерінің қосындысын реакцияның *жалпы реті* деп атайды. Реакцияның реті оң немесе теріс, бүтін немесе бөлшек болуы мүмкін. Жылдамдық константасының өлшем бірлігі реакцияның ретіне тәуелді. (3.9) теңдеу түрін *кинетикалық теңдеу* деп атайды. Массалар әсер ету заңы негізінде реакция жылдамдығын анықтайтын кинетикалық бөлімін *формальды кинетика* деп атайды.

МЫСАЛДАР

Мысал 3-1. $2\text{NOBr}_{(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{(г)} + \text{Br}_{2(г)}$ реакциясында NO түзілу жылдамдығы $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Реакцияның жылдамдығы және NOBr шығындалу жылдамдығы қандай?

Шешуі. Анықтама бойынша реакция жылдамдығы мынаған тең:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NOBr}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Осы анықтамадан, NOBr шығындалу жылдамдығы, кері мәндегі NO түзілу жылдамдығына тең:

$$\frac{dc_{\text{NOBr}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Мысал 3-2. $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ екінші ретті реакциясында A және B заттарының бастапқы концентрациялары сәйкесінше 2,0 моль/л және 3,0 моль/л тең. $[\text{A}] = 1,5$ моль/л мәнінде реакцияның жылдамдығы $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) тең. $[\text{B}] = 1,5$ моль/л мәніндегі жылдамдық константасы мен реакцияның жылдамдығын есептеңіз.

Шешуі. Массалар сақталу заңы бойынша, кез-келген кезеңде реакция жылдамдығы мынаған тең:

$$r = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}].$$

$[\text{A}] = 1,5$ моль/л уақыт кезеңінде, A және B заттарының 0,5 моль/л әрекеттескен, сондықтан $[\text{B}] = 3 - 0,5 = 2,5$ моль/л тең.

Жылдамдық константасы мынаған тең:

$$k = r / ([\text{A}] \cdot [\text{B}]) = 1,2 \cdot 10^{-3} / (1,5 \cdot 2,5) = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с}).$$

$[\text{B}] = 1,5$ моль/л уақыт кезеңінде, A және B заттарының 1,5 моль/л әрекеттескен, сондықтан $[\text{A}] = 2 - 1,5 = 0,5$ моль/л тең.

Реакцияның жылдамдығы мынаған тең:

$$r = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / (\text{л} \cdot \text{с}).$$

3.2 Жай реакциялардың кинетикасы

Бұл бөлімде массалар әсер ету заңының негізінде, бүтін ретті қайтымсыз реакцияның кинетикалық теңдеуін құрып, шешеміз. Жабық жүйеде, тұрақты

көлемде ретін реакцияны қарастырайық.

Нөлінші ретті реакциялар. Бұл реакциялардың жылдамдығы концентрацияға тәуелсіз:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A], \quad [A] = [A]_0 - kt \quad (3.10)$$

мұндағы А – бастапқы заттың концентрациясы.

Көптеген нөлінші ретті белгілі реакциялар гетерогенді процестер болады, мысалы, платина сымында азот (I) оксидінің ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) немесе аммиактың ыдырауы ($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$).

Бірінші ретті реакциялар. А → В типті реакцияның жылдамдығы концентрацияға тура пропорционал:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (3.11)$$

Кинетикалық теңдеулерді шешкен кезде, келесі белгілеулер жиі қолданады: бастапқы концентрация $[A]_0 = a$, уақыт кезеңіндегі концентрация $[A] = a - x(t)$, мұндағы $x(t)$ – А заттың реакцияға түскен концентрациясы. Бұл белгілеулермен бірінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі және оны шешу түрі:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x), \quad x(t) = a \cdot [1 - \exp(-kt)]. \quad (3.12)$$

Кинетикалық теңдеудің шешуін реакцияның ретін талдауға ыңғайлы басқа түрде де жазуға болады:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}. \quad (3.13)$$

А затының жартысы ыдырайтын уақытты $\tau_{1/2}$ *жартылай ыдырау периоды* деп атайды. Ол $x(\tau_{1/2}) = a/2$ теңдеуімен анықталады және ол төмендегі формулаға тең:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.14)$$

Бірінші ретті көптеген реакциялар белгілі:

- газ фазасында азот (V) оксидінің ыдырауы: $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$,
- қанттың инверсиясы: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$,
- глюкозаның мутарациясы,
- этиленді никель катализаторында гидрлеу: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
- радиоактивті ыдырау.

Екінші ретті реакциялар. А + В → D + ... реакциясы типінде жылдамдық концентрацияның көбейтіндісіне тура пропорционал:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (3.15)$$

Заттың бастапқы концентрациялары: $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$; уақыт кезеңіндегі концентрациялар: $[A] = a - x(t)$, $[B] = b - x(t)$.

Осы теңдеуді шешуде екі жағдайды қарастырады.

1. А және В заттарының бастапқы концентрациялары бірдей: $a = b$.
Кинетикалық теңдеудің түрі:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)^2. \quad (3.16)$$

Бұл теңдеуді шешуді бірнеше түрде жазады:

$$x(t) = \frac{a^2 kt}{1 + akt}, \quad (3.17)$$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$$

А және В заттарының жартылай ыдырау периоды бірдей және ол мынаған тең:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (3.18)$$

Осы типті реакцияға мыналар жатады:

- иодсутектің газ фазалық ыдырауы: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$,
- азот оксидінің ыдырауы: $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$,
- гипохлорит-ионының ерітіндідегі ыдырауы: $2ClO^- \rightarrow 2Cl^- + O_2$.

2. А және В заттарының бастапқы концентрациялары әртүрлі: $a \neq b$.
Кинетикалық теңдеудің түрі:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x) \quad (3.19)$$

Бұл теңдеуді шешуді келесі түрде жазуға болады:

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{(a-x) \cdot b}{a \cdot (b-x)} \right] = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A] \cdot [B]}{[A]_0 \cdot [B]_0} \right] \quad (3.20)$$

А және В заттарының жартылай ыдырау периоды әртүрлі: $\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$.

Бұл жағдай келесі реакцияларда орындалады:

- иодсутектің газ фазалық түзілуі: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$,
- радикалды реакциялар, мысалы $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$.

n-ші ретті реакциялар. $nA \rightarrow D + \dots$

Стехиометрлік коэффициентті ескергенде, кинетикалық теңдеудің түрі келесі болады:

$$r = -\frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)^n \quad (3.21)$$

ал оны шешу келесі түрде болады:

$$kt = \frac{1}{n(n-1)} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) \quad (3.22)$$

А затының жартылай ыдырау периоды, бастапқы концентрацияның $(n - 1)$ -ші дәрежесіне кері пропорционалды:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot n \cdot (n-1) \cdot a^{n-1}} \quad (3.23)$$

Ашық жүйеде бірінші ретті реакцияның (3.8) кинетикалық теңдеуін шешу, реакцияның өнімінің санына тәуелді болады. $A \rightarrow B + \dots$ реакциясында бір А молекуласынан $(1 + \Delta v)$ молекула өнім түзіліп, А затының өзгеру дәрежесі x болса, онда А мөлшері мен газдардың жалпы мөлшері тең болады, сәйкесінше теңдеу түрі:

$$n_A = n_0(1-x), \quad (3.24.a)$$

$$n_A + \sum_j n_j = n_0(1-x) + n_0x(1 + \Delta v) = n_0(1 + x\Delta v) \quad (3.24.б)$$

Бастапқы заттардың концентрациясын Дальтон заңы бойынша табылатын парциал қысым арқылы өрнектейік:

$$c_A = \frac{p_A}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{(1-x)}{(1+x\Delta v)} \quad (3.25)$$

(3.24.a) және (3.25) теңдеулерін (3.8) жалпы кинетикалық теңдеуге қойсақ, x өзгеру дәрежесінің реактордағы ағын бойымен l координатасына тәуелділігін өрнектейтін бірінші ретті реакцияның дифференциалды теңдеуін аламыз:

$$k \frac{p}{RT} \cdot \frac{(1-x)}{(1+x\Delta v)} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial x}{\partial l}, \quad (3.26)$$

мұндағы k – жылдамдық константасы, p – реактордың қимасының ауданы.

Бұл теңдеуді реактордағы жалпы қысым тұрақты жағдайында айнымалыларды бөлу әдісімен интегралдауға болады.

(3.8) теңдеуі мен идеал газ теңдеуінің негізінде, осылай ашық жүйедегі басқа ретті реакциялар үшін кинетикалық теңдеу құрылып, шешіледі.

МЫСАЛДАР

Мысал 3-3. ^{14}C радиоактивті изотопының жартылай ыдырау периоды – 5730 жыл. Археологиялық қазбалар кезінде құрамында ^{14}C қалыпты жағдайдан 72% құрайтын ағаш табылды. Осы ағаштың жасы нешеде?

Шешуі. Радиоактивті ыдырау – 1-ші ретті реакцияға жатады. Жылдамдық константасы:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

$[A] = 0,72 \cdot [A]_0$ екендігін ескере отырып, ағаштың жасын кинетикалық теңдеудің шешімінен анықтаймыз:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{5730 \cdot \ln(1/0,72)}{\ln 2} = 2720 \text{ жыл.}$$

Мысал 3-4. Екінші ретті реакцияда (бір реагент) реагенттің бастапқы концентрациясы 0,24 М болғанда, 75% реакция 92 мин аяқталатындығы анықталды. Осындай жағдайда реагенттің концентрациясы 0,16 М жету үшін қанша уақыт қажет болады?

Шешуі. Екінші ретті реакция үшін бір реагентпен кинетикалық теңдеудің шешуін екі рет жазамыз:

$$kt_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a-x_1} - \frac{1}{a} \right), \quad kt_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a} \right)$$

Есептің берілгені бойынша, мұнда $a = 0,24$ М, $t_1 = 92$ мин, $x_1 = 0,75 \cdot 0,24 = 0,18$ М, $x_2 = 0,24 - 0,16 = 0,08$ М. Бір теңдеуді екіншісіне бөлеміз:

$$t_2 = t_1 \cdot \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a} \right) / \left(\frac{1}{a-x_1} - \frac{1}{a} \right) = 92 \cdot \left(\frac{1}{0,16} - \frac{1}{0,24} \right) / \left(\frac{1}{0,06} - \frac{1}{0,24} \right) = 15,3 \text{ мин.}$$

Мысал 3-5. $A + B \rightarrow C + D$ екінші ретті реакциясы, ерітіндіде заттардың бастапқы концентрациялары $[A]_0 = 0,060$ моль/л және $[B]_0 = 0,080$ моль/л тең болғанда жүрді. 60 мин соң А затының концентрациясы 0,025 моль/л дейін азайды. Жылдамдық константасы мен А, В, С, D заттарының жартылай ыдырау периодын (түзілу немесе ыдырау) есептеңіз.

Шешуі. Екінші ретті реакция үшін әртүрлі бастапқы концентрациялы екі реагентпен кинетикалық теңдеудің шешуін қолданамыз:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]} \right]$$

$t = 60$ мин кейін, А және В затының $0,060 - 0,025 = 0,035$ моль/л әрекеттеседі. Сол кездегі концентрациялар:

$$[A] = 0,025 \text{ моль/л және } [B] = 0,080 - 0,035 = 0,045 \text{ моль/л тең.}$$

Осы мәндерді жоғарыдағы формулаға қойып, жылдамдық константасын табамыз:

$$k = \frac{1}{60 \cdot (0,060 - 0,080)} \ln \left[\frac{0,025 \cdot 0,080}{0,060 \cdot 0,045} \right] = 0,25 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин).}$$

Реакцияда А заты жеткіліксіз, сондықтан оның жартылай ыдырау периоды С және D заттарының жартылай түзілу периодына тең және ол А және В заттарының 0,030 моль/л өзгеруіне сәйкес келеді.

$$\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(C) = \tau_{1/2}(D) = \frac{1}{0,25 \cdot (0,060 - 0,080)} \ln \left[\frac{0,030 \cdot 0,080}{0,060 \cdot (0,080 - 0,030)} \right] = 44,6 \text{ мин.}$$

В затының жартылай ыдырау периоды А және В заттарының 0,040 моль/л өзгеруіне сәйкес келеді.

$$\tau_{1/2}(B) = \frac{1}{0,25 \cdot (0,060 - 0,080)} \ln \left[\frac{(0,060 - 0,040) \cdot 0,080}{0,060 \cdot (0,080 - 0,040)} \right] = 81,1 \text{ мин.}$$

Мысал 3-6. $nA \rightarrow B$ элементар реакциясы үшін А затының жартылай ыдырау периодын $\tau_{1/2}$, ал А затының 75%-ға ыдырау уақытын $\tau_{3/4}$ деп белгілейік. $\tau_{3/4}/\tau_{1/2}$ қатынасының бастапқы концентрацияға тәуелсіз екенін, тек оның реакцияның ретімен n анықталатындығын дәлелдеңіз.

Шешуі. n -ші ретті реакция үшін бір реагентпен кинетикалық теңдеудің шешуін екі рет жазамыз:

$$k\tau_{1/2} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-a/2)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right), \quad k\tau_{3/4} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-a \cdot 3/4)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

Бір теңдеуді екіншісіне бөлеміз. Екі өрнектен де k және a тұрақты шамалары қысқарады:

$$\tau_{3/4}/\tau_{1/2} = \frac{4^{n-1} - 1}{2^{n-1} - 1}$$

Бұл нәтижені өзгеру дәрежесі α және β құрағанда, уақыттардың қатынасы тек реакцияның ретіне ғана тәуелді екенін дәлелдеп, қорытындылауға болады:

$$\tau_{\alpha}/\tau_{\beta} = \frac{\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1}{\frac{1}{(1-\beta)^{n-1}} - 1}$$

3.3 Реакцияның ретін анықтау әдістері

Реакцияласатын заттардың концентрациясының уақытқа тәуелділігінің тәжірибелік мәліметтерін өңдеу үшін, олар интегралды немесе дифференциалды кинетикалық теңдеу қолданғанына байланысты, ретті анықтаудың әдістерін интегралды және дифференциалды деп бөледі.

Интегралды әдістерге орын ауыстыру әдісі, Оствальд – Нойес әдісі және жартылай өзгеру әдісі жатады.

Орын ауыстыру әдісінде, тәжірибелік мәліметтерді бүтін ретті реакцияның (нөліншіден үшіншіге дейін) интегралдық кинетикалық теңдеулеріне біртіндеп қойып, жылдамдық константасын есептейді. Егер нақты рет үшін k есептелген мәндері тұрақты болса, зерттелетін реакция сол ретке ие болады. Егер жылдамдық константасының есептелген мәндері жүйелі түрде артса немесе төмендесе, онда есептеуді басқа рет үшін қайталайды. Егер ешқандай кинетикалық теңдеу қанағаттанарлық нәтиже бермесе, яғни, реакция реті бүтін емес, бұл реакцияның өте күрделі кинетикалық теңдеумен өрнектелетінін көрсетеді. Орын ауыстыру әдісі өзгеру дәрежесі үлкен мәндер үшін нақты нәтижелер береді.

Орын ауыстыру әдісінің сызбанұсқалық түрінде тәжірибелік мәліметтерді бүтін реттер үшін сәйкес координатасын көрсетеді.

$$0\text{-ші ретті реакция үшін: } [A] = [A]_0 - kt;$$

$$1\text{-ші ретті реакция үшін: } \ln[A] = \ln[A]_0 - kt;$$

$$2\text{-ші ретті реакция үшін: } \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt;$$

$$3\text{-ші ретті реакция үшін: } \frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt.$$

Егер осы реттердің біріне сәйкес координаталарда уақытқа байланысты сызықты тәуелділік алынса, зерттелетін реакция сол ретке ие болады. Түзудің көлбеулік бұрышының тангенсінен жылдамдық константасының мәнін алуға болады.

Оствальд-Нойес әдісінде бастапқы заттың τ_α өзгеру периодының бастапқы концентрациясының α белгілі үлесіне тәуелділігін қолданады. n -ші ретті реакцияның интегралды кинетикалық теңдеуінен ((18.3) теңдеу):

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k \cdot n \cdot (n-1) \cdot a^{n-1}} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right). \quad (3.27)$$

Бастапқы екі концентрация a_1 және a_2 үшін, τ_α периодтардың қатынасы мынаған тең:

$$\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}, \quad (3.28)$$

оны логарифмдеп, келесі теңдеуді аламыз:

$$\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = (n-1) \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.29)$$

немесе

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}} \quad (3.30)$$

Осы әдістің сызбанұсқалық түрін де қолданады. (3.27) теңдеуді логарифмдегеннен кейін, келесі теңдеуді аламыз:

$$\ln \tau_\alpha = \ln \left(\frac{1}{k \cdot n \cdot (n-1)} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) \right) - (n-1) \ln a \quad (3.31)$$

$\ln \tau_\alpha - \ln a$ координатасында бұл теңдеуге түзу сәйкес келеді, оның көлбеулік бұрышынан реакцияның ретін, ал түзудің ордината осін қиятын кесіндісінен –

жылдамдық константасын анықтауға болады.

Реакцияның ретін жартылай өзгеру периоды бойынша ($\alpha = \frac{1}{2}$) анықтау әдісі Оствальд-Нойес әдісінің жеке жағдайы болып табылады. (3.30) теңдеуден:

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}} \quad (3.32)$$

ал (3.31) теңдеуден әдістің сызбанұсқалық түрін аламыз:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot n \cdot (n-1)} \right) - (n-1) \ln a \quad (3.33)$$

Оствальд-Нойес әдісі мен жартылай өзгеру әдісі реакцияның кез-келген реттерінің, нақты айтсақ, бөлшектік және теріс мәндерін де анықтауға мүмкіндік береді.

Дифференциалды әдіске Вант-Гофф әдісі жатады. Химиялық кинетиканың негізгі постулатының теңдеуін ((3.9) теңдеуін) $r = k[A]^n$ түрінде жазып, логарифмдегеннен кейін төмендегі теңдеуді аламыз:

$$\ln r = \ln k + n \ln [A] \quad (3.34)$$

Сәйкесінше, екі концентрация жағдайындағы реакция жылдамдығының екі мәнінен реакцияның ретін анықтауға болады:

$$n = \frac{\ln(r_2 / r_1)}{\ln([A]_2 / [A]_1)} \quad (3.35)$$

Сонымен бірге, осы әдістің сызбанұсқалық түрін де қолданады. Ол үшін $\ln r$ -дің $\ln[A]$ -ға тәуелділігі тұрғызылады. Алынған түзудің көлбеулік бұрышының тангенсінен реакцияның ретін, ал кесіндіден – жылдамдық константасын анықтайды. Бір кинетикалық қисықтан r және $[A]$ -ның әртүрлі мәндері алынуы мүмкін, бірақ нақты әрі сенімді нәтижені реагенттердің әртүрлі бастапқы концентрациясында бастапқы жылдамдықтың мәндерін қолданып, алуға болады.

Егер реакцияның кинетикалық теңдеуі мына түрге ие болса,

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (3.36)$$

Онда әр зат бойынша реакцияның ретін анықтау үшін *Оствальдтың оқшаулау әдісін* немесе реакцияның ретін төмендету әдісін қолданады. Бұл әдістің маңызы мынада: екінші реагенттің артық мөлшерінде, реакцияның жылдамдығының реагенттердің бірінің бастапқы концентрациясына тәуелділігін (мысалы, А) зерттейді. Бұл жағдайда В реагентінің концентрациясы реакция бойына тұрақты болып қалады және (3.31) теңдеуі мынадай күйге келеді:

$$r = k^* [A]^\alpha \quad (3.37)$$

мұндағы $k^* = k[B]^\beta$.

А заты бойынша α реакцияның ретін жоғарыда келтірген әдістердің бірімен анықтайды. Сонан соң осылай В заты бойынша β реакцияның ретін анықтайды. Сонымен бірге, реакцияның реттерін екі реагент бойынша да анықтауға болады. Ол үшін (3.36) теңдеуді логарифмдеп алынған мына теңдеуге

$$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln[A] + \beta \cdot \ln[B] \quad (3.38)$$

екі реагенттің концентрациясының әртүрлі мәндерінде алынған жылдамдықтың мәндерін қойып анықтайды.

МЫСАЛДАР

Мысал 3-7. Бүтін ретті $nA \rightarrow B$ кейбір реакциясында бастапқы концентрациясы 1 моль/л бастапқы реагенттің концентрациясы 4 мин соң 0,5 моль/л және бастапқы концентрациясы 2 моль/л болғанда, 5 мин жетті. Реакцияның ретін анықтаңыз.

Шешуі. Бірінші тәжірибеден, бастапқы концентрациясы 1 моль/л заттың жартылай ыдырау периоды 4 мин тең. Екінші тәжірибеде бастапқы концентрациясы 2 моль/л заттың жартылай ыдырау периоды 1 мин тең (2 моль/л-ден 0,5 моль/л-ге – 5 мин, оның ішінде 1 моль/л-ден 0,5 моль/л-ге – 4 мин, сәйкесінше, 2 моль/л-ден 1 моль/л-ге 1 мин қажет болады).

Сонымен, бастапқы концентрацияны 2 есе арттырғанда, жартылай ыдырау периоды $4 = 2^{n-1}$ есе азаяды, сәйкесінше реакцияның реті $n = 3$ тең.

Мысал 3-8. Қышқыл түзілуі жүретін бірінші ретті реакцияның кинетикасы реакциялық қоспадан үлгілерді алу арқылы және бірдей сілті ерітіндісімен титрлеу арқылы зерттелді. Титрлеуге жұмсалған сілтінің көлемі кестеде келтірілген:

Уақыт, мин	0	27	60	∞
Көлем, мл	0	18,1	26,0	29,7

Осы реакцияның бірінші ретті екенін дәлелдеңіз. Жартылай ыдырау периодын есептеңіз.

Шешуі. Бірінші ретті реакция үшін кинетикалық теңдеудің шешуін жазамыз.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

мұндағы $a = x = 29,7$ мл.

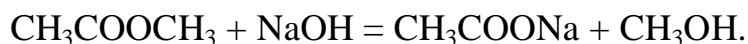
Уақыт, мин	0	27	60	∞
k , мин ⁻¹	-	0,0348	0,0347	-

Реакцияның жүру барысында k шамасы тұрақты болып қалады, бұл реакция бірінші ретті екендігін дәлелдейді.

Жартылай ыдырау периоды

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 19,9 \text{ мин.}$$

Мысал 3-9. 298 К кезінде метилацетаттың сабындану реакциясы мына теңдеумен өрнектеледі:



Осы реакция үшін келесі кинетикалық мәліметтер алынды:

Уақыт, мин	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH} , ммоль/л	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54

Сілті мен эфирдің бастапқы концентрациялары бірдей және ол 0,01 моль/л тең. Осы реакцияның реті мен жылдамдық константасын анықтаңыз.

Шешуі. $\ln r - \ln c_{\text{NaOH}}$ координатасында кинетикалық мәліметтерді жазамыз, реакция жылдамдығын концентрация мен уақыттың соңғы өзгеруі арқылы анықтаймыз:

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1}$$

Бұл жуықталған формула арқылы жылдамдықты орташа уақыт интервалында анықтау қажет: $t = (t_1 + t_2)/2$. Осы уақыт кезеңіндегі концентрацияны $c = (c_1 + c_2)/2$ анықтаймыз. Алынған мәліметтерді кестеге толтырамыз ($t = 0$ болғанда, $c_{\text{NaOH}} = 10$ ммоль/л екенін ескереміз).

Уақыт, мин	1,5	4	6	8,5	12,5	20
c_{NaOH} , ммоль/л	8,70	6,87	5,92	5,07	4,13	3,08
$r = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$, ммоль/(л·мин)	0,867	0,530	0,420	0,287	0,202	0,109
$\ln r$	-0,143	-0,635	-0,868	-1,248	-1,599	-2,216
$\ln c_{\text{NaOH}}$	2,16	1,93	1,78	1,62	1,42	1,12

$\ln r - \ln c_{\text{NaOH}}$ тәуелділігінің сызбанұсқасы түзу сызықты болады, ол $y = -4,43 + 1,98x$ теңдеуімен өрнектеледі. Түзудің көлбеулік бұрышының тангенсі 1,98 тең, сондықтан реакция екінші ретті.

Тәжірибелік мәліметтерді тең бастапқы концентрациялы екінші ретті реакцияның кинетикалық теңдеуі түрінде жазып, бұл қорытындыны орын ауыстыру әдісімен де дәлелдеуге болады:

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c(0)} \right]$$

Уақыт, мин	0	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH} , ммоль/л	10	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54
k , л/(ммоль·мин)	-	0,0117	0,0115	0,0117	0,0116	0,0117	0,0117

Жылдамдықтың орташа константасы $k = 0,01165 \text{ л}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин}) = 11,65 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

3.4 Химиялық реакцияның жылдамдығына температураның әсері

Көптеген реакциялардың жылдамдығы температура өскен сайын артады, себебі бұл кезде соқтығысатын бөлшектердің энергиясы артып, олар соқтығысқан кезде химиялық өзгерістер жүру ықтималдығы артады. Химиялық кинетикада температуралық эффектіні сандық өрнектеу үшін екі негізгі өрнек – Вант-Гофф ережесі мен Аррениус теңдеуін қолданады.

Вант-Гофф ережесі бойынша, температураны $10 \text{ }^\circ\text{C}$ қыздырған кезде, көптеген химиялық реакцияның жылдамдығы $2 \div 4$ есе артады. Яғни, реакция жылдамдығы дәреже түріндегі температураға тәуелді болады:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{t_0}} \quad (3.39)$$

мұндағы γ – жылдамдықтың температуралық коэффициенті ($\gamma = 2 \div 4$).

Вант-Гофф ережесі тәжірибелік мәліметтерді дәрежі өрнектеп, температураның өте шектелген интервалында ғана қолданылады.

Жылдамдық константасының температуралық тәуелділігін *Аррениус теңдеуі* дәл өрнектейді:

$$k(T) = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right] \quad (3.40)$$

мұндағы R – универсал газ тұрақтысы.

Бұл теңдеуде химиялық реакцияны сипаттайтын екі параметр бар: A – температураға тәуелсіз, тек реакцияның түрімен анықталатын экспонента алдындағы көбейткіші; E_A – реакцияның энергиялық тосқауылының биіктігін сипаттайтын кейбір табалдырықты энергияны сипаттауға болатын *активтелу энергиясы* (сурет 3.1). Активтелу энергиясы температураға тәуелсіз. Ерітіндіде жүретін көптеген реакциялар үшін активтелу энергиясы $50 - 100 \text{ кДж/моль}$.

Аррениус теңдеуіндегі экспоненталық көбейткішті T температурада E_A энергиясынан артық энергиялы молекуланың үлесі ретінде қарастыруға болады.

(3.40) теңдеуінің қорытындылауын бірінші ретті негізінде қарастырайық:

$A \rightarrow$ өнімдер.

Аррениус барлық молекулалар реакцияға түспейді, тек активті молекулалар (A^*) түседі деді, активті және жай молекулалар арасында тепе-теңдік болады, ал активті молекулалардан өнімдер қайтымсыз түзіледі:



Жай молекулалар E_A энергияны сіңіріп, активті молекулалар түзеді. Аррениус бойынша, активті молекулалардың өнімге өзгеруінің жылдамдық константасы (оны k_2 деп белгілейміз), температураға тәуелсіз. Сонымен, $A \rightleftharpoons A^*$ тепе-теңдігінің қай бағытқа ығысатынына температураның рөлі әсер етеді.

Реакция жылдамдығы (3.41) активті молекулалардың концентрациясымен анықталады:

$$r = k_2[A^*] \quad (3.42)$$

A және A^* тепе-теңдік жағдайында бұл концентрацияны тепе-теңдік константасы арқылы өрнектеуге болады:

$$[A^*] = K_c[A] \quad (3.43)$$

(3.43) теңдеуді (3.42) теңдеуге қойып, $r = k[A]$ кинетикалық теңдеуіндегі k тиімді константасын табамыз:

$$k = K_c k_2 \quad (3.44)$$

k_2 – тұрақты шама екенін ескеріп, жылдамдық константасының температуралық тәуелділігі, тепе-теңдік константасы үшін Вант-Гофф изохорасының теңдеуімен анықталады:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (3.45)$$

мұндағы ΔU – тұрақты көлемде $A \rightarrow A^*$ активтелу реакциясының жылу эффектісі және оны активтелу энергиясы деп атайды.

(3.45) интегралдап, $\Delta U = E_A$ деп белгілеп, (3.40) Аррениус теңдеуін аламыз.

Екі температурада жылдамдық константасын өлшеп, активтелу энергиясын анықтауға болады:

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (3.46)$$

Бірнеше температурадағы жылдамдық константасының мәндері арқылы анықталған активтелу энергиясы дәлірек болады. Ол үшін (3.40) теңдеуді логарифмдік түрінде жазады:

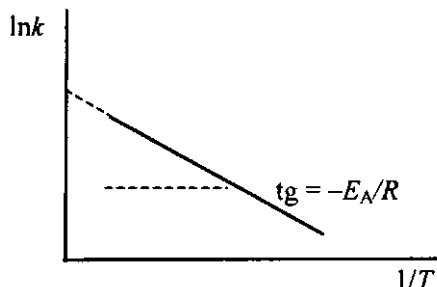
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (3.47)$$

Жылдамдық константасының температураға тәуелділігін $\ln k - 1/T$ координатасында осы теңдеуді көрсетуге болады. Алынған түзудің көлбеулік бұрышының тангенсі $-E_A/R$ тең болады (3.2 сурет).

Егер (3.9) кинетикалық теңдеуі белгісіз болса, жылдамдық константасын өлшеуге болмайды. Оның орнына, онымен байланысты шаманы, мысалы реакцияның бастапқы жылдамдығын немесе әртүрлі температурада реакцияның шығымы белгілі шамаға жететін уақытын өлшейді. Тең шығым деп аталатын соңғы әдісті қарастырайық. Төмендегідей кинетикалық теңдеу болсын:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (3.48)$$

мұндағы x – өзгеру дәрежесі, $f(x)$ – белгісіз функция.



Сурет 3.2. Активтелу энергиясын тәжірибелік жолмен анықтау

(3.48) теңдеуді интегралдау арқылы, реакцияның шығымы α берілген мәнге жеруге қажет уақытты табады:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k(T)} \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)} \quad (3.49)$$

(3.49) теңдеуіндегі интеграл температураға тәуелсіз, сондықтан τ_α -ның температураға тәуелділігі аррениустық түрге ие болады:

$$\tau_\alpha(T) = const \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.50)$$

бұдан E_A табуға болады. Егер шығымы $\alpha = 0,5$ болса, тең шығым әдісін *жартылай өзгеру әдісі* деп атайды.

МЫСАЛДАР

Мысал 3-10. Аррениус теңдеуін қолданып, Вант-Гофф ережесі қай температурада және активтелу энергиясында орындалады?

Шешуі. Вант-Гофф ережесін (3.39) жылдамдық константасының дәрежелік тәуелділігі ретінде қарастырамыз:

$$k(T) = B \cdot \gamma^{(T/10)},$$

мұндағы B – тұрақты шама. Жылдамдықтың температуралық коэффициентінің мәні $\sim e = 2,718$ деп, бұл өрнекті Аррениус теңдеуімен (3.40) салыстырамыз:

$$B \cdot \gamma^{(T/10)} \approx A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]$$

Осы жуықталған теңдіктің екі бөлігін де натурал логарифмдейміз:

$$\ln B + \frac{T}{10} \approx \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Алынған қатынасты температура бойынша дифференциалдап, активтелу энергиясы мен температура арасындағы байланысты табамыз:

$$E_A \approx \frac{RT^2}{10}$$

Егер активтелу энергиясы мен температура осы қатынасты қанағаттандырса, онда реакция жылдамдығына температураның әсерін бағалауда Вант-Гофф ережесін қолдануға болады.

Мысал 3-11. 70 °С температурада бірінші ретті реакцияның 40%-ы 60 мин аяқталады. Егер активтелу энергиясы 60 кДж/моль болса, қандай температурада осы реакцияның 80%-ы 120 мин аяқталады?

Шешуі. Бірінші ретті реакция үшін жылдамдық константасы өзгеру дәрежесі арқылы келесі түрде жазылады:

$$k = \frac{1}{t} \frac{\alpha}{\alpha - x} = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha),$$

мұндағы $\alpha = x/a$ – өзгеру дәрежесі. Бұл теңдеуді Аррениус теңдеуін ескеріп, екі температураға жазамыз:

$$A \exp\left[-\frac{E_A}{RT_1}\right] = -\frac{1}{t_1} \ln(1 - \alpha_1), \quad A \exp\left[-\frac{E_A}{RT_2}\right] = -\frac{1}{t_2} \ln(1 - \alpha_2),$$

мұндағы $E_A = 60$ кДж/моль, $T_1 = 343$ К, $t_1 = 60$ мин, $\alpha_1 = 0,4$, $t_2 = 120$ мин, $\alpha_2 = 0,8$. бір теңдеуді екіншісіне бөліп, логарифмдейміз:

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left[\frac{t_2 \ln(1 - \alpha_1)}{t_1 \ln(1 - \alpha_2)} \right]$$

Бұл теңдеуге жоғарыда келтірілген шамаларды қойып, $T_2 = 333$ К = 60 °С табамыз.

Мысал 3-12. N_2O_5 термиялық ыдырау реакциясы үшін, активтену энергиясының мәні 103,5 кДж/моль, ал Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткіш $4,6 \cdot 10^{13}$ тең.

а) -10 °С кезіндегі реагенттің жартылай ыдырау периодын;

б) 50 °С температурада реакцияны 90%-ға аяқтауға қажет уақытты есептеңіз.

Шешуі. Жылдамдық константасын есептейміз:

$$k_{-10} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left[-\frac{103500}{8,314 \cdot 263}\right] = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1},$$

$$k_{50} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left[-\frac{103500}{8,314 \cdot 323}\right] = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

-10 °C температурада реагенттің жартылай ыдырау периоды:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{1,28 \cdot 10^{-7}} = 5,42 \cdot 10^6 \text{ c} = 62,7 \text{ тәулік.}$$

50 °C температурада реакцияны 90%-ға аяқтауға қажет уақыт:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 10}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 2740 \text{ c} = 45,7 \text{ мин.}$$

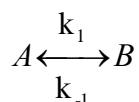
3.5 Күрделі реакциялардың кинетикасы

Бірнеше элементар сатыдан тұратын күрделі реакцияның кинетикасын зерттеу кезінде, *химиялық реакцияның тәуелсіздік принципін* қолданады:

• *Егер жүйеде бірнеше жай реакциялар жүрсе, онда әр реакция басқа реакцияларға тәуелсіз, химиялық кинетиканың негізгі постулатына бағынады.*

Күрделі реакциялардың негізгі типтерін бірінші ретті реакцияның негізінде қарастырамыз.

1. Қайтымды реакциялар:



Бұл сызбанұсқа газ фазасындағы немесе ерітіндідегі изомерлену реакциясын өрнектейді, мысалы, цис-стильбен ↔ транс-стильбен, бутан ↔ изобутан, α-глюкоза ↔ β-глюкоза және т.б.

Массалар әрекеттесу заңы келесі түрде жазылады:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (3.51)$$

Егер А және В заттарының бастапқы концентрациясын сәйкесінше *a* және *b* деп белгілеп, *x* өзгеру дәрежесін енгізсек ($[A] = a - x$, $[B] = b + x$), онда кинетикалық теңдеу мына түрге ие болады:

$$\frac{dx}{dt} k_1(a - x) - k_{-1}(b + x) \quad (3.52)$$

Бұл теңдеуді шешуді тепе-теңдікке жетуге сәйкес өзгеру дәрежесі арқылы өрнектеуге болады:

$$x = x_{\infty}(1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]) \quad (3.53.a)$$

және

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \quad (3.53.б)$$

мұндағы x_{∞} – тура және кері реакциялардың жылдамдықтарының теңдік жағдайымен анықталады:

$$\frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.54.a)$$

бұдан:

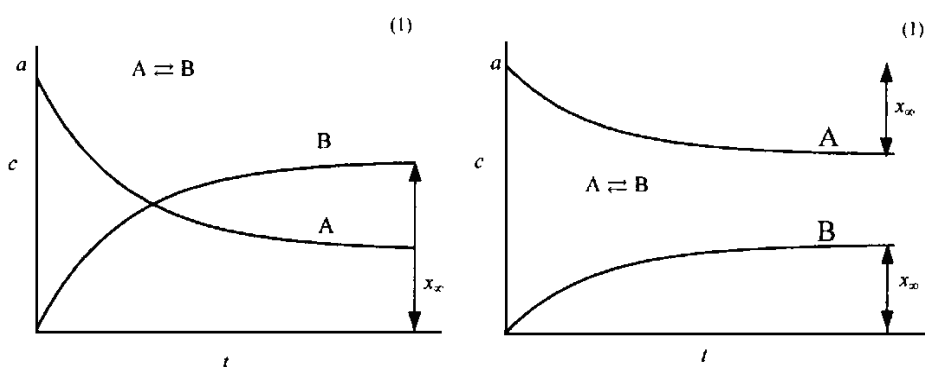
$$x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \quad (3.54.б)$$

Бірінші ретті қайтымды реакцияға (3.53) теңдеуі қайтымсыз реакцияларға (3.12), (3.13) арналған теңдеулердей түрге ие, тек қана бастапқы концентрацияның орнына тепе-теңдік концентрациясы, ал қайтымсыз реакцияның жылдамдық константасы тура және кері реакциялардың константаларының қосындысымен алмастырылады.

$t \rightarrow \infty$ жағдайында константамен сипатталатын тепе-теңдікке жетеді:

$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.55)$$

Бірінші ретті қайтымды реакциялардың кинетикалық қисықтары 3.3 суретте келтірілген.



Сурет 3.3. Бірінші ретті қайтымды реакция үшін реагенттің және өнімнің концентрациясының уақытқа тәуелділігі: (1) $K > 1$; (2) $K < 1$

2. Параллель реакциялар:

Тәуелсіздік принципін ескере отырып, кинетикалық теңдеуді жазамыз:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) \quad (3.56)$$

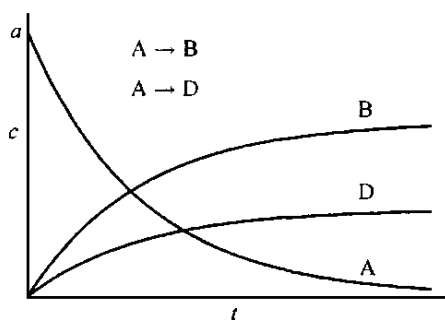
Бұл теңдеуді бірінші ретті бір реакцияныкіндей жазады:

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{a}{a - x} \quad (3.57.a)$$

$$[A] = a - x = a \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (3.57.б)$$

Параллель реакциялар үшін уақыттың кез-келген кезеңінде өнімнің концентрациясының қатынасы тұрақты және элементар сатының жылдамдық константасымен анықталады:

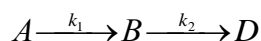
$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.58)$$



Сурет 3.4. Бірінші ретті параллель реакция үшін реагенттің және өнімнің концентрациясының уақытқа тәуелділігі, $k_1 > k_2$

Бірінші ретті екі параллель реакция үшін кинетикалық қисықтар 3.4 суретте келтірілген.

3. Бірізділік реакциялар:

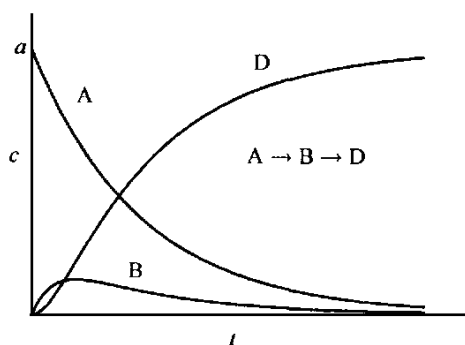


Мұндай реакцияларға дикарбон қышқылының күрделі эфирінің гидролизі жатады.

Бастапқы уақыт кезеңінде А заты ғана болсын. Бұл жүйеге массалар сақталу заңы мен химиялық реакциялардың тәуелсіздік принципін бастапқы $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$ жағдайларымен қолданайық:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] \end{cases} \quad (3.59)$$

Бұл жүйені шешу – заттардың концентрациясын уақыттың функциясы ретінде береді (сурет 3.5):



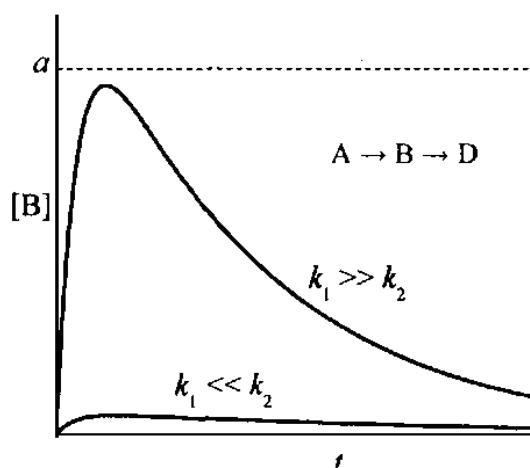
Сурет 3.5. $k_1/k_2 = 0,2$ жағдайында бірінші ретті жүйеде екі бірізді реакциялар үшін заттардың концентрациясының уақытқа тәуелділігі

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t) \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ [D] = a - [A] - [B] \end{cases} \quad (3.60)$$

В аралық затының концентрациясы максимумге мына уақытта жетеді:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \quad (3.61)$$

Бұл максимумның шамасы k_1/k_2 константасының қатынасымен анықталады. Егер ол аз болса, онда аралық өнім тең жинақталып, баяу шығындалады, оның максимал концентрациясы бастапқы реагенттің a концентрациясына дейін жетеді. Егер ол үлкен, яғни $k_1 \gg k_2$ болса, онда аралық өнім жинақталып үлгермей, уақыттың кез-келген кезеңінде оның концентрациясы аз болады (сурет 3.6). Бұл жағдайда кинетикалық теңдеуді талдау үшін жуықталған *квазистационарлық концентрация әдісін* қолдануға (немесе *квазистационарлық жуықтау*) болады.



Сурет 3.6. Екі бірізді реакцияның бірінші және екінші сатыларының жылдамдық константаларының әртүрлі қатынастарындағы жүйеде аралық өнімдердің концентрацияларының уақытқа тәуелділігі

D өнімі үшін кинетикалық қисық майысу нүктесі S – тәрізді түрге ие. (3.59) теңдеу жүйесінен, майысу нүктесіне жету уақыты t_{\max} тең (3.61), яғни [B] максимумға жету уақытымен сәйкес келеді. Майысу нүктесіне дейін D өнімі жедел жинақталып, одан түзілу жылдамдығы төмендейді. Аз уақыт кезеңінде D концентрациясы өте аз болады, оны жүйеде анықтау мүмкін емес. Жүйеде өнім болмаған уақыт кезеңін *индукциялық период* деп атайды. Оның ұзақтығы D затын анықтауда қолданатын әдістің сезімталдығына тәуелді болады.

Егер B аралық өнімі тұрақсыз болса, яғни $k_1 < k_2$, онда біраз уақыттан кейін (3.60) теңдеудегі $\exp(-k_2 t)$ ескермесе де болады, онда

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) \quad (3.62.a)$$

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (3.62.б)$$

Яғни аралық өнім мен реагенттің концентрациясының қатынасы тұрақты болады; ондай күйді *аралық тепе-теңдік* деп атайды. Егер жылдамдықтың бірінші константасы екіншісінен өте аз болса, яғни $k_1 \ll k_2$, онда (3.62.б) өрнегінің бөліміндегі k_1 шаманы ескермеуге болады, осы өрнек мына түрге ие болады:

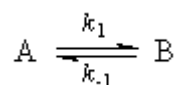
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (3.62.в)$$

Бұл аралық қосылыс пен реагенттің концентрацияларының қатынасы, олардың жартылай ыдырау периодының қатынасына тең екенін көрсетеді. Мұндай күйді *ғасырлық тепе-теңдік* деп атайды. Аралық қосылыстың жартылай ыдырау периодынан уақыттың үлкен болуы, $t \gg \tau_2$ кезінде орын алады.

Күрделі типті, екінші типті реакциялары бар параллель, бірізділікті және қайтымды реакциялар үшін талдау әдістері осындай болады.

МЫСАЛДАР

Мысал 3-13. Бірінші ретті мына қайтымды реакция үшін:



тепе-теңдік константасы $K = 8$, ал $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$. Егер В затының бастапқы концентрациясы 0-ге тең болса, А және В заттарының концентрациялары теңесетін уақытты табыңыз.

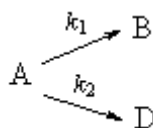
Шешуі. Тепе-теңдік константасынан кері реакцияның жылдамдық константасын табамыз:

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0,4}{8} = 0,05 \text{ с}^{-1}.$$

Есептің берілгені бойынша, А затының дәл жартысы әрекеттесетін уақытты табуымыз қажет. Ол үшін $x(t) = a/2$ мәнін қайтымды реакцияның кинетикалық теңдеуінің шешуіне (3.53.б) және (3.54.б) қоямыз:

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} = \frac{1}{0,45} \ln \frac{0,8}{0,35} = 1,84 \text{ с}.$$

Мысал 3-14. Бірінші ретті параллель реакцияда



В затының шығымы 63% тең, ал А затының 1/3 өзгеруіне 7 мин қажет. k_1 және k_2 табыңыз.

Шешуі. Параллель реакцияларда заттың ыдырауының кинетикалық теңдеуі (3.56) бірінші ретті түрге ие, бұл теңдеуде бір жылдамдық константасының орнына жеке сатылардың жылдамдық константаларының қосындысын қояды. Бірінші ретті реакцияда, А затының уақыт бойынша $1/3$ ($x(t) = a/3$) өзгеруінің константаларының қосындысын $k_1 + k_2$ анықтауға болады:

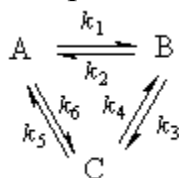
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau_{1/3}} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{3}} = \frac{\ln 1,5}{7,0} = 0,058 \text{ мин}^{-1}.$$

В затының шығымы 63%-ға, ал D – 37%-ға тең. Бұл шығымдардың қатынасы, В және D заттарының соңғы концентрацияларының қатынасына тең болады, сәйкесінше, ол сәйкес жылдамдық константаларының қатынасына тең:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{63}{37}.$$

Бұл теңдеуді алдыңғы теңдеумен шешкенде, $k_1 = 0,037 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,021 \text{ мин}^{-1}$ тең болады.

Мысал 3-15. Келесі тепе-теңдік бар:



$k_1 - k_6$ константалары бір-бірімен қалай байланысқан?

Шешуі. Бұл есептің шешуі *жете тепе-теңдік принципіне* негізделген:

Егер күрделі жүйе тепе-теңдікте болса, онда әрбір элементар сатысында да тепе-теңдік орындалады.

Бұл $A \leftrightarrow B$, $B \leftrightarrow C$ және $C \leftrightarrow A$ үш процесінде тура және кері реакциялардың жылдамдықтары тең екенін көрсетеді:

$$\begin{cases} k_1[A] = k_2[B] \\ k_3[B] = k_4[C] \\ k_5[C] = k_6[A] \end{cases}$$

Үш теңдікті мүшелеп көбейтіп, оң және сол бөліктерін $[A] \cdot [B] \cdot [C]$ тепе-теңдік концентрацияларының көбейтіндісіне бөліп, жылдамдық константаларының арасындағы қатынасты табамыз:

$$k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 = k_2 \cdot k_4 \cdot k_6.$$

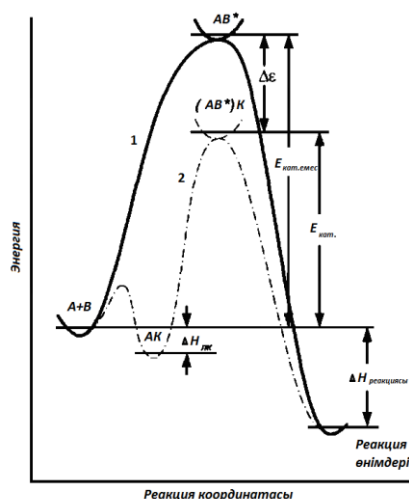
3.6 Катализ

Катализ – катализатор қатысында химиялық реакцияның жылдамдығының өзгеруі. Егер реакция жылдамдығы артса, катализ *оң*, ал жылдамдық азайса, ол

теріс деп аталады. Гомогенді катализде реагенттер мен катализатор бір фазада, гетерогенді катализде – әртүрлі фазада болады.

Катализатор – реакцияға қатысып, оның жылдамдығын өзгертетін, бірақ химиялық реакция аяқталғаннан кейін өзгеріссіз қалатын зат. Реакцияны баяулататын катализаторды *ингибитор* деп атайды. Ақуыз табиғатты биологиялық катализаторды *ферменттер* деп атайды.

Катализатордың әсер ету механизмі – олар бастапқы заттармен аралық өнім түзіп, реакцияның жолын өзгертіп, яғни реакцияның жаңа жолы басқа энергиялық тосқауылмен сипатталып, катализденбеген реакциямен салыстырғанда, активтелу энергиясы өзгереді (сурет 3.7).



Сурет 3.7. Гомогенді реакцияның энергиясы

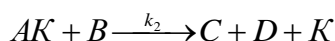
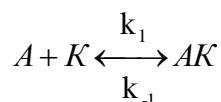
Оң катализ жағдайында активтелу энергиясы азаяды, ал теріс катализде – артады. Егер активтелу энергиясының өзгерісі $\Delta E = E_{кат.емес} - E_{кат.}$, ал катализатор қосқанда (3.40) Аррениус теңдеуіндегі экспонента алдындағы көбейткіш қатты өзгермейді, онда катализденген және катализденбеген реакцияның жылдамдық константаларының қатынасы шамамен тең болады:

$$\frac{k_{кат}}{k_{кат.емес}} \approx \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (3.63)$$

Мысалы, $\Delta E \sim 40 \text{ кДж/моль}$ және $T = 300 \text{ К}$ жағдайында, реакция жылдамдығы $9 \cdot 10^6$ есе артады.

Себебі химиялық реакциядағы термодинамикалық функциялардың өзгеруі, реагент пен өнімнің күйімен анықталады және аралық сатыларға тәуелсіз (Гесс заңы) болса, онда катализатор реакцияның жылу эффектісіне де, Гиббс энергиясына да, тепе-теңдік константасына (қайтымды реакция жағдайында) да әсер етпейді. Соңғы жағдайда катализатор тепе-теңдік күйге жету уақытын өзгертпейді, бірақ ол термодинамикалық сипаттамасын өзгертпейді.

Гомогенді катализ. Гомогенді катализдің қарапайым сызбанұсқасында бір реакцияласатын зат пен катализатордың аралық комплексінің қайтымды түзілуі мен осы комплекстің катализаторды бөле реакция өніміне өзгеруі болады (сурет 3.7):

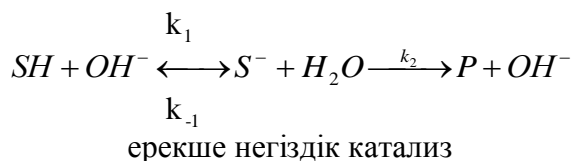
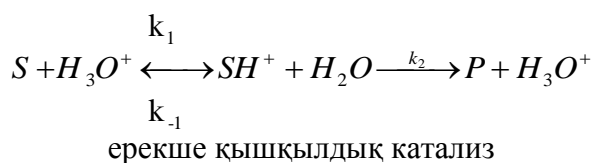


Бұл сызбанұсқаға квазистационарлық жуықтауды қолдану ($k_2 \gg k_1$ жағдайында), өнімнің түзілу жылдамдығын реагентпен катализатордың концентрациясы арқылы өрнектеуге мүмкіндік береді:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K] \quad (3.64)$$

Бұл теңдеу гомогенді-катализдік кинетиканың негізіне жатады. Бұдан, реакция жылдамдығы катализатор концентрациясына тура пропорционал екендігі белгілі, ол көптеген реакциялар үшін тәжірибелік мәліметтермен сәйкес келеді.

Көптеген гомогенді реакциялар қышқылдар немесе негіздермен катализденеді. $H^+(H_3O^+)$ немесе OH^- иондарымен катализденетін реакциялар *ерекше қышқылдық* немесе *негіздік* катализге жатады. Бұл реакциялардың қарапайым механизмдеріне катализдік бөлшек пен субстраттың (S) қайтымды әрекеттесуі мен түзілген комплекстің өнімге (P) өзгеруі болады:



Ерекше қышқылдық катализ спирттердің дегидратациялану реакциясы мен кето-енольды таутомерленуіне сипатты болса, ал ерекше негіздік катализ – альдольдық конденсацияға тән. Күрделі эфирлердің гидролизі қышқылдық та, сілтілік те ортада жеделдейді.

Осыған ұқсас реакциялардың кинетикасын ерекше қышқылдық катализ негізінде қарастырайық. Катализдік реакцияның жылдамдығы, субстраттың протондалған түрінің концентрациясына пропорционалды болады:

$$r = k_2 [SH^+] \quad (3.65)$$

Квазитепе-теңдікті жуықтауда бұл концентрацияны субстраттың негізділік константасы арқылы өрнектеуге болады:

$$K_h = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}} = \frac{[SH^+]}{[S]} \frac{\gamma_{SH^+}}{\gamma_S} \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} \quad (3.66)$$

$$[SH^+] = K_b[S] \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} = K_b[S]h_0 \quad (3.67)$$

мұндағы γ – активтік коэффициенттер, a – активтік.

$$h_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O}}{a_{H_2O}} \quad (3.68)$$

K_b мәні белгілі индикатордың көмегімен анықталатын ортаның қышқылдығы. h_0 мәні үлкен болған сайын, субстрат күшті протондалған. Сұйытылған сулы ерітіндіде барлық активтік коэффициенттер және судың активтігі 1-ге тең, сондықтан қышқылдық гидроксоний ионының концентрациясымен сәйкес келеді: $h_0 = [H_3O^+]$.

Теріс мәнмен алынған қышқылдықтың логарифмін *Гамметтің қышқылдық функциясы* деп атайды:

$$H_0 = -\lg h_0 \quad (3.69)$$

Активтігі концентрациядан едәуір өзгеше концентрлі сулы ерітінділерінің ортасының қышқылдығын сипаттау үшін бұл шаманы қолданады. Сұйытылған сулы ерітінділерде қышқылдық функциясы сутектік көрсеткішпен сәйкес келеді: $H_0 = \text{pH}$.

Субстраттың уақыт кезеңіндегі концентрациясы, оның бастапқы концентрациясымен материалдық баланс теңдеуімен байланысты: $[S]_0 = [S] + [SH^+]$. Бұл қатынасты, сонымен бірге (3.65) және (3.67) теңдеулерді ескере отырып, катализдік реакцияның жылдамдығын субстраттың бастапқы концентрациясы арқылы өрнектейміз:

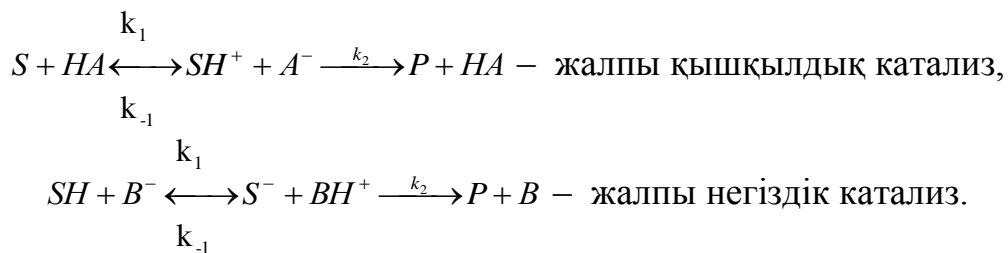
$$r = k[S]_0 \quad (3.70)$$

мұндағы жылдамдықтың тиімді константасы k ортаның жылдамдығына h_0 тәуелді:

$$k = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0} \quad (3.71)$$

Әртүрлі қышқылдықты ерітіндідегі жылдамдық константасын өлшеп, k_2 және K_b мәндерін анықтауға болады.

Жалпы қышқылдық немесе негіздік катализ қышқылмен (НА) немесе Бренстед негізімен (В) жүзеге асады:



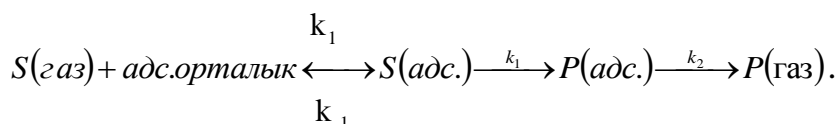
Бұл жағдайда катализдік эффект катализатордың қызметін атқаратын қышқыл немесе негіздің табиғатына тәуелді болады. Бұл тәуелділік, негізінен, қышқыл немесе негіздің күшімен анықталады.

Гетерогенді катализ. Қатты катализатордың бетінде жүретін катализдік реакцияларда негізгі бес сатысын қарастыруға болады:

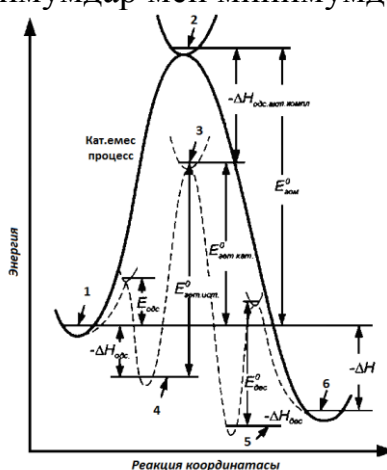
- 1) катализатор бетіне заттың диффузиясы;
- 2) заттың қайтымды адсорбциясы;
- 3) адсорбциялық қабат бетіндегі реакция;
- 4) беттен өнімнің қайтымды адсорбциясы;
- 5) реакция өнімінің беттен көлемге диффузиясы.

Катализдік реакцияның жалпы жылдамдығы, осы сатылардың ең баяу жылдамдығымен анықталады.

Егер диффузияны қарастырмай, адсорбция ↔ десорбция тепе-теңдігі тез орнайды деп есептесек, онда катализдік реакцияның жылдамдығы адсорбциялық қабаттағы реакция жылдамдығымен анықталады. Гетерогенді катализдің қарапайым механизмі мына сызбанұсқамен өрнектеледі:



Катализатор бетінде жүретін реакцияның энергиясын қарастырған кезде (сурет 3.8), реагенттердің адсорбция процесімен (1 → 4), өнімнің десорбциясымен (5 → 6) және адсорбциялық қабаттағы химиялық реакциямен байланысты қосымша максимумдар мен минимумдар пайда болады.



Сурет 3.8. Гетерогенді катализ кезіндегі гомогенді реакцияның энергиясының өзгеруі

Гетерогенді реакцияның байқалмалы активтену энергиясы $E_{\text{байқ.гетер.}}$ адсорбциялық қабаттағы нақты активтелу энергиясынан реагенттің адсорбциясының жылу эффектісінің шамасына аз:

$$E_{\text{байқ.гет.}} = E_{\text{накт.гет.}} - |\Delta H_{\text{адс.}}| \quad (3.72)$$

Гетерогенді реакциялар үшін массалар әрекеттесу заңы бойынша, реакция жылдамдығы бетті реагенттермен толтыру дәрежесі мен бос орталықтар көбейтіндісіне пропорционал:

$$r = k_l \theta_{S_i}^{v_i} \dots \theta_0^{\Delta n} \quad (3.73)$$

мұндағы θ толтыру дәрежесі адсорбциялық тепе-теңдік жағдайында Ленгмюр теңдеуімен анықталады:

$$\theta_{S_i} = \frac{K_{L,S_i} p_{S_i}}{1 + \sum_k K_{L,S_k} p_{S_k} + \sum_k K_{L,P_k} p_{P_k}}, \quad \theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_k K_{L,S_k} p_{S_k} + \sum_k K_{L,P_k} p_{P_k}} \quad (3.74)$$

(K_L – адсорбциялық тепе-теңдік константасы, p – парциалдық қысым). Сонымен, гетерогенді катализдік реакцияның жылдамдығы реагенттердің және реакция өнімдерінің қысымымен анықталады.

3.7 Фотохимиялық реакциялар

Көптеген химиялық реакциялар электрмагниттік сәулелену әсерімен жүреді. Сәулеленудің әртүрлі түрлері молекуладағы әртүрлі қозғалыстарды, яғни айналмалы, тербелмелі, электронды қозғалыстарды активтеуге қабілетті. Сәулеленудің бір квантының энергиясы λ толқын ұзындығымен мына теңдеумен байланысады:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.75)$$

мұндағы ν – сәулелену жиілігі, h – Планк тұрақтысы, c – жарық жылдамдығы.

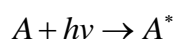
Бір моль жарық квантын кейде эйнштейн деп те атайды. Спектроскопия мен атомдық физикада энергияның өлшем бірлігі ретінде «кері сантиметр», см^{-1} қолданылады. Кері сантиметрмен өрнектелген сәулелену энергиясы толқын ұзындығымен мына қатынаспен байланысқан:

$$E = \frac{1}{\lambda}, \quad (3.76)$$

Көптеген фотохимиялық реакцияларды қоздыру үшін көрінетін немесе ультракүлгін сәулелері қолданылады.

Фотохимияның бірінші заңына сәйкес (Гротгус (1817), Дрепер (1830)), фотохимиялық өзгерулер тек қана зат сіңіретін жарықтың әсерінен жүреді. Фотохимияның екінші заңын Штарк пен Эйнштейн (1912) қорытындылаған: әрбір сіңірілген фотон, бір молекуланың фотохимиялық қозуын туғызады. Бұл заң көп квантты процестер жүріп, бір молекула бірнеше кванттық сәулеленуді жұтатын, күшті жарық өрісінде бұзылады.

Молекула көрінетін немесе ультракүлгін сәулелерін сіңіргенде, ол қозған электрондық күйге өтеді:

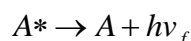


Қозған молекула келесі өзгерістерге – біріншілік фотофизикалық және фотохимиялық процестерге ұшырайды.

Біріншілік фотофизикалық процестер.

1. Тербелмелі релаксация – нақты электрондық күйде ішкі еркіндік дәрежесі бойынша тербелмелі энергияның шашырауына (диссипация) алып келеді. Тербелмелі релаксация $10^{-11} - 10^{-12}$ с өтеді.

2. Флуоресценция – бірдей мультиплеттік күйдің арасында сәулеленіп ауысу, мысалы, синглет-синглет. Жарық шыққан кезде, бастапқы электрондық күйге келеді:



3. Ішкі конверсия – бірдей мультиплетті электрондық күй арасындағы ауысу.

4. Интеркомбинациялық конверсия – әртүрлі мультиплетті электрондық күй арасындағы ауысу.

5. Фосфоросценция – әртүрлі мультиплетті күй арасындағы сәулеленіп ауысу.

Біріншілік фотохимиялық процестер.

Заттар жарықты сіңіру кезінде электронды-қозған молекулалардың әртүрлі химиялық өзгерулері жүреді.

Біріншілік фотохимиялық процестердің негізгі типтері мыналар:

1. Радикалдарға диссоциациялану.
2. Молекулаға диссоциациялану.
3. Молекулаішілік қайта топталу.
4. Изомерлену.
5. Сутегі атомының үзілуі.
6. Димерлену.
7. Иондалу.

Фотохимиялық реакциялардың тиімділігі *кванттық шығыммен* сипатталады, ол реакцияласқан молекула санының сіңірілген фотон санына қатынасына тең:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}, \quad (3.77)$$

Барлық фотохимиялық реакцияларды кванттық шығымның мәні бойынша 3 топқа бөлуге болады:

1. $\varphi = 1$, бромциклогексан немесе сутек пероксидінің түзілуі.
2. $\varphi < 1$, ацетонның немесе аммиактың ыдырауы. Кванттық шығымның мұндай мәні біріншілік процесс нәтижесінде тұрақты молекула түзіліп, фотохимиялық реакция аяқталуын көрсетеді.

3. Егер біріншілік реакцияда реакцияға қабілетті бөлшектер, мысалы, бос радикалдар түзілсе, онда екіншілік процестер – тізбекті реакциялар немесе рекомбинациялану мүмкін. Бұл жағдайда кванттық шығымның тәжірибелік мәні 1-ден едәуір үлкен болуы мүмкін. Кванттық шығымның жоғары мәні

($\varphi > 1$) тізбекті реакцияның жүруін дәлелдейді, Мысалы, сутегі мен хлордың фотохимиялық реакциясы үшін кванттық шығымы $10^4 \div 10^6$ құрайды. Газ фазасындағы және ерітіндідегі кейбір фотохимиялық реакциялардың кванттық шығымы кесте 3.1 келтірілген.

Біртекті ортаның монохроматты жарық шоғырын сіңіруі, Ламберт-Бер заңына бағынады:

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl}), \quad (3.78)$$

мұндағы I_0 – түскен жарықтың қарқындылығы (уақыт бірлігіндегі энергия), I – сіңірілген жарық қарқындылығы, k – сіңіру коэффициенті, l – сіңірілген қабат қалыңдығы, c – заттың молярлық концентрациясы.

Кесте 3.1. Кейбір фотохимиялық реакциялардың кванттық шығымдары

Реакция	Жағдайы	Толқын ұзындығы, нм (сіңіретін зат)	Кванттық шығым
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	газ фазасы	300 – 500 (Cl_2)	$10^4 \div 10^6$
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	газ фазасы	400 – 436 (Cl_2)	10^3
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	газ фазасы	500 – 578 (Br_2)	$0 \div 2$
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	газ фазасы	207 – 254 (HBr)	2
$3/2 O_2 \rightarrow O_3$	газ фазасы	207 – 254 (O_2)	2
$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$	газ фазасы	172 (O_2)	1
$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	газ фазасы	200 – 220 (NH_3)	$0,14 \div 0,2$
$(CH_3)_2CO \rightarrow CO + C_2H_6$	газ фазасы	313 (ацетон)	0,2
$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2$	сулы ерітінді	366 – 436 ($HClO$)	2
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	сулы ерітінді	275 – 366 (H_2O_2)	$20 \div 500$
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	сулы ерітінді	185 – 230 (CH_3COOH)	0,5

Бұл заңды логарифмдік өрнектесек:

$$\lg \frac{I_0}{I_0 - I} = \varepsilon cl, \quad (3.79)$$

ε сіңірудің молярлық коэффициенті (экстинкция) k коэффициентке пропорционал болады: $\varepsilon = k/\ln(10)$. Бұл теңдеудің сол бөлігіндегі шаманы *оптикалық тығыздық* деп атап, A әрпімен (ағылшынша *absorbance* – сіңіру) белгілейді. Логарифм астындағы мәннің бөлімінде, сіңіру қабатынан өткен жарықтың қарқындылығын өрнектейді. Өткен жарық қарқындылығының бастапқы қарқындылыққа қатынасын *өткізу коэффициенті* T деп атайды:

$$T = \frac{I_0 - I}{I_0}, \quad (3.80)$$

$$A = -\lg T, \quad (3.81)$$

Вант-Гофф заңына сәйкес, фотохимиялық реакцияға түскен зат мөлшері, сіңірілген жарық энергиясына пропорционал болады. Ламберт-Бер және Вант-

Гофф заңдарынан, біріншілік фотохимиялық реакцияның жылдамдығының өрнегін аламыз:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \varphi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-kcl}), \quad (3.82)$$

мұндағы φ – реакцияның кванттық шығымы.

Егер сіңірілетін қабаттың қалыңдығы аз болса, яғни $kcl \ll 1$, онда фотохимиялық реакция реагент бойынша бірінші ретке ие болады:

$$r = (\varphi I_0 kl) \cdot c, \quad (3.83)$$

Егер сіңірілетін қабаттың қалыңдығы үлкен болса, яғни $kcl \gg 1$, онда барлық жарық сіңіріліп, реакция жылдамдығы I_0 шамасымен анықталып, реакция реагент бойынша нөлінші ретке ие болады:

$$r = \varphi I_0, \quad (3.84)$$

Фотохимиялық реакциялар қарапайым және термиялық реакциялардан едәуір өзгеше болады. Біріншіден, термиялық реакцияларда энергия бойынша тепе-теңдікті таралатын молекулалар қатысады, бұл кезде, реакцияның энергиялық тосқауылынан өтетін энергия қоры бар молекула үлесі тек қана температурамен реттеледі. Фотохимиялық реакцияларда қозу дәрежесі біріншіден, жарық шашырау сипаттамалары – қозған молекуланымен анықталатын қарқындылығына, қозу энергиясын туғызатын толқын ұзындығына тәуелді.

Екіншіден, термиялық әрекеттесумен салыстырғанда, жарық әсерінен молекулалар қозған электрондық күйге келетін жолмен жүреді.

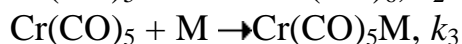
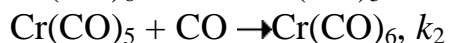
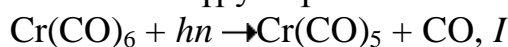
МЫСАЛДАР

Мысал 3-16. Толқын ұзындығы 436 нм жарық 900 с бойына бром және көк қышқылының CCl_4 -тегі ерітінділері арқылы өтті. Орташа сіңірілген энергиясы $1.919 \cdot 10^{-3}$ Дж/с тең. Фотохимиялық реакция нәтижесінде бромның мөлшері $3,83 \cdot 10^{19}$ молекулаға азайды. Кванттық шығымы нешеге тең?

Шешуі. Реакция нәтижесінде $1.919 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1.73$ Дж жарық энергиясы сіңірілді. 1 моль кванттың энергиясы $E = N_A hc / \lambda = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 436 \cdot 10^{-9} = 2.74 \cdot 10^5$ Дж құрайды. Сіңірілген жарық квантының моль саны $n(h\nu) = 1.73 / 2.74 \cdot 10^5 = 6.29 \cdot 10^{-6}$ тең. Реакцияның кванттық шығымы мынаған тең:

$$n(Br_2) / n(h\nu) = (3,83 \cdot 10^{19} / 6.02 \cdot 10^{23}) / 6.29 \cdot 10^{-6} = 10.$$

Мысал 3-17. $Cr(CO)_6$ -тің М заты қатысындағы фотолизі келесі механизммен жүруі мүмкін:



Сіңірілген жарық қарқындылығы өте аз деп есептеп: $I \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$, $d[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]/dt = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$ теңдеуіндегі f факторды табыңыз. $1/f$ -тың $[\text{M}]$ -ге тәуелділігінің сызбанұсқасы сызықты екенін көрсетіңіз.

Шешуі. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ аралық өнімге квазистационарлық концентрация жуықтауын қолданамыз:

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5]}{dt} = 0 = I - k_2[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{CO}] - k_3[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{M}] + k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$$

Бұл өрнектен $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ квазистационарлық концентрациясын табуға болады:

$$[\text{Cr}(\text{CO})_5] = \frac{I + k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]}{k_2[\text{CO}] + k_3[\text{M}]} \approx \frac{k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]}{k_2[\text{CO}] + k_3[\text{M}]}$$

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}$ реакция өнімінің түзілуі мынаған тең:

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]}{dt} = k_3[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{M}] - k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$$

$[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ квазистационарлық концентрациясының мәнін қойып, табамыз:

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]}{dt} = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$$

мұндағы f факторы келесі түрде анықталады:

$$f = \frac{k_2 k_4 [\text{CO}]}{k_2 [\text{CO}] + k_3 [\text{M}]}$$

$1/f$ кері шамасы $[\text{M}]$ -ге сызықты тәуелді:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{k_4} + \frac{k_3}{k_2 k_4 [\text{CO}]} \cdot [\text{M}]$$

ЕСЕПТЕР

3-1. $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$ аммиак синтезінің жылдамдығы азот пен сутектің концентрациясы арқылы қалай өрнектеледі?

3-2. Егер аммиак синтезі реакциясының теңдеуін мына түрде жазсақ, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, оның жылдамдығы қалай өзгереді?

3-3. Газ фазалы элементар $\text{A} = 2\text{D}$ реакциясының қысымын 3 есе арттырғанда, оның жылдамдығы неше есе артады?

3-4. 2-ші ретті газ реакциясының жылдамдық константасы 25°C кезінде 10^3 л/(моль·с) тең. Егер кинетикалық теңдеу атмосфералық қысыммен өрнектелсе, осы константа неге тең болады?

3-5. Тура және кері реакциялардың жылдамдық константалары 2,2 және 3,8 л/(моль·с) тең. Бұл реакциялар төменде берілген механизмдердің қайсысымен жүруі мүмкін а) $\text{A} + \text{B} = \text{D}$; б) $\text{A} + \text{B} = 2\text{D}$; в) $\text{A} = \text{B} + \text{D}$; г) $2\text{A} = \text{B}$?

3-6. $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ыдырау реакциясы 2-ші ретті және жылдамдық константасы $k = 5,95 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с) тең. 1 атм қысымда және 600 К температурада реакцияның жылдамдығын есептеңіз.

3-7. А және В заттарының концентрациясы сәйкесінше, $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л және 2,0 моль/л тең болғанда, 2-ші ретті $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ реакциясының жылдамдығы $2,7 \cdot 10^{-7}$

моль/(л·с) тең. Жылдамдық константасын есептеңіз.

3-8. $A + B \rightarrow 2D$ 2-ші ретті реакцияның А және В заттарының бастапқы концентрациялары 1,5 моль/л тең болды. $[A] = 1,0$ моль/л жағдайында реакцияның жылдамдығы $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) тең. $[B] = 0,2$ моль/л жағдайындағы жылдамдық константасы мен реакцияның жылдамдығын есептеңіз.

3-9. $A + B \rightarrow 2D$ 2-ші ретті реакцияның А және В заттарының бастапқы концентрациялары сәйкесінше, 0,5 және 2,5 моль/л тең болды. $[A] = 0,1$ моль/л жағдайында реакция жылдамдығы бастапқы жылдамдықтан неше есе аз?

3-10. 1-ші ретті реакцияның 30%-ы 7 мин аяқталады. Қанша уақыттан кейін реакция 99%-ға аяқталады?

3-11. ^{90}Sr радиоактивті изотоптың жартылай ыдырау периоды 28,1 жыл. Егер адам организміне осы изотоптың 1,00 мг түссе, а) 18 жылдан кейін, б) 70 жылдан кейін осы стронцийдің қаншасы қалады?

3-12. $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ 1-ші ретті реакцияның жылдамдық константасы 320°C жағдайында $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ тең. Егер осы температурада 2 сағ бойына реакция жүрсе, SO_2Cl_2 қанша пайызы ыдырайды?

3-13. $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} \rightarrow 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ 1-ші ретті реакцияның жылдамдық константасы 25°C жағдайында $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ тең. N_2O_5 жартылай ыдырау периоды неге тең? Егер бастапқы қысымы 500 мм с.б. тең болса, а) 10 с, б) 10 мин кейін жүйенің қысымы нешеге тең болады?

3-14. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHNO}_2^-$ реакциясы 2-ші ретті және жылдамдық константасы 0°C жағдайында $k = 39,1$ л/(моль·мин) тең. 0,004 М нитроэтан және 0,005 М NaOH бар ерітінділер дайындалды. Қанша уақыттан кейін 90% нитроэтан әрекеттеседі?

3-15. 67°C температурада азот (V) оксиді $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{r})} = 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ ыдырайды.

Реагент концентрациясының уақытқа тәуелділігі келесі мәліметтермен өрнектеледі:

t , мин	0	1	2	3	4	5
$[\text{N}_2\text{O}_5]$, моль/л	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

Реакцияның ретін, жылдамдық константасын және N_2O_5 жартылай ыдырау уақытын анықтаңыз.

3-16. $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ аммоний цианатының мочевиінеға изомерлену кинетикасы зерттелді. Массасы 22,9 г аммоний цианатын суда ерітіп, ерітінді көлемін 1,00 л дейін жеткізді. Ерітіндідегі мочевиінің мөлшерін өлшеген кезде, келесі мәліметтерді алды:

t , мин	0	20,0	50,0	65,0	150
m (мочев.), г	0	7,0	12,1	13,8	17,7

Реакцияның ретін, жылдамдық константасын және реакция басталғаннан кейін 300 мин өткен соң аммоний цианатының массасын анықтаңыз.

3-17. Егер реакция 20°C кезінде 2 сағ аяқталса, қай температурада реакция 15 мин соң аяқталатынын Вант-Гофф ережесінің көмегімен есептеңіз. Реакцияның температуралық коэффициенті 3 тең.

3-18. 323 К заттың жартылай ыдырау уақыты 100 мин, ал 353 К – 15 мин тең.

Жылдамдықтың температуралық коэффициентін анықтаңыз.

3-19. а) 300 К; б) 1000 К жағдайында температураны 10 °С арттырғанда реакция жылдамдығы 3 есеге арту үшін, активтелу энергиясы қандай болу керек?

3-20. 1-ші ретті реакцияның активтелу энергиясы 25 ккал/моль және экспонента алдындағы көбейткіші $5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ тең. Қай температурада осы реакцияның жартылай ыдырау уақыты а) 1 мин; б) 30 күнді құрайды?

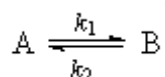
3-21. 1-ші ретті қайтымсыз реакцияда 125 °С кезінде 20 мин бастапқы заттың өзгеру дәрежесі 60% құрады, ал 145 °С кезінде осындай өзгеру дәрежесіне 5,5 мин жетті. Осы реакцияның жылдамдық константасы мен активтелу энергиясын табыңыз.

3-22. 25 °С кезінде 1-ші ретті реакцияның 30%-ы 30 мин аяқталады. Егер активтелу энергиясы 30 кДж/моль тең болса, қай температурада 40 мин 60% аяқталады?

3-23. 25 °С кезінде 1-ші ретті реакцияның 70%-ы 15 мин аяқталады. Егер активтелу энергиясы 50 кДж/моль тең болса, қай температурада 15 мин 50% аяқталады?

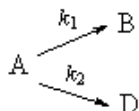
3-24. 393 К кезінде 1-ші ретті реакцияның жылдамдық константасы $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ және 413 К кезінде $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ тең. Осы реакцияның экспонента алдындағы көбейткішін есептеңіз.

3-25. 1-ші ретті қайтымды реакцияның $K_{\text{т.т.}} = 10$, ал $k_1 = 0,2 \text{ с}^{-1}$ тең.



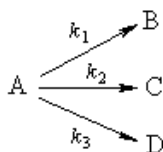
Егер В затының бастапқы концентрациясы 0-ге тең болса, А және В заттарының концентрациялары тең болатын уақытты есептеңіз.

3-26. 1-ші ретті параллель реакцияда В затының шығымы 53%, ал А затының 1/3-не ыдырау уақыты 40 с тең.



k_1 және k_2 табыңыз.

3-27. А затының ыдырау реакциясы параллель үш бағыттан жүруі мүмкін:



Реакция басталғаннан кейін 5 мин соң қоспадағы өнімдердің концентрациясы мынаған тең болды: $[B] = 3,2 \text{ моль/л}$, $[C] = 1,8 \text{ моль/л}$, $[D] = 4,0 \text{ моль/л}$. Егер А затының жартылай ыдырау периоды 10 мин тең болса, $k_1 - k_3$ жылдамдық константаларын есептеңіз.

3-28. $A \rightarrow 2B + C$ фотохимиялық реакциясының кванттық шығымы 210 тең. Реакция нәтижесінде 0,300 моль А затынан $2,28 \cdot 10^{-3}$ моль В заты түзілді. А заты қанша фотон сіңірді?

4 ЭЛЕКТРХИМИЯ

4.1 Электродит ерітінділерінің термодинамикасы

Электродиттер деп құрамында елеулі мөлшерде иондары бар және иондық өткізгіштікке ие заттарды немесе жүйелерді атайды. Олар *қатты электродиттер, балқымалар және электродит ерітінділері* деп бөлінеді. Дәлірек қарастырсақ, электродиттер деп *электродиттік диссоциация* процесінің нәтижесінде ерітіндіде молекулалары иондарға ыдырауға қабілетті заттарды атайды.

Электродиттік диссоциациялану қабілеттілігіне байланысты электродиттерді *күшті* және *әлсіз* деп бөледі. Сұйытылған ерітінділерде күшті электродиттер толығымен иондарға диссоциацияланады. Әлсіз электродиттер ерітіндіде жартылай диссоциацияланған. Электродиттің диссоциацияланған молекулалар үлесін *диссоциациялану дәрежесі* деп атайды. Электродиттің α – диссоциациялану дәрежесі K – диссоциациялану константасымен *Оствальдтың сұйылту заңы* арқылы байланысқан. Бинарлы электродиттер үшін Оствальдтың сұйылту заңы:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V} \quad (4.1)$$

мұндағы c – электродиттің молярлық концентрациясы, $\frac{1}{V}$ – ерітіндіні сұйылту, яғни 1 моль электродит бар көлем.

Электродиттер диссоциациялануы кезінде ерітіндіде бөлшектер саны артатындықтан, электродит ерітінділері коллигативтік қасиеттерге ие болады. Бейэлектродит ерітінділерінің коллигативтік қасиеттерін өрнектейтін теңдеуге түзету i – *Вант-Гоффың изотондық коэффициентін* енгізіп, электродит ерітінділерінің қасиеттерін де өрнектеуге болады, мысалы:

$$\pi = icRT \text{ немесе } \Delta T_{\text{қату}} = iKt \quad (4.2)$$

Изотондық коэффициент электродиттің α – диссоциациялану дәрежесімен байланысты:

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (4.3)$$

мұндағы v – бір молекуланың диссоциациялануы кезінде түзілетін иондар мөлшері.

Электродит ерітінділерін бейэлектродит ерітінділері сияқты, термодинамикалық өрнектеу кезінде активтік әдісін қолданады. Нақты ерітінділердің қасиеттерін сипаттағанда, концентрацияның орнына a – активтік енгізіледі:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (4.4)$$

m_i – концентрация мен γ_i – активтік коэффициенттің көбейтіндісін a_i – *активтік түрінде* өрнектейді:

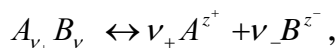
$$a_i = \gamma_i m_i \quad (4.5)$$

Электродиттердің активтігін бейэлектродит ерітінділерінің активтігі сияқты тәжірибе жүзінде ерітінділердің коллигативтік қасиеттері – бу қысымын, осмостық қысымды, қайнау және қату температураларын, сонымен бірге

гальваникалық элементтің электр қозғаушы күшін (ЭҚК) өлшеу арқылы анықтауға болады.

Электрстатикалық ионаралық әрекеттесу нәтижесінде, электролит ерітінділерінде идеал ерітінділермен салыстырғанда, едәуір ауытқу байқалады.

Диссоциация кезінде ν_+ – катионға және ν_- – анионға ыдырайтын күшті электролит ерітіндісінде



электролиттің химиялық потенциалы иондардың химиялық потенциалдарының қосындысынан тұрады:

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (4.6)$$

Иондардың химиялық потенциалы мына өрнектермен сипатталады:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ = \mu_+^0 + RT \ln(\gamma_+ m_+) \quad (4.7-a)$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- = \mu_-^0 + RT \ln(\gamma_- m_-) \quad (4.7-b)$$

мұндағы μ_+^0 және μ_-^0 – стандартты химиялық потенциалдар, γ_+ және γ_- – катион және анионның активтік коэффициенттері.

(4.6) теңдеуіне (4.7) өрнегін қойып:

$$\mu = (\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0) + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}) = \mu^0 + RT \ln(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}) \quad (4.8-a)$$

немесе

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \cdot m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}) \quad (4.8-a)$$

Тәжірибе жүзінде a_+ – катионның және a_- – анионның активтіктерін анықтау мүмкін емес, сондықтан a_{\pm} – орташа иондық активтік ұғымын енгізеді:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4.9)$$

мұндағы $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Сонымен бірге, γ_{\pm} – активтіктің орташа иондық коэффициентін анықтайды:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4.10)$$

және m_{\pm} – орташа иондық моляльдығын да анықтайды:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4.11)$$

мұндағы $m = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-}$ – электролит ерітіндісінің моляльдығы.

Онда $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$, электролиттің химиялық потенциалының (4.8) теңдеуі келесі түрде жазылады:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^{\nu} = \mu^0 + RT \ln(a_{\pm})^{\nu} \quad (4.12)$$

және электролиттің активтігі мынаған тең:

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \quad (4.13)$$

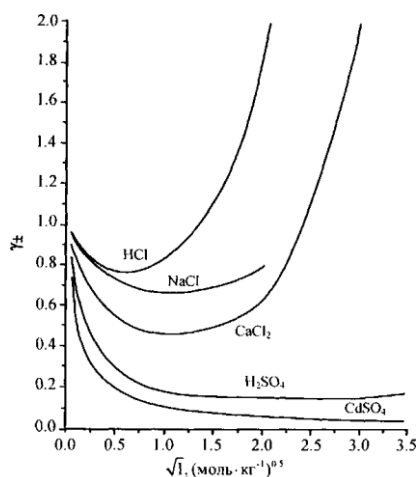
Иондық күштердің эмпирикалық ережесі бойынша, иондардың активтік коэффициенттері ерітіндідегі иондардың нақты түріне тәуелсіз, ол тек қана ерітіндінің I – иондық күшіне ғана тәуелді:

$$I = 0,5 \sum_i m_i z_i^2 \quad (4.14)$$

мұндағы z_i – ион заряды (протон зарядының өлшем бірлігінде), m_i – оның молярлық концентрациясы.

Бұл ереже $0,01$ моль·кг⁻¹ концентрацияға дейін және $0,1$ моль·кг⁻¹ дейін жуықтап орындалады.

Кейбір күшті электролиттер үшін γ_{\pm} – активтіктің орташа иондық коэффициентінің \sqrt{I} -ге тәуелділігі 4.1-суретте келтірілген.



Сурет 4.1. Кейбір күшті электролиттер үшін γ_{\pm} – активтіктің орташа иондық коэффициентінің \sqrt{I} -ге тәуелділігі

Жоғары иондық күшінің мәнінде γ_{\pm} – активтіктің орташа иондық коэффициентінің мәні бірден едәуір үлкен болады.

Күшті электролиттердің сұйытылған ерітіндісінде активтік коэффициентін Дебай-Хюккель теориясының көмегімен есептеуге болады. Бұл теорияның бастапқы жағдайлары мынадай:

- Ерітіндіде электролит толық диссоциацияланған.
- Еріткіш ε – диэлектрлік өтімділікке ие үздіксіз орта болып табылады, иондар айналасындағы ε өзгеруі есепке алынбайды.
- Иондар арасындағы электрстатикалық әрекеттесу ғана ескеріледі, ал ион-дипольдық әрекеттесу, ассоциаттардың түзілуі және т.б. ескерілмейді.
- Ерітіндідегі иондардың таралуы *иондық атмосфера* моделімен өрнектеледі. Иондарды реттеуге ұмтылатын электрстатикалық әрекеттесу мен оларды хаосты орналастыруға ұмтылатын жылулық қозғалыс – екі факторының әсерінен әрбір ионның (орталық) айналасында туындайтын иондардың орташа таралуын иондық атмосфера деп қарастырады. Сыртқы электр өрісі болмаған жағдайда иондық атмосфера шар симметриясы болады, ал оның заряды шамасы жағынан орталық ион зарядына тең, ал таңбасы жағынан оған қарама-қарсы болады.
- Орталық ионның айналасындағы зарядтың таралуы зарядтың көлемдік тығыздығы мен орталық ионнан r ара-қашықтықтағы потенциалмен байланыстыратын Пуассон теңдеуімен өрнектеледі.

• Электрстатикалық күштің әсерінен пайда болатын ерітіндідегі иондардың таралуы Больцман таралуымен өрнектеледі.

Жоғарыда келтірілген жорамалдарды ескере отырып, *Дебай-Хюккельдің бірінші жуықтау теориясы* алынады, сонымен бірге оны орташа иондық коэффициент үшін *Дебай-Хюккельдің шектік заңы* деп те атайды:

$$I\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (4.15)$$

мұндағы z_+ және z_- – катион мен анионның заряды, I – ерітіндінің иондық күші, A – еріткіштің температурасы мен тығыздығы және диэлектрлік өтімділігіне тәуелді константа:

$$A = \frac{(2\pi\rho N_A)^{\frac{1}{2}}}{\ln 10} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.16)$$

25 °С температурада сулы ерітінді үшін A мәні $0,510 \text{ моль}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{кг}^{\frac{1}{2}}$ тең. Жеке иондардың активтік коэффициенттерін есептеу үшін (4.15) теңдеуін мына түрде қолданады:

$$I\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I} \quad (4.17)$$

(4.15) теңдеуі $0,01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ иондық күшке дейін жуықтап орындалады.

Ионның соңғы өзінің өлшемін ескере отырып, *Дебай-Хюккельдің екінші жуықтау теориясы* алынады:

$$I\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} \quad (4.18)$$

мұндағы B параметрі ерітіндідегі ионның тиімді диаметрімен байланысты. (4.18) теңдеуі $0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ иондық күшке дейін жуықтап орындалады.

(4.18) теңдеудің жуықталған түрі болып, Гюнтельберг теңдеуі табылады:

$$I\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (4.19)$$

мұндағы B параметрі барлық электролиттер үшін бірге тең деп есептеледі. Бұл теңдеуде эмпирикалық параметрлер болмағандықтан, қолдануға ыңғайлы және $0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ концентрацияға дейінгі көптеген электролиттердің күйін өрнектейді.

Ерітіндінің концентрациясы артқан сайын активтік коэффициентінің өсуін өрнектеу үшін (4.19) теңдеуге CI көбейтіндісін (C – эмпирикалық параметр) енгізіп, *Дебай-Хюккельдің үшінші жуықтау теориясы* алынады:

$$I\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI \quad (4.20)$$

B және C параметрлерін сәйкестеп тандап алған кезде, бұл теңдеу арқылы $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ иондық күшке дейінгі активтік коэффициенттерінің тәжірибелік мәліметтерін өрнектеуге мүмкіндік береді.

МЫСАЛДАР

Мысал 4-1. Егер активтіктің орташа иондық коэффициенті $\gamma_{\pm} = 0,518$ тең болса, 25° С $0,1 \text{ м}$ CaCl_2 электролит ерітіндісінің a активтігін және a_{\pm} орташа иондық активтігін есептеңіз.

Шешуі.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} = \gamma_{\pm} m (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}, \text{ мұндағы } \nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$
$$a_{\pm} = 0,518 \cdot 0,1 \cdot (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = 8,223 \cdot 10^{-2}$$
$$a(\text{CaCl}_2) = (a_{\pm})^{\nu} = 5,56 \cdot 10^{-4}$$

Жауабы. $a_{\pm} = 8,223 \cdot 10^{-2}$; $a(\text{CaCl}_2) = 5,56 \cdot 10^{-4}$.

Мысал 4-2. Иондық күші $0,24$ моль·кг⁻¹ тең Na_2SO_4 ерітіндісінің моляльдық концентрациясын есептеңіз.

Шешуі.

$$I = 0,5(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2),$$

мұндағы m_1 және m_2 – тұз катионы мен анионының моляльдығы, сәйкесінше $m_1 = 2m$ және $m_2 = m$, мұндағы m – Na_2SO_4 ерітіндісінің моляльдығы. Бұдан

$$0,24 = 0,5(2m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2)$$
$$m = 0,08 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Жауабы. $m = 0,08$ моль·кг⁻¹.

Мысал 4-3. 25°C AgCl судағы ерігіштігі $1,274 \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹ тең.

- а) $\text{AgCl}_{(к)} \rightarrow \text{Ag}^{+}_{(с)} + \text{Cl}^{-}_{(с)}$ реакциясы үшін стандарттық Гиббс энергиясын;
б) K_2SO_4 $0,020$ моль·кг⁻¹ сулы ерітіндісіндегі AgCl ерігіштігін есептеңіз.

Шешуі.

- а) $\text{AgCl}_{(к)} \rightarrow \text{Ag}^{+}_{(с)} + \text{Cl}^{-}_{(с)}$ реакциясы үшін тепе-теңдік константасы:

$$K = a(\text{Ag}^{+}) \cdot a(\text{Cl}^{-}) = \gamma_{\pm}^2 m_{\pm}^2.$$

Ерітіндінің иондық күші

$$I = m = 1,274 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Онда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot (1,274 \cdot 10^{-5})^{0,5} = -1,82 \cdot 10^{-3}$$

бұдан $\gamma_{\pm} = 0,996$.

Сәйкесінше

$$K = 0,996^2 (1,274 \cdot 10^{-5})^2 = 1,61 \cdot 10^{-10}$$

Бұдан

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = +55,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

- б) K_2SO_4 ерітіндісінің иондық күші $0,020$ моль·кг⁻¹:

$$I = 0,5 \cdot (2 \cdot 0,020 \cdot 1^2 + 0,020 \cdot 2^2) = 0,060 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Онда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot (0,060)^{0,5} = -0,12$$

бұдан $\gamma_{\pm} = 0,76$.

AgCl ерігіштігі

$$m = K^{0,5} / \gamma_{\pm} = (1,61 \cdot 10^{-10})^{0,5} / 0,76 = 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

4.2 Электродит ерітінділерінің электр өткізгіштігі

Электродит ерітіндісінің электр тогын өткізу қабілетін электродиттердің диссоциациялануынан түзілген иондар қамтиды. Ерітінділердің электр өткізгіштігін (кондуктометрия) тәжірибе жүзінде зерттеу – физика-химиялық

талдаудың маңызды бағыттарының бірі және электролиттердің диссоциациялану дәрежесі мен константасы, қиын еритін тұздардың ерігіштігі сияқты ерітіндінің әртүрлі қасиеттері жөнінде ақпаратты алуға мүмкіндік береді. Эквиваленттік нүктесін ерітіндінің электр өткізгіштігінің өзгеруі бойынша анықтайтын *кондуктометрлік титрлеу* де қолданылады.

K ерітіндінің электрөткізгіштігі – R кедергіге кері шама:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad (4.21)$$

мұндағы ρ – меншікті кедергі, S – электродтардың ауданы, l – электродтар арасындағы ара-қашықтық, κ – меншікті электрөткізгіштік (меншікті кедергіге кері шама).

СИ жүйесінде электр өткізгіштіктің өлшем бірлігі сименс ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$).

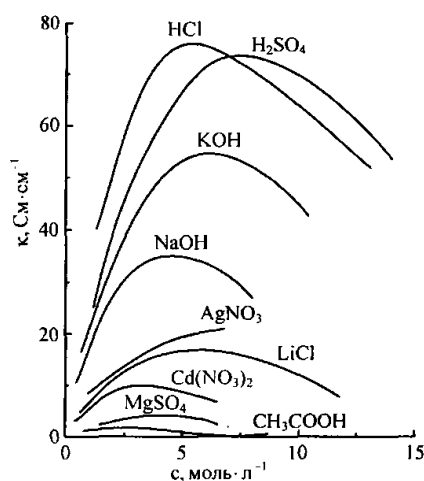
Ерітіндінің κ («каппа») меншікті электрөткізгіштігі деп, ара-қашықтығы 1 м, аудандары 1 м² екі электрод арасындағы (көлемі 1 м³) ерітіндінің өткізетін электр тогын айтамыз. СИ жүйесінде меншікті электрөткізгіштікті $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ немесе $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ өлшейді. Сонымен бірге $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ немесе $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ қолданылады.

(4.21) теңдеуден

$$\kappa = K \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (4.22)$$

Сонымен, ерітіндінің өлшенген R кедергі шамасынан κ анықтау үшін электродтардың ауданы мен олардың ара-қашықтығы қажет. Тәжірибеде бұл шамаларды өлшемейді, тек ұяшықтың константасын $k = \frac{l}{S}$ (өлшем бірлігі см^{-1}) анықтайды. Ұяшық константасын k дәл белгілі мәніне ие ерітіндінің (көп жағдайда белгілі концентрациялы KCl ерітіндісі қолданылады) электр өткізгіштігін өлшеу арқылы анықтайды. Ұяшық константасын біле отырып, меншікті электр өткізгіштікті мына формуламен есептейді:

$$\kappa = K \cdot k = \frac{k}{R} \quad (4.23)$$



Сурет 4.2. Кейбір электролиттердің меншікті электр өткізгіштігінің концентрацияға тәуелділігі

Меншікті электр өткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі 4.2-суретте келтірілген. Барлық электролиттер үшін бұл тәуелділік максимум арқылы өтеді. Концентрацияның төмен мәндерінде электр өткізгіштіктің концентрацияға байланысты өсуі ерітіндіде иондар санының өсуімен анықталады. Концентрация одан әрі өссе, меншікті электр өткізгіштік керісінше азаяды. Электр өткізгіштіктің жоғары концентрацияда төмендеуінің себептері, күшті және әлсіз электролиттер үшін әртүрлі. Күшті электролиттер үшін электр өткізгіштіктің төмендеуі, концентрация көбейген кезде иондық атмосфераның тығыздығы мен ерітіндінің тұтқырлығы өсіп, ион жылдамдығының төмендеуімен байланысты. Ал әлсіз электролиттер үшін олардың ерітіндісінде иондық атмосфераның тығыздығы аз, бірақ электр өткізгіштіктің төмендеуі концентрация өскенде диссоциациялану дәрежесінің азаюына байланысты болады.

Молярлы электр өткізгіштік λ меншікті электр өткізгіштікпен мына қатынас бойынша байланысты:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V \quad (4.24)$$

мұндағы c – ерітіндінің молярлық концентрациясы, $V = 1/c$ – ерітіндіні сұйылту.

СИ жүйесінде молярлы электр өткізгіштікті $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ өлшейді.

Егер (4.24) теңдеуінде молярлық концентрацияның орнына эквиваленттік концентрацияны (нормальдық) қолданса, эквивалентті электр өткізгіштік λ деген ұғым қолданылады. Эквивалентті электр өткізгіштікті $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ өлшейді; сонымен бірге $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ және $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ өлшем бірліктері де қолданылады. Молярлы электр өткізгіштік – эквивалентті электр өткізгіштік пен заттың бір моліндегі эквивалент санының көбейтіндісіне тең болады.

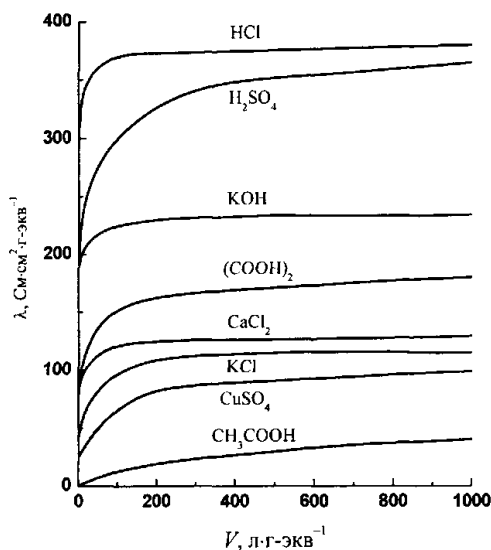
Эквивалентті электр өткізгіштігі деп, бір-бірінен ара-қашықтығы 1 м орналасқан параллель электродтар арасындағы еріген электролиттің 1 г-экв бар ерітінді көлемінің электр өткізгіштігін айтамыз. Сонымен, ерітіндінің кез-келген концентрациясында электродтар арасында 1 г-экв еріген электролит болады, сондықтан ерітіндінің концентрациясы өзгерген кезде, эквивалентті электр өткізгіштіктің өзгеруі диссоциациялану дәрежесінің (әлсіз электролиттер үшін) немесе ион аралық әрекеттесулердің (күшті электролиттер үшін) өзгеруімен қамтылады.

Электролит ерітінділерінің концентрациясы өскен сайын, эквивалентті электр өткізгіштіктің мәні төмендейді, ал ерітіндіні сұйылтқан сайын оның мәні жоғарылайды. Ерітіндіні сұйылту кезінде электр өткізгіштік белгілі-бір максимал мәнге жетіп, одан әрі сұйылтқанда өзгермей, тұрақты мәнін сақтайды. Электр өткізгіштіктің осы тұрақты максимал мәнін шексіз сұйылған ерітіндінің *шекті эквивалентті электр өткізгіштігі* λ^0 деп атайды. Шексіз сұйытылған ерітіндіде электролит толығымен диссоциацияланады және иондардың бір-бірімен электрстатикалық әсерлесуі жойылады (сур.4.3.)

Күшті электролиттердің сұйытылған ерітіндісінде Кольрауштың эмпирикалық теңдеуі орындалады:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c} \quad (4.25)$$

λ және λ^0 – ерітіндінің c концентрациясындағы және шексіз сұйылуындағы эквивалентті электр өткізгіштігі, A – нақты электролит пен еріткіштің (берілген температурадағы) константасы.



Сурет 4.3. Кейбір электролиттер үшін эквивалентті электр өткізгіштіктің сұйылуға тәуелділігі

Әлсіз электролиттердің ерітінділерінде λ және λ^0 электролиттің диссоциациялану дәрежесі α -мен Аррениус теңдеуі арқылы байланысады:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha \quad (4.26)$$

Сонымен бірге, Оствальдтың сұйылту заңы да орындалады. Ол бинарлы электролиттер үшін келесі түрде жазылады:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V} \quad (4.27.a)$$

мұндағы K – әлсіз электролиттің диссоциациялану константасы.

(4.26) теңдеуді (4.27.a) теңдеуіне қойып, Оствальдтың сұйылту заңының тағы бір теңдеуін аламыз:

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)} \quad (4.27.б)$$

Түрлендіруден кейін келесі теңдеуді аламыз:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda c}{K (\lambda^0)^2} \quad (4.27.б)$$

Сонымен, $1/\lambda$ -ның λc -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызып, қисықтың көлбеулік бұрышы мен ордината осін қиятын кесіндінің мәндері арқылы K және λ^0 мәндерін табуға болады.

Электролиттердің электр өткізгіштігі ерітіндідегі иондардың қозғалыс жылдамдықтарымен байланысты. Ерітіндідегі ионның қозғалыс жылдамдығы v_i [$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$] электр өрісінің кернеулігіне E [$\text{В}\cdot\text{м}^{-1}$] пропорционал:

$$v_i = u_i E \quad (4.28)$$

Пропорционалдық коэффициенті u_i [$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{В}^{-1}$] ионның *абсолюттік қозғалғыштығы* деп аталады.

$u_i F$ көбейтіндісі (F – Фарадей тұрақтысы) ионның қозғалғыштығы λ_i [$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{В}^{-1}$] деп аталады:

$$\lambda_i = u_i F \quad (4.29)$$

Шексіз сұйылту кезіндегі ионның қозғалғыштығы ионның *шектік қозғалғыштығы* деп аталып, λ_i^0 белгісімен белгіленеді.

Ионның еркін қозғалысы жөніндегі *Кольрауш заңына* сәйкес, электролиттің шексіз сұйытылған ерітіндісінің электр өткізгіштігі, оның катионы мен анионының осы ерітіндідегі электр өткізгіштіктерінің қосындысына тең екенін көрсетеді:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (4.30)$$

Бұл заңның физикалық мағынасы, электролит ерітіндісінде иондар бір-біріне тәуелсіз электр тогын тасымалдайтындығында.

Жеке ионның шектік қозғалғыштығын табу үшін, ерітіндінің жалпы электр өткізгіштігіне әр ионның үлесін білу қажет. Ерітіндіден өткен жалпы токтың қандай бөлігін катион, қандай бөлігін анион тасымалдайтынын анықтау үшін иондардың *тасымалдау саны* t_i деген ұғым енгізілді. Бинарлы электролит үшін:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (4.31.a)$$

және

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (4.31.б)$$

Егер ерітіндіде бірнеше электролит болса, i -ші ионның тасымалдау саны:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i}, \quad (4.31.в)$$

анықтама бойынша $\sum t_i = 1$. Катион мен анионның тасымалдау санын біле отырып, (4.30) теңдеу бойынша жеке ионның шектік қозғалғыштығын есептеуге болады.

МЫСАЛДАР

Мысал 4-4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ пропион қышқылының $0,135$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$ ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $4,79\cdot 10^{-2}$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ тең. Егер H^+ және $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ шектік қозғалғыштығы сәйкесінше $349,8$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ және $37,2$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ құраса, ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін, қышқылдың диссоциациялану константасын және ерітіндінің рН анықтаңыз.

Шешуі.

$$\lambda^0 = 349,8 + 37,2 = 387,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{0,135} = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = 3,55/387,0 = 0,009.$$

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{0,009^2 \cdot 0,135}{1 - 0,009} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}.$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,91.$$

Жауабы. $\lambda = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\alpha = 0,009$; $K = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\text{pH} = 2,91$.

Мысал 4-5. 18 °С температурада BaCO_3 судағы қаныққан ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $2,540 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Судың меншікті электрөткізгіштігі $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ тең. 18 °С температурада Ba^{2+} және CO_3^{2-} иондарының қозғалғыштығы сәйкесінше, 55 және 66 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ тең. Тұзды толық диссоциацияланады деп, ал иондардың қозғалғыштығын шексіз сұйылту кезіндегі қозғалғыштыққа тең деп есептеп, 18 °С температурадағы BaCO_3 судағы ерігіштігін $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ өлшем бірлігінде есептеңіз.

Шешуі.

$$\kappa(\text{BaCO}_3) = \kappa(\text{ер-ді}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = 2,540 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-5} = 2,495 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

$$\lambda^0(\text{BaCO}_3) = \lambda^0(\text{Ba}^{2+}) + \lambda^0(\text{CO}_3^{2-}) = 55 + 66 = 121 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

$$c = \frac{\kappa}{\lambda^0} = \frac{2,495 \cdot 10^{-3}}{1,21} = 0,206 \text{ г-экв} \cdot \text{м}^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Жауабы. $c = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Мысал 4-6. 18 °С температурада $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5%-тік ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $4,38 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, ал оның тығыздығы – $1,038 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ тең. Ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін және ерітіндідегі тұздың байқалмалы диссоциациялану дәрежесін есептеңіз. 18 °С температурада Mg^{2+} және NO_3^- иондарының қозғалғыштығы сәйкесінше, 44,6 және 62,6 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ тең.

Шешуі.

$$c = \frac{\omega \cdot \rho}{M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{0,05 \cdot 1,038}{148} = 0,35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 0,70 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{4,38}{0,70} = 62,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

$$\lambda^0 = 44,6 + 62,6 = 107,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = 62,5/107,2 = 0,583.$$

Жауабы. $\lambda = 62,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, $\alpha = 0,583$.

4.3 Электрхимиялық тізбектер

Электрхимиялық тізбектер – электролит ерітіндісіне немесе бір-бірімен жанасатын екі әртүрлі ерітінділерге батырылған екі электродтан тұратын

жүйелер. Электр энергиясын өндіруге қабілетті электрхимиялық тізбектерді *гальваникалық элементтер* деп атайды.

4.3.1 Тізбектердің жіктелуі

Химиялық реакцияның тотығу-тотықсыздану жүйесінде («токтүзуші») жүретін Гиббс энергиясы, *химиялық тізбектерде* электр энергиясының көзі болып табылады. Гальваникалық элементтегі тотығу және тотықсыздану реакциялары («жартылай реакциялар») кеңістікпен бөлінген әртүрлі электродтарда жүреді. Тотығу процесі жүретін электродты – *анод*; ал тотықсыздану процесі жүретін электродты – *катод* деп атайды. Тотығу процесінде анодта түзілген электрондар сыртқы тізбекпен катодқа жылжып, тотықсыздану процесіне қатысады. Әртүрлі жартылай тотығу-тотықсыздану реакцияларын құрастырып, көптеген гальваникалық элементтер алуға болады.

Концентрациялық тізбектер бірдей электродтардан тұрады, бірақ тотығу-тотықсыздану процесіне қатысатын заттардың концентрациялары өзгеше болады.

Концентрациялық тізбектерді әртүрлі концентрациялы ерітінділі немесе әртүрлі қысымды газды газ электродтарынан тұратын бірінші және екінші текті электродтардан құрастыруға болады. Егер электрхимиялық тізбектің ұшында бірдей металл болса, онда оны *дұрыс ажыратылған* деп атайды. Тәжірибеде электрхимиялық тізбектің екі ұшына бірдей металл өткізгіштерін (мысалы, мыс) жалғау арқылы алады. Дұрыс ажыратылған тізбектің ұштарындағы потенциалдар айырымы *электр қозғаушы күш (ЭҚК)* деп аталады.

Егер тұрақты температура мен қысымда гальваникалық элемент қайтымды жұмыс жасаса, онда оның ЭҚК онда жүретін химиялық реакцияның ΔG байланысты. Бұл жағдайда Гиббс энергиясының азаюы, жүйе жасайтын пайдалы жұмысқа, яғни гальваникалық элемент жасайтын электр жұмысына тең болады:

$$\Delta G = -nFE, \quad (4.32)$$

мұндағы n – реакцияға қатысатын электрон саны, F – Фарадей тұрақтысы, E – элементтің ЭҚК.

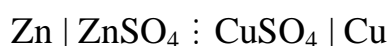
Егер әртүрлі ерітінділердің арасында бөлу шекарасы болмаса (яғни, *тасымалданбайтын* тізбек болса) және тізбектің ЭҚК сыртқы электр тогының көзінен потенциалдар айырымымен орныны толтырса, онда электрхимиялық тізбектер тепе-теңдікті болады. *Тасымалданатын* тізбектер толық тепе-теңдікте болмайды, себебі екі ерітіндінің бөлу шекарасында катион мен анионның диффузиясы жүреді. Нәтижесінде бөлу шекарасында шекара арқылы катион мен анионның әртүрлі жылдамдықты тасымалдануымен қамтылатын қосымша потенциалдар айырымы – *диффузиялық потенциал* пайда болады. Әртүрлі концентрациялы бірдей 1-1 зарядты екі ерітіндінің бөлу шекарасында пайда болатын диффузиялық потенциалдың шамасын жуықтап бағалау үшін, Планк-Гендерсон теңдеуінің жеке түрін қолданады:

$$E_d = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (4.33)$$

мұндағы a_1 және a_2 – шекаралас ерітіндідегі иондардың орташа активтігі, λ_+ және λ_- – катион мен анионның қозғалғыштығы.

Жалпы жағдайда диффузиялық потенциалды есептеуге арналған өрнек күрделі түрге ие. Жеке иондардың активтіліктері белгісіз болғандықтан, диффузиялық потенциалды дәл есептеу мүмкін емес. ЭҚК тізбегіне диффузиялық потенциал анықталмаған үлес қосады. Диффузиялық потенциалды азайту үшін, ерітінділер арасына катион және анион қозғалғыштықтары шамамен бірдей (KCl, KNO₃, NH₄NO₃), бейтарап тұздың концентрлі ерітіндісі бар тұз көпіршесі батырылады. Нәтижесінде екі ерітіндінің арасындағы бір шекара екі шекарамен алмасады: 1-ші ерітінді – тұз көпіршесі – тұз көпіршесі – 2-ші ерітінді. Бірақ бұл шекараларда диффузиялық потенциалдардың шамалары бірдей, ал таңбалары қарамақарсы болады, сондықтан ЭҚК қосынды үлесі күрт азайып, тәжірибе қателігімен салыстырғанда, ескермеуге болады.

Гальваникалық элемент үшін келесі жазу түрі қабылданған (Даниель-Экоби элементінің мысалында):

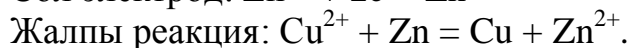
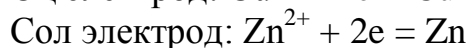


немесе



мұндағы вертикал сызық | әртүрлі фазалар арасындағы бөлу шекарасын, пунктирлі вертикал сызық : – әртүрлі ерітінділер арасындағы шекараны, ал қос вертикал сызық || – тұз көпіршесін бейнелейді. Гальваникалық элементте анодты сол жақ бөлігінде жазады.

Электродтық реакцияларды (тотығу да, тотықсыздану да) әдетте тотықсыздану реакциясы түрінде жазады, сондықтан гальваникалық элементтегі жалпы реакцияны оң және сол электродтарда жүретін реакциялардың арасындағы айырымы ретінде жазады:



Элементтің ЭҚК оң және сол электродтардың айырымына тең болады:

$$E = E_o - E_c \quad (4.34)$$

Егер элементтің ЭҚК оң болса, онда реакция өздігінен жүреді, себебі (4.32) теңдеу бойынша, бұл реакция үшін $\Delta G < 0$. Егер элементтің ЭҚК теріс болса, онда кері реакция өздігінен жүреді.

4.3.2 Электродтық потенциалдар

E электродтың потенциалын *Нернст теңдеуі* бойынша есептейді:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (4.35)$$

мұндағы a_{Ox} және a_{Red} – электродтық реакцияға қатысатын заттың тотыққан және тотықсызданған түрінің активтігі, E^0 – электродтың *стандартты потенциалы* ($a_{Ox} = a_{Red} = 1$ жағдайында), n – жартылай реакцияға қатысатын электрондар саны, R – газ тұрақтысы, T – абсолюттік температура; F – Фарадей тұрақтысы. 25°C жағдайында

$$E = E^0 + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (4.36)$$

Сәйкесінше, гальваникалық элементтің стандартты ЭҚК стандартты потенциалдардың айырымына тең болады:

$$E^0 = E_o^0 - E_c^0 \quad (4.36)$$

және ол онда жүретін химиялық реакцияның стандартты ΔG^0 байланысты:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4.37)$$

Электродтық потенциалдың абсолюттік мәнін анықтау мүмкін емес.

Тәжірибеде зерттелетін электродтың және стандартты салыстыру электродының потенциалдарының айырымын өлшейді. Зерттелетін электродта жүретін, реакцияға қатысатын барлық заттардың активтілігі бірге, ал газды электродтар үшін газ қысымы 1 бар (10^5 Па) тең болған жағдайда стандартты электродтық потенциалды өлшейді. Сулы ерітінділер үшін салыстыру электроды ретінде барлық температура жағдайында потенциалы нөлге тең *стандартты сутекті электродты* қолданады. E^0 электродтың стандартты электродтық потенциалы зерттелетін электрод пен стандартты сутекті электродтан құралған электрхимиялық тізбектің стандартты ЭҚК тең болады. Бұндай тізбекті сызбанұсқа түрінде бейнелеген кезде, сутекті электродты сол жағына, ал зерттелетін электродты оң жағына жазады. Мысалы, мырыш және мыс электродтарының стандартты электродтық потенциалы тізбектің ЭҚК ретінде анықталады:



және 25°C жағдайында $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$, $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,340 \text{ В}$.

Тікелей тәжірибелік өлшеулерден басқа, сәйкес химиялық реакциялардың стандартты ΔG^0 мәндерін біле отырып, (4.37) теңдеу бойынша стандартты электродтық потенциалды есептеуге болады.

Кейбір стандартты электродтық потенциалдың мәндері қосымшада келтірілген (Қ-8).

Стандартты электродтық потенциалдың мәндерін біле отырып, гальваникалық элементтің стандартты ЭҚК есептеуге болады. Мысалы, Даниель-Якоби элементінің стандартты ЭҚК:

$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,340 - (-0,763) = 1,103 \text{ В.}$$

4.3.3 Электродтардың жіктелуі

Электродтар электродтық процестерге қатысатын заттардың химиялық табиғатына байланысты жіктеледі.

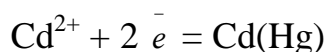
Бірінші текті электродтарда тотықсызданған түрі – металл электроды, ал тотыққан түрі – осы металдың ионы (жай және комплексті) болып табылады. Бірінші текті электродтар *катион бойынша қайтымды* (яғни олардың потенциалы катион активтігінің функциясы болып табылады). Бірінші текті электродтың мысалына Даниель-Якоби элементінің электродтары жатады:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (4.38)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (4.38)$$

Егер электродтық процестерге таза қатты немесе сұйық заттар қатысса, олардың активтігі бірге тең болады.

Бірінші текті электродтарға амальгамды электродтар жатады, онда тотықсызданған түрі – металл мен сынаптан түзілген амальгама болады. Амальгамды электродтың мысалына, Вестон элементінде қолданылатын кадмий электроды жатады:



Амальгамды электродтың потенциалы, катионның ерітіндідегі активтігінің де, амальгамадағы металдың активтігінің де функциясы болады:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}} \quad (4.39)$$

Екінші текті электродтар металдан және оның беті осы металдың қиын еритін тұзымен қапталады және олар осы тұздың құрамындағы анионы бар ерітіндіге батырылады. Тотыққан түрі – қиын еритін тұздан, ал тотықсызданған түрі – металл мен тұздың анионынан тұрады. Екінші текті электродтар *анион бойынша қайтымды* (яғни олардың потенциалы анион активтігінің функциясы болып табылады). Екінші текті электродтың мысалдарына кең тараған салыстыру электродтары жатады:

- *хлоркүміс электроды* ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^{-}$ деп белгіленеді);

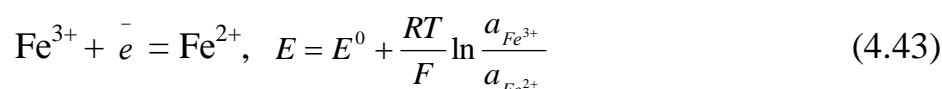
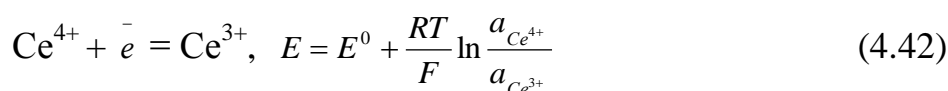


$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (4.40)$$

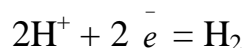
- *каломельді электрод* (Hg | Hg₂Cl₂ | Cl⁻ деп белгіленеді);
электродтық реакциясы $Hg_2Cl_2 + 2 e^- = 2Hg + 2Cl^-$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Hg}^2 a_{Cl^-}^2} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (4.41)$$

Тотығу-тотықсыздану немесе *редокс-электродтар* реакцияға қатыспайтын, бірақ заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің арасында электрондарды тасымалдайтын инертті металдан (мысалы, платина) тұрады. Мысалы:



Тотығу-тотықсыздану электродтарына *газды электродтар* жатады. Газды электродтар электродтық процеске қатысатын газы бар инертті металдан тұрады. Тотықсызданған түрі – газдан, ал тотыққан түрі – ерітіндідегі иондардан тұрады. Газды электродтың кең тараған белгілі мысалына *сутекті электроды* жатады. Оны мына түрде жазады: Pt | H₂ | H⁺; электродтық реакция:



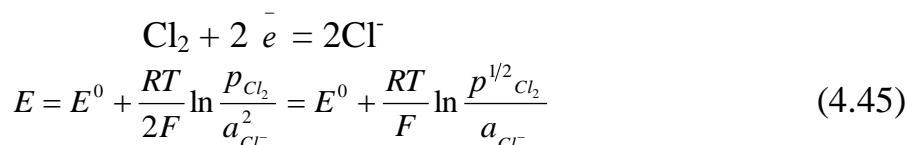
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{f_{H_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{f_{H_2}^{1/2}} \quad (4.44.a)$$

мұндағы f_{H_2} – сутектің фугитивтігі, оны аз қысымда қысымға теңестіруге болады:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (4.44.б)$$

Сонымен, сутекті электродтың потенциалы H⁺ ионының активтігіне де, газтәрізді H₂ қысымына да тәуелді болады.

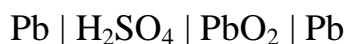
Анион бойынша қайтымды газды электродтың мысалына хлор электродын қарастыруға болады. Электродтық реакция:



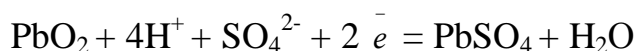
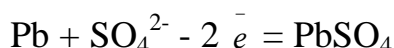
4.3.4 Химиялық ток көздері

Химиялық ток көздері гальваникалық элементтер, аккумуляторлар және отындық элементтер деп бөлінеді. *Гальваникалық элементтер* (біріншілік

элементтер) бір реткі әсердің ток көздері болып табылады, себебі разрядталу процесінде реагенттердің шығынынан кейін олар жұмысқа қабілетсіз болады. *Аккумуляторларды* (екіншілік элементтер) бірнеше рет қолдануға болады, себебі олар арқылы сырттан тұрақты токты өткізгенде, шығындалған реагенттердің регенерациясы (аккумулятордың зарядталуы) жүреді. Аккумуляторлардың кең тараған түріне қорғасын аккумуляторы жатады:



Аккумулятордың бір электроды қорғасыннан, ал екіншісі PbO_2 қапталған қорғасыннан тұрады. Электролит ретінде 30%-дық H_2SO_4 сулы ерітіндісін қолданады. Аккумулятор электродтарында келесі процестер жүреді:



Қосынды реакциясы:



Аккумулятордың разрядталуы кезінде бұл реакция солдан оңға қарай, ал зарядталуында – оңнан солға қарай жүреді.

Отындық элементтер ұзақ уақыт бойына үздіксіз жұмыс жасауға қабілетті, себебі электродтарға үздіксіз реагенттерді жеткізіп тұрады.

4.3.5 Потенциометрия

Потенциометрия – электрхимиялық тізбектердің ЭҚК өлшеу арқылы электродтық потенциалдарды тәжірибе жүзінде анықтауға негізделген физика-химиялық талдау әдісі. Потенциометрия көмегімен токтүзуші реакциялардың термодинамикалық сипаттамаларын, электролиттердің активтік коэффициентін, ерітіндінің рН және т.б. анықтауға болады.

Термодинамикалық сипаттамаларды анықтау

Гальваникалық элементтің стандартты ЭҚК біле отырып, ΔG^0 және элементте жүретін реакцияның тепе-теңдік константасын есептеуге болады:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) \quad (4.46)$$

Мысалы, Даниель-якоби элементінде жүретін реакцияның тепе-теңдік константасы мынаған тең:

$$K = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1,10}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,54 \cdot 10^{37}$$

Әртүрлі температурада элементтің ЭҚК өлшей отырып, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ – ЭҚК температуралық коэффициентін анықтауға болады, оны біле отырып, гальваникалық элементте жүретін реакцияның ΔS және ΔH есептеуге болады:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (4.47)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (4.48)$$

pH анықтау

Сутектік көрсеткішті (pH) сутек ионының активтігінің ондық теріс логарифмі арқылы анықтайды:

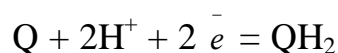
$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (4.49)$$

Егер электродтық процеске сутек ионы қатысса, ондай электродты ерітіндінің pH-н анықтауға қолдануға болады. Ол үшін сутекті электродты қолдануға болады. (4.48) теңдеуді ескере отырып, (4.44) теңдеуден сутекті электродтың потенциалы үшін келесі өрнекті аламыз:

$$E = E^0 - 0,0591pH - 0,0296\lg p_{H_2} \quad (4.50)$$

Сонымен, тұрақты қысымда сутекті электродтың потенциалы pH сызықты функциясы болып табылады.

Ерітіндінің pH анықтау үшін хингидронның судағы қаныққан ерітіндісіне батырылған платина электроды, яғни *хингидронды электродты* қолдануға болады. $Q \cdot QH_2$ – хингидрон, хинон $Q = C_6H_4O_2$ және $QH_2 = C_6H_4O_2H_2$ эквимольярлы комплексінен тұрады. Электродтық реакциясы былай жазылады:



Хингидронды еріткенде, хинон мен гидрохинонның эквимольярлы қоспасы үзіледі, сондықтан $a_Q \approx a_{QH_2}$, және хингидронды электродтың потенциалы мынаған тең:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0,0591pH \quad (4.51)$$

pH өлшеу үшін ұшы арнайы шыныдан жасалған, жұқа қабатты шардан тұратын, шыны түтікшелі мембранадан тұратын *шыны электродты* жиі қолданады. Түтікшенің ішінде белгілі концентрациялы HCl ерітіндісіне батырылған салыстыру электроды – көп жағдайда хлоркүміс электроды болады. Шыны электродтың потенциалы ерітіндінің pH-на сызықты тәуелді:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0,0591pH \quad (4.52)$$

Шыны электродтың стандартты потенциалы, оның жеке сипаттамасы болып табылады, сондықтан рН анықтау алдында, электродты буферлі ерітіндінің көмегімен калибрлейді.

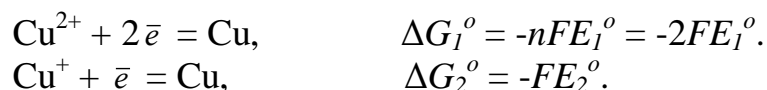
Шыны электродтан басқа, белгілі ионға талғамды сезімтал электродтар – *ион талғамды электродтар* да қолданылады. Ондай электродтарды белгілі концентрациялы (активті) ерітіндімен калибрлеуден кейін, әртүрлі иондардың концентрациясын (активтігін) анықтау үшін қолданады.

Сонымен бірге, эквиваленттік нүктесін өлшеу электродтарының сәйкес потенциалдарының өзгеруі бойынша анықтайтын, *потенциометрлік титрлеуді* де кеңінен пайдаланады. Қышқыл немесе сілті қосқанда ерітіндінің рН-ын шыны электродтың көмегімен өлшейтін қышқылдық-негіздік титрлеуді жиі қолданады.

МЫСАЛДАР

Мысал 4-7. Cu^{2+}/Cu және Cu^+/Cu электродтары үшін қосымша (Қ-8) мәліметтері бойынша, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ электродының стандарттық электродтық потенциалын есептеңіз.

Шешуі.



Бірінші теңдеуден екіншісін алсақ, онда:



$$\Delta G_3^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} - \Delta G_2^{\circ}$$

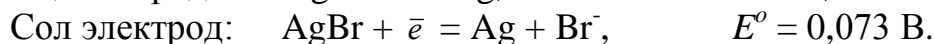
болғандықтан:

$$E_3^{\circ} = 2E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = +0,153 \text{ В.}$$

Мысал 4-8. $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$ реакциясы жүретін гальваникалық элементтің сызбанұсқасын құрастырыңыз.

25 °С элементтің ЭҚК, ΔG° және реакцияның тепе-теңдік константасын және AgBr судағы ерігіштігін есептеңіз.

Шешуі.



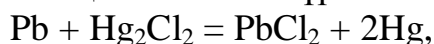
$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -(96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1})(0,726 \text{ В}) = -70,05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70050}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,87 \cdot 10^{12},$$

$$\frac{1}{K} = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Br}^-) = m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Br}^-) \cdot (\gamma_{\pm})^2 = m^2 \cdot (\gamma_{\pm})^2.$$

Бұдан, $\gamma_{\pm} = 1$ деп, $m = 7,31 \cdot 10^{-7}$ моль·кг⁻¹ табамыз.

Мысал 4-9. Гальваникалық элементте жүретін



реакциясының 298,2 К жағдайында $\Delta H = -94,2$ кДж·моль⁻¹ тең. Температураны 1 К арттырғанда, осы элементтің ЭҚК $1,45 \cdot 10^{-4}$ В артады. 298,2 К температурада осы элементтің ЭҚК және ΔS есептеңіз.

Шешуі.

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \cdot 96485 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = 28,0 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE,$$

бұдан;

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} = \frac{298,2 \cdot 28 - (-94200)}{2 \cdot 96485} = 0,531 \text{ (В)}.$$

Жауабы. $\Delta S = 28,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $E = 0,531$ В.

ЕСЕПТЕР

4-1. NaCl, CaCl₂, CuSO₄ және LaCl₃ активтігін олардың m моляльдығы және γ_{\pm} активтіктің орташа иондық коэффициенті арқылы өрнегін қорытыңыз.

4-2. 25° С тұз қышқылының 0,1 М сулы ерітіндісінің активтігінің орташа иондық коэффициенті 0,796 тең. Осы ерітіндідегі HCl активтігін есептеңіз.

4-3. 25° С күкірт қышқылының 0,1 М сулы ерітіндісінің активтігінің орташа иондық коэффициенті 0,265 тең. Осы ерітіндідегі H₂SO₄ активтігін есептеңіз.

4-4. Егер активтіктің орташа иондық коэффициенті $\gamma_{\pm} = 0,305$ тең болса, 25° С 0,2 m AlCl₃ электролит ерітіндісінің a активтігін және a_{\pm} орташа иондық активтігін есептеңіз.

4-5. Құрамында 0,10 моль·кг⁻¹ KCl және 0,20 моль·кг⁻¹ CuSO₄ бар ерітіндінің иондық күшін есептеңіз.

4-6. Құрамында 0,040 моль·кг⁻¹ K₃[Fe(CN)₆], 0,030 моль·кг⁻¹ KCl және 0,050 моль·кг⁻¹ NaBr бар ерітіндінің иондық күшін есептеңіз.

4-7. Иондық күші 0,30 моль·кг⁻¹ тең Al(NO₃)₃ ерітіндісінің моляльдық концентрациясын есептеңіз.

4-8. NaNO₃ ерітіндісінің иондық күші 0,30 моль·кг⁻¹ тең. Иондық күші осындай Al₂(SO₄)₃ ерітіндісінің моляльдық концентрациясы неге тең?

4-9. KCl ерітіндісінің иондық күші 0,36 моль·кг⁻¹ тең. Иондық күші осындай Na₃PO₄ ерітіндісінің моляльдық концентрациясы неге тең?

4-10. Құрамында 500 г суы бар 0,150 моль·кг⁻¹ KNO₃ ерітіндісінің иондық күшін 0,250 моль·кг⁻¹ дейін арттыру үшін Ca(NO₃)₂ қанша массасын қосу қажет?

4-11. Дебай-Хюккель теориясының бірінші жуықтауын қолданып, 25° С KAl(SO₄)₂ 1,0·10⁻³ моль·л⁻¹ ерітіндісіндегі K⁺, Al³⁺ және SO₄²⁻ иондарының активтік коэффициентін есептеңіз.

4-12. Дебай-Хюккель теориясының бірінші жуықтауын қолданып, 25° С CaSO₄ 0,001 моль·л⁻¹ ерітіндісіндегі Ca²⁺, Cl⁻ иондарының активтік коэффициентін және активтіктің орташа иондық коэффициентін есептеңіз.

4-13. Дебай-Хюккель теориясының бірінші жуықтауын қолданып, 25°C CaCl_2 $0,002$ моль·л⁻¹ ерітіндісіндегі Ca^{2+} , SO_4^{2-} иондарының активтік коэффициентін және активтіктің орташа иондық коэффициентін есептеңіз.

4-14. 25°C сірке қышқылының диссоциациялану константасы $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ тең. Егер ерітіндінің молярлық концентрациясы $0,100$ моль·кг⁻¹ тең болса, Дебай-Хюккель теориясының бірінші жуықтауын қолданып, қышқылдың диссоциациялану дәрежесін есептеңіз.

4-15. 25°C Ag_2CrO_4 судағы ерігіштігі $8,00 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, ал NaNO_3 $0,04$ моль·л⁻¹ ерітіндісіндегі ерігіштігі $8,84 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ тең. NaNO_3 $0,04$ моль·л⁻¹ ерітіндісіндегі Ag_2CrO_4 активтігінің орташа иондық коэффициентін есептеңіз.

4-16. 25°C AgCl судағы ерігіштігі $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ тең. $\gamma_{\pm} = 0,770$ тең KCl $0,1$ моль·кг⁻¹ сулы ерітіндісіндегі AgCl ерігіштігін есептеңіз.

4-17. 25°C температурадағы абсолюттік таза судың меншікті эквиваленттік электр өткізгіштігін есептеңіз. 25°C судың иондық көбейтіндісі $1,00 \cdot 10^{-14}$ тең.

4-18. Шексіз сұйытылған KCl , KNO_3 және AgNO_3 ерітінділерінің 25°C эквиваленттік электр өткізгіштіктері сәйкесінше, $149,9$; $145,0$ және $133,4$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mоль}^{-1}$ тең. 25°C шексіз сұйытылған AgCl ерітіндісінің эквиваленттік электр өткізгіштігі қандай?

4-19. Шексіз сұйытылған тұз қышқылының, натрий хлоридінің және натрий ацетатының ерітінділерінің 25°C эквиваленттік электр өткізгіштіктері сәйкесінше, $425,0$; $128,1$ және $91,0$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mоль}^{-1}$ тең. 25°C шексіз сұйытылған сірке қышқылының ерітіндісінің эквиваленттік электр өткізгіштігі қандай?

4-20. 18°C температурада H_2SO_4 4%-тік ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $0,168$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, ал оның тығыздығы – $1,026$ $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ тең. Ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін есептеңіз.

4-21. 25°C температурада AgCl судағы қаныққан ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $2,28 \cdot 10^{-4}$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, ал судың меншікті электр өткізгіштігі $1,16 \cdot 10^{-4}$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ тең. 25°C температурадағы AgCl судағы ерігіштігін моль·л⁻¹ өлшем бірлігінде есептеңіз.

4-22. Концентрациясы $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ тең HCl ерітіндісіндегі концентрациясы H^+ ионының тасымалдану санын есептеңіз. Егер осы ерітіндінің концентрациясы $1,0$ моль·л⁻¹ тең болу үшін NaCl ерітіндісін қосқанда H^+ ионының тасымалдану саны қандай болады?

4-23. Бір-бірінен $0,8$ см ара-қашықтықтағы электродтарға потенциал айырымы 35 В жұмсалса, 25°C сулы ерітіндідегі Rb^+ ионының қозғалыс жылдамдығын есептеңіз.

4-24. Бір-бірінен 1 см ара-қашықтықтағы электродтарға потенциал айырымы 10 В жұмсалса, 25°C сулы ерітіндідегі Na^+ ионының қозғалыс жылдамдығын есептеңіз. Бір электродтан екінші электродқа ион ара-қашықтығын жүру үшін, қанша уақыт қажет болады?

4-25. KI сулы ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $89,0$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$. ал осындай концентрациядағы KCl ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $186,53$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ тең. Екі тұз қоспасының ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $98,45$ $\text{Cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ тең. Ерітіндідегі KCl үлесін есептеңіз.

4-26. 25 °С күшті электролиттің сулы ерітіндісінің $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ концентрациясында меншікті электр өткізгіштігі $109,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, ал $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ концентрациясында меншікті электр өткізгіштігі $106,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ тең. Шексіз сұйылту кезіндегі ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін есептеңіз.

4-27. 25 °С әлсіз бір негізді қышқылдың сулы ерітіндісінің $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ концентрациясында меншікті электр өткізгіштігі $16,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, ал $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ концентрациясында меншікті электр өткізгіштігі $48,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ тең. Шексіз сұйылту кезіндегі ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін және қышқылдың диссоциациялану константасын есептеңіз.

4-28. Аммоний гидроксидінің диссоциациялану константасы $1,79 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ тең. Диссоциациялану дәрежесі 0,01 кезіндегі NH_4OH концентрациясын және осы концентрациядағы эквиваленттік электр өткізгіштігін есептеңіз.

4-29. 25 °С сірке қышқылының $1,59 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ ерітіндісінің эквиваленттік электр өткізгіштігі $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ тең. Қышқылдың диссоциациялану константасы мен ерітіндінің рН есептеңіз.

4-30. $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ май қышқылының диссоциациялану константасы $1,74 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ тең. $1024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ сұйылтқан кезде, ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігі $41,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ тең болды. Осы ерітіндінің диссоциациялану дәрежесі мен сутегі ионының концентрациясын, сонымен бірге шексіз сұйылту кезіндегі ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін есептеңіз.

4-31. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ этиламмоний гидроксидінің шексіз сұйытылған ерітіндісінің эквиваленттік электр өткізгіштігі $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ тең. Этиламмоний гидроксидінің диссоциациялану константасын, ерітіндінің эквиваленттік электр өткізгіштігін, диссоциациялану дәрежесін және $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ сұйылтқан кезде, ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігі $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ тең болса, осы ерітіндінің диссоциациялану дәрежесі мен гидроксил ионының концентрациясын есептеңіз.

4-32. Fe^{2+}/Fe және $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ электродтары үшін қосымша (Қ-8) мәліметтері бойынша, Fe^{3+}/Fe электродының стандартты электродтық потенциалын есептеңіз.

4-33. Қосымша (Қ-8) мәліметтері бойынша 25 °С AgCl судағы ерігіштігі мен ерігіштік көбейтіндісін есептеңіз.

4-34. Стандартты электродтық потенциалдың мәліметтері бойынша, 25 °С Hg_2Cl_2 судағы ерігіштігі мен ерігіштік көбейтіндісін есептеңіз.

4-35. 25 °С жағдайында $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ судағы ерігіштігі $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль·кг⁻¹ тең. $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} (\text{pH} = 0) | \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (қанық.ер-ді) | Cu элементінің 25° С температурадағы ЭҚК есептеңіз.

4-36. $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ диспропорциялану реакциясының тепе-теңдік константасын 25 °С жағдайында есептеңіз.

4-37. $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$ реакциясының тепе-теңдік константасын 25° С жағдайында стандарттық электродтық потенциалдың мәліметтері бойынша есептеңіз.

4-38. 25 °С температурада үш гальваникалық элементтің стандарттық ЭҚК сәйкесінше, 0,01; 0,1 және 1,0 В тең. Егер әр реакция үшін электрон саны $n = 1$

тең болса, осы элементтерде жүретін реакцияның тепе-теңдік реакциясын есептеңіз.

4-39. 25 °С температурада Pt | H₂ | HCl | AgCl | Ag элементінің ЭҚК 0,322 В тең. HCl ерітіндісінің рН неге тең?

4-40. 0,5 Hg₂Cl₂ + Ag = AgCl + Hg қайтымды реакция жүретін элементтің ЭҚК 298 К кезінде 0,456-ға, ал 293 К-де 0,439 В тең. Реакцияның ΔG, ΔH және ΔS есептеңіз.

4-41. Егер элементтің ЭҚК E = 1,015 В және ЭҚК температуралық коэффициенті -4,02·10⁻⁴ В·К⁻¹ тең болса, 273 К жағдайында гальваникалық элементте жүретін Zn + 2AgCl = ZnCl₂ + 2Ag реакциясының жылу эффектісін есептеңіз.

4-42. 298 К температурада гальваникалық элементте мына қайтымды реакция жүреді: Cd + 2AgCl = CdCl₂ + 2Ag. Егер элементтің стандарттық ЭҚК E⁰ = 0,6753 В, ал CdCl₂ және AgCl стандарттық түзілу энтальпиясы сәйкесінше, -389,7 және -126,9 кДж·моль⁻¹ тең болса, реакцияның энтропиясының өзгеруін есептеңіз.

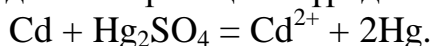
4-43. Pt | H₂ | HBr | AgBr | Ag элементінің ЭҚК кең температура аралығында мына теңдеумен өрнектеледі:

$$E^{\circ} (\text{В}) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

25 °С температурада реакцияның ΔG⁰, ΔH⁰ және ΔS⁰ есептеңіз.

4-44. CuSO₄ + Zn = ZnSO₄ + Cu қайтымды реакция жүретін элементтің ЭҚК 273 К кезінде 1,0960-қа, ал 273 К-де 1,0961 В тең. Реакцияның ΔH және ΔS есептеңіз.

4-45. Вестон элементінде мына реакция жүреді:



303 К температурада осы реакцияның ΔH және ΔS сәйкесінше, -198,8 кДж·моль⁻¹ және -7,8 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ тең болса, осы элементтің ЭҚК есептеңіз.

4-46. Гальваникалық элементте жүретін Pb + 2AgCl = PbCl₂ + 2Ag реакцияның ΔH = -105,1 кДж. 298,2 К температурада осы элементтің ЭҚК E⁰ = 0,4901 В тең. 293,2 К температурада элементтің ЭҚК есептеңіз.

ҚОСЫМШАЛАР

ҚОСЫМША 1. ФИЗИКАЛЫҚ ШАМАЛАРДЫҢ ӨЛШЕМ БІРЛІКТЕРІ

Шама	СИ жүйесінде өлшем бірлігі	Басқа бірліктермен байланысы
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Ұзындық	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ А}$
Аудан	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Көлем	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Қысым	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0.987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па (дәл)} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133.32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0.2390 \text{ кал} = 10^3 \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж (точно)}$ <i>Спектроскопиялық бірліктер:</i> $1 \text{ эВ} = 8065.5 \text{ см}^{-1} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96485$ $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1.2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1.9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} =$ $11.963 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 2.8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

ҚОСЫМША 2. ФУНДАМЕНТАЛ ФИЗИКАЛЫҚ ТҰРАҚТЫЛАР

Шама	Символ	Мәні	Өлшем бірлігі
Вакуумдағы жарық жылдамдығы	c	299 792 458 (дәл)	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Планк тұрақтысы	h	$6.626\ 075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Элементар заряд	e	$1.602\ 177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Авогадро тұрақтысы	N_A	$6.022\ 137 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}
Больцман тұрақтысы	k	$1.380\ 658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Газ тұрақтысы	R	8.314 510 1.987 216 0.082 058	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ кал· моль ⁻¹ ·К ⁻¹ л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Фарадей тұрақтысы	F	96 485.31	Кл·моль ⁻¹
Стандартты еркін түсу үдеуі	g	9.806 65 (дәл)	$\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$

ҚОСЫМША 3. ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ МӘЛІМЕТТЕР КЕСТЕСІ ВАН-ДЕР-ВААЛЬС ТҰРАҚТЫСЫ

Газ	$a, \text{ л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	Газ	$a, \text{ л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
He	0.03457	23.70	NO	1.358	27.89
Ne	0.2135	17.09	NO ₂	5.354	44.24
Ar	1.363	32.19	H ₂ O	5.536	30.49
Kr	2.349	39.78	H ₂ S	4.490	42.87
Xe	4.250	51.05	NH ₃	4.225	37.07
H ₂	0.2476	26.61	SO ₂	6.803	56.36
N ₂	1.408	39.13	CH ₄	2.283	42.78
O ₂	1.378	31.83	C ₂ H ₄	4.530	5.714
Cl ₂	6.579	56.22	C ₂ H ₆	5.562	63.80
CO	1.505	39.85	C ₃ H ₈	8.779	84.45
CO ₂	3.640	42.67	C ₆ H ₆	18.24	115.4

ҚОСЫМША 4. 298,15 к және 1 бар жағдайындағы химиялық элементтер мен бейорганикалық қосылыстардың термодинамикалық қасиеттері

	$\Delta_f H^\circ, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$C_p, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Ag(s)	0	0	42.55	25.351
Ag ⁺ (aq)	+ 105.58	+77.11	72.68	21.8
Al(s)	0	0	28.33	24.35
Al ³⁺ (aq)	-531	-485	-321.7	
Ba(s)	0	0	62.8	28.07
Ba ²⁺ (aq)	-537.64	-560.77	9.6	
Br ₂ (l)	0	0	152.23	75.689
Br ₂ (g)	+30.907	+3.110	245.46	36.02
Br ⁻ (aq)	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
HBr(g)	-36.40	-53.45	198.70	29.142
C (s, графит)	0	0	5.740	8.527
C (s, алмаз)	+ 1.895	+2.900	2.377	6.113
C (g)	+716.68	+671.26	158.10	20.838
CO (g)	-110.53	-137.17	197.67	29.14
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.99	-586.77	91.2	
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677.14	-527.81	-56.9	
Ca (s)	0	0	41.42	25.31
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-553.58	-53.1	
NO ₃ (aq)	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.51	-79.31	113.4	79.9
Na (s)	0	0	51.21	28.24
Na ⁺ (aq)	-240.12	-261.91	59.0	46.4
NaOH (s)	-425.61	-379.49	64.46	59.54
O ₂ (g)	0	0	205.138	29.355
O ₃ (g)	+ 142.7	+ 163.2	238.93	39.20
O (g)	+249.17	+231.73	161.06	21.912
OH ⁻ (aq)	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5
P (s, белый)	0	0	41.09	23.840
PH ₃ (g)	+5.4	+ 13.4	210.23	37.11
H ₃ PO ₄ (s)	-1279.0	-1119.1	110.50	106.06
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277.4	-1018.7	-222	
P ₄ O ₁₀ (s)	-2984.0	-2697.0	228.86	211.71
S (s, ромб.)	0	0	31.80	22.64
S (s, монокл.)	+0.33	+0.1	32.6	23.6
S ²⁻ (aq)	+33.1	+85.8	-14.6	
SO ₂ (g)	-296.83	-300.19	248.22	39.87
SO ₃ (g)	-395.72	-371.06	256.76	50.67
H ₂ SO ₄ (l)	-813.99	-690.00	156.90	138.9
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.27	-744.53	20.1	-293
HSO ₄ ⁻ (aq)	-887.34	-755.91	131.8	-84
H ₂ S (g)	-20.63	-33.56	205.79	34.23
HS (aq)	-17.6	+ 12.08	62.08	
Zn (s)	0	0	41.63	25.40
Zn ²⁺ (aq)	-153.89	-147.06	-112.1	46
ZnO(s)	-348.28	-318.30	43.64	40.25

ҚОСЫМША 5. 298,15 к және 1 бар жағдайындағы органикалық қосылыстардың термодинамикалық қасиеттері

	$\Delta_f H^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$S^\circ,$ ДжК ⁻¹ ·моль ⁻¹	$C_p,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Көмірсутектер				
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31
C ₂ H ₂ (g)	+226.73	+209.20	200.94	43.93
C ₂ H ₄ (g)	+52.26	+68.15	219.56	43.56
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
C ₃ H ₆ (g), пропен	+20.42	+62.78	267.05	63.89
C ₃ H ₆ (g), циклопропан	+53.30	+104.45	237.55	55.94
C ₃ H ₈ (g), пропан	-103.85	-23.49	269.91	73.5
C ₄ H ₈ (g), 1-бутен	-0.13	+71.39	305.71	85.65
C ₄ H ₈ (g), <i>цис</i> -2- бутен	-6.99	+65.95	300.94	78.91
C ₄ H ₈ (g), <i>транс</i> -2- бутен	-11.17	+63.06	296.59	87.82
C ₄ H ₁₀ (g), бутан	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C ₅ H ₁₂ (g), пентан	-146.44	-8.20	348.40	120.2
C ₆ H ₆ (g)	+82.93	+129.72	269.31	81.67
C ₆ H ₄ (l)	+49.0	+124.3	173.3	136.1
C ₆ H ₁₂ (g), циклогексан	-123.14	+31.91	298.35	106.27
C ₆ H ₁₄ (g), гексан	-167.19	-0.07	388.51	143.09
C ₆ H ₅ CH ₃ (g), толуол	+50.0	+122.10	320.77	103.64
C ₈ H ₈ (g), стирол	+147.22	+213.89	345.21	122.09
C ₈ H ₁₀ (g), этилбензол	-29.79	+130.70	360.56	128.41
C ₈ H ₁₈ (g), октан	-208.45	+16.64	466.84	188.87
C ₁₀ H ₈ (g), нафталин	+78.53			
Спирттер мен фенолдар				
CH ₃ OH (l)	-238.66	-166.27	126.8	81.6
CH ₃ OH (g)	-200.66	-161.96	239.81	43.89
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C ₂ H ₅ OH (g)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
C ₆ H ₅ OH (s)	-164.85	-50.21	144.01	134.70
Карбон қышқылдары				
HCOOH (l)	-424.72	-361.35	128.95	99.04
CH ₃ COOH (l)	-484.5	-389.9	159.8	124.3
CH ₃ CO ₂ ⁻ (aq)	-486.01	-369.31	86.6	-6.3
C ₆ H ₅ COOH (s)	-385.1	-245.3	167.6	146.8
Альдегидтер мен кетондар				
HCHO (g)	-115.90	-109.94	218.77	35.40
CH ₃ CHO (g)	-166.19	-128.86	250.3	57.3
CH ₃ COCH ₃ (g)	-217.57	-153.05	294.93	74.90
Көмірсулар				
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s), α-D- глюкоза	-1274.45	-910.56	212.13	218.87
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s), β-D- глюкоза	-1268.05	-908.89	228.03	
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s), сахароза	-2222.12	-1544.70	360.24	425.00
Құрамында азот бар қосылыстар				
CO(NH ₂) ₂ (s), мочеина	-333.51	-197.33	104.60	93.14
CH ₃ NH ₂ (s)	-22.97	+32.16	243.41	53.1
C ₆ H ₅ NH ₂ (s)	+86.86	+166.67	319.20	108.40

ҚОСЫМША 6. Температуралар және стандартты балқу және булану энтальпиялары, кДж·моль⁻¹

	$T_{бал}, K$	$\Delta_{бал} H^\circ$	$T_{қайн.}, K$	$\Delta_{булану} H^\circ$
Жай заттар				
Ag	1234	11.30	2436	250.6
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
Br ₂	265.9	10.57	332.4	29.45
Cl ₂	172.1	6.41	239.1	20.41
F ₂	53.6	0.26	85.0	3.16
H ₂	13.96	0.117	20.38	0.916
He	3.5	0.021	4.22	0.084
Hg ₂	234.3	2.292	629.7	59.30
I ₂	386.8	15.52	458.4	41.80
N ₂	63.15	0.719	77.35	5.586
Na	371.0	2.601	1156	98.01
O ₂	54.36	0.444	90.18	6.820
Xe	161	2.30	165	12.6
Бейорганикалық қосылыстар				
CCl ₄	250.3	2.47	349.9	30.00
CO ₂	217.0	8.33	194.6	25.23
CS ₂	161.2	4.39	319.4	26.74
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656
H ₂ S	187.6	2.377	212.8	18.67
H ₂ SO ₄	283.5	2.56		
NH ₃	195.4	5.652	239.7	23.35
Органикалық қосылыстар				
CH ₄	90.68	0.941	111.7	8.18
CCl ₄	250.3	2.5	350	30.0
C ₂ H ₆	89.85	2.86	184.6	14.7
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
CH ₃ OH	175.2	3.16	337.2	35.27
C ₂ H ₅ OH	156	4.60	352	43.5

ҚОСЫМША 7. 25 °C сулы ерітінділердегі орташа иондық активтік коэффициенттері

$m, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KCl	KNO ₃	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
0.001	0.965	0.965	0.830	0.965	0.965	0.965	0.966	0.887
0.002	0.952	0.951	0.757	0.952	0.951	0.952	0.953	0.847
0.005	0.928	0.927	0.639	0.927	0.926	0.928	0.929	0.778
0.01	0.904	0.902	0.544	0.902	0.898	0.903	0.905	0.714
0.02	0.875	0.871	0.453	0.869	0.862	0.872	0.873	0.642
0.05	0.830	0.823	0.340	0.816	0.799	0.822	0.821	0.536
0.1	0.796	0.791	0.265	0.770	0.739	0.778	0.762	0.445
0.2	0.767	0.754	0.209	0.718	0.663	0.735	0.703	0.365
0.5	0.757	0.720	0.156	0.649	0.545	0.681	0.617	0.266
1.0	0.809	0.724	0.132	0.604	0.443	0.657	0.548	0.201
2.0	1.009	0.793	0.128	0.573	0.333	0.668	0.478	0.152
3.0	1.316	0.909	0.142	0.569	0.269	0.714	0.437	0.137

ҚОСЫМША 8. 25 °С стандартты электродтық потенциалдар

Электродтық реакция	E°, В
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0.799
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.073
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.662
$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+ 1.691
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+ 1.498
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2.906
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1.847
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+ 1.077
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.866
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1.61
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+ 1.360
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.277
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0.408
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.337
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0.153
$2\text{D}^+ + 2e = \text{D}_2$	-0.0034
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0.529
$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	+0.01
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.000
$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$	+2.2
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0.854
$\text{Hg}^{2+} + e = \text{Hg}^+$	+0.91
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	+0.788
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0.534
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.925
$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2.522
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.363
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.180
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.695
$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564
$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0.20
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.714
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.250
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0.401

$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1.229
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1.455
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.682
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0.987
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+ 1.2
$Rh^{2+} + 2e = Rh$	+0.60
$S + 2e = S^{2-}$	-0.51
$Se + 2e = Se^{2-}$	-0.77
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.136
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0.15
$Te^{4+} + 4e = Te$	+0.56
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1.628
$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	-0.369
$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	-0.04
$Tl^+ + e = Tl$	-0.336
$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	+1.25
$V^{2+} + 2e = V$	-1.186
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 8OH^-$	-1.05
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.763
$Zr^{4+} + 4e = Zr$	-1.529

Қолданылған әдебиеттер

1. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 383 с.
2. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. Т. 1, 570 с.
3. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
4. Каргушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1973.
5. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.
6. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. 463 с.

Оқу басылымы

Бусурманова Ақкенже Чаншарқызы

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯНЫҢ ЕСЕПТЕР ЖИНАҒЫ

Оқу құралы

Пішімі 60x84 1/12
Көлемі 120 бет 10 шартты баспа табағы
Таралымы 100 дана.
Ш.Есенов атындағы КМТЖИУ
Редакциялық - баспа бөлімінде басылды.
Ақтау қаласы, 32 ш/а.