

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

МҰНАЙ ЖӘНЕ ГАЗ ИНСТИТУТЫ

«ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ» КАФЕДРАСЫ

ДИХАНОВ Е.Т

**ТЕРМОДИНАМИКА ЗАҢДАРЫН ХИМИЯЛЫҚ
ЖҮЙЕДЕ ҚОЛДАНУ**

Ақтау – 2011

ӘОЖ
ББК

Физикалық химия пәніне арналған оқу құралы. Құрастырған х.ғ.к. Диханов Ерсайын Тубайұлы. Химиялық технология мамандығын игеруге бағытталған студенттерге арналған: 5В072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»; 5В072100 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы».

Ақтау. Ш. Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технологиялар және инжиниринг университеті. 2011-91 б.

РЕЦЕНЗЕНТТЕР

Техника ғылымдарының докторы
проф. Аиткулов А.У.

Техника ғылымдарының докторы
проф. Кулиев Ю.М

Химия ғылымдарының кандидаты
доц. Мукашева Р.Д.

ISBN

Оқу құралында физикалық химиядағы термодинамиканың негізгі заңдары химиялық жүйеде жүретін үрдістерді физико-химиялық әдіспен зерттеуге болатыны көрсетілген.

Оқулықта берілген физико-химиялық талдаулар, көрсетілген мысалдар студенттердің бейорганика және органикалық химиялар, физикалық және коллойдты химия пәндерін тереңірек түсінуіне мүмкіндік береді.

Физико-химиялық талдауда қолданылатын негізгі принциптерді мысалдар арқылы көрсетіліп, сонымен қатар құра - қасиет диаграммасы кейбір өндірістердің технологиясының негізі екені айтылған.

Оқулықта анықтамалар, ережелер, студенттердің өзіндік дайындалуы үшін қосымшы сұрақтарда берілген

Бұл оқулықтың болашақ химиялық технология мамандарына қолданбалы маңызы да бар.

Ш.Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технологиялар және инжиниринг университетінің оқу-әдістемелік кеңесінің шешімі бойынша баспаға ұсынылған

© Ш.Есенов атындағы КМТЖИУ университеті, 2011.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе.....	5
1	Тарау.....	7
1.1	Термохимия.....	7
1.2	Гесс заңы.....	7
1.2.1	Түзілу және жану заңдары.....	7
1.2.2	Байланыс энергиялары.....	9
1.3	Кирхгоф заңы.....	10
1.3.1	Анықтамалар.....	11
1.3.2	Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар.....	12
2	Тарау.....	13
2.1	Химиялық тепе-теңдік.....	13
2.1.1	Массалардың әрекеттесу заңы.....	13
2.2	Гетерогенді жүйелердегі тепе-теңдік.....	23
2.2.1	Гиббстің фазалар ережесі.....	23
2.2.2	Клаузиус-Клайперон теңдеуі.....	25
2.2.3	Судың фазалық диаграммасы.....	26
2.2.4	Күкірттің фазалық диаграммасы.....	29
2.3.1	Анықтамалар.....	32
2.3.2	Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар.....	33
3	Тарау.....	35
3.1	Физико-химиялық талдау.....	35
3.1.1	Екі компонентті жүйелер.....	35
3.1.2	Үш компонентті жүйелер.....	50
3.1.3	Анықтамалар.....	54
3.1.4	Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар.....	55
4	Тарау.....	57
4.1	Ерітіндегі тепе-теңдік.....	57
4.1.1	Идеальды ертінділер.....	57
4.1.2	Рауль заңы.....	58
4.1.3	Парциальды молярлы шамалар.....	59
4.1.4	Гиббс-Дюгем және Гиббс-Дюгем-Маргулис теңдеулері.....	61
4.2	Сұғытылған ерітінділер.....	63
4.2.1	Генри заңы.....	63
4.2.1.1	Қатты денелердің ерігіштігі.....	63
4.2.1.2	Эбулиоскопия және криоскопия.....	65
4.2.1.3	Осмостық қысым.....	67
4.3	Өзара еритін сұйықтардан құралған жүйе.....	70
4.3.1	Коновалов заңдары.....	70
4.3.2	Ректификация.....	74
4.3.3	Сұйықтардың қабатталып ажырасуы.....	76
4.3.4	Нернстің үйлестіру заңы.....	77
4.3.5	Экстракция.....	78
4.3.6	Су буымен айдау.....	79

4.4.1	Анықтамалар.....	80
5	Тарау.....	82
5.1	Гиббстің адсорбция заңы.....	82
5.1.1	Физикалық және химиялық адсорбция.....	84
5.1.2	Иониттер.....	85
5.1.3	Хроматография.....	87
5.2.1	Анықтамалар.....	88
5.2.2	Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар.....	88
	Ұсынылатын әдебиеттер.....	89

КІРІСПЕ

Физикалық химияның атауы мен анықтамасын ең алғашқы болып (1752 ж.) М.В. Ломоносов берген: «Физикалық химия дегеніміз физикалық қағидалар мен тәжірибелер негізінде күрделі денелерде болатын процестердің себептерін химиялық операциялар арқылы түсіндіретін ғылым».

М.В. Ломоносовтың негізгі көзқарастары:

- Энергия мен материяның сақталу принциптері;
- Жылудың кинетикалық табиғаты мен «ең үлкен және соңғы дәрежелі суықтық» деген түсінік;
- Жылудың салқындау денеден ыстық денеге ауыса алмауы.

Қазіргі заманғы физикалық химия әлемнің көптеген дарынды ғалымдарының еңбегімен қалыптасқан. Лавуазье және Лаплас (Франция) заттардың жылу сыйымдылығы мен химиялық реакциялардың жылу эффектісін зерттеді. Шееле (Швеция) қатты денелер мен газдардың адсорбциясын ашты. Деви (Англия) мен Тенар (Франция) катализдік реакцияларды ашты, Берцелиус (Швеция) алғашқы болып катализ құбылысын түсіндіруге тырысты. Гальвани және Вольт (Италия) гальваникалық элементті жасады. Петров (Россия) электрлік доғаны алды, ал Гротгус (Россия) электролиз теориясының негізін қалады. Фарадей (Англия) электролиздің сапалық заңдарын құрды, Аррениус (Швеция) электролиттік диссоциация теориясын ұсынды, Якоби (Россия) гальванопластика құбылысын ашты. Гей-Люссак (Франция), Авогадро (Италия) газ заңдарын ашты және материя туралы атом-молекулалық көзқарастар негізін қалады.

Физикалық химияны ғылым ретінде оқытуды алғашқы болып М.В. Ломоносов енгізген, бірақ тек ғана 1860 жылы Ресейде алғашқы рет Харьков университетінде Бекетов физикалық химия кафедрасын ұйымдастырды.

Жүйелердегі химиялық тепе-теңдік туралы ілімнің қалыптасуы Карно (Франция), Клаузиус (Германия), Томсон (Англия) еңбектерінде жүзеге асты, олар жылу машиналарының теориясын – термодинамиканың маңызды бөлімін құрды. Вант-Гофф (Нидерланды), Гиббс (АҚШ), Гесс (Голландия) және Менделеев (Ресей) – термодинамиканың химиялық процесстерге қолданылуын қарастырды және химиялық термодинамиканы қалыптастырды.

Біздің ғасырдың басына физикалық химия толықтай заттың құрылымын, химиялық термодинамиканы (термохимия және химиялық тепе-теңдік туралы ілім), химиялық кинетика мен химиялық катализ теориясын, электрохимияны зерттейтін ғылым ретінде қалыптасты.

XX г. басынан бастап заттың құрылысы туралы ілім қарқынды дамыды. Резерфорд (Англия) пен Бор (Дания) атом құрылысының планетарлық моделін (нұсқасын) құрды. Коссель мен Льюис (Германия) иондық және коваленттік химиялық байланыстардың электрондық нұсқасын ұсынды. Сонымен бірге атақты физиктер Планк, Гейзенберг (Германия), Дирак және Де-Бройль (Англия), Паули (Швейцария), Шредингер (Австрия) атомдардың құрылысының кванттық-механикалық теориясын жасады, оның негізінде Гайтлер, Лондон, Полинг, Хартри (Англия), Слетер (АҚШ) және Фок (ССРО)

химиялық байланыстардың кванттық-механикалық теориясын дамытты. Заттың құрылысын зерттеудің тәжірибелік әдістері тез дамыды: рентгендік-кұрылымдық талдау, инфрақызыл, ультрафиолет және оптикалық спектроскопия, рентген-электрондық спектроскопия, электронды парамагниттік резонанс, ядрлік-магниттік резонанс, магнитохимия, ядрлік квадрупольдық резонанс және т.б.

Соғыс жылдарынан кейінгі физикалық химияның табыстарын химиялық кинетика саласында Нобель сыйлығының берілуі көрсетеді – Семенов пен Хиншельвуд, Эйген мен Норриш, Фукуми мен Хофман, Трауби, химиялық термодинамика саласында – Пригожин, Онзагер.

1 ТАРАУ

1.1 Термохимия

Химиялық жүйеде өтетін үрдістер жылудың бөлінуімен немесе сіңірілуімен жүреді. Оның мөлшерін химиялық реакцияның жылу эффектісі деп атайды.

Анықтама 1.1 (Термохимия): *Химиялық реакциялардың жылу эффектілері туралы ғылым термохимия деп аталады.*

Термохимияда реакциялар экзотермиялық және эндотермиялық болып бөлінеді. Термодинамикалық белгілердің шарты бойынша экзотермиялық реакциялардың жылу эффектісі теріс деп саналады.

1.2 Гесс заңы

Әртүрлі химиялық реакциялар тұрақты көлемде, мысалы, автоклавта, немесе тұрақты атмосфералық қысымда өтеді. Осы жағдайда, әдетте, температура тұрақты қалыпта сақталады.

Изохоралық реакцияның жылу эффектісі $Q_v = \Delta U$ тең және реакцияның жүру жолына тәуелсіз.

Изобаралық реакцияның жылу эффектісі $Q_p = \Delta H$ тең және реакцияның жүру жолына тәуелсіз.

Гесс термохимияның негізгі заңын эмпириялық жолмен анықтады:

Анықтама 1.2 (Гесс заңы): *Егер жүйе берілген изохоралық – изотермиялық немесе изобаралық – изотермиялық күйден әртүрлі жолмен жүріп, химиялық реакциялардың нәтижесінде бірдей соңғы күйге өтсе, онда әртүрлі жолмен жүретін реакциялардың жылу эффектісінің соммасы да бірдей.*

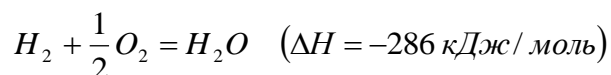
Көріп отырғандай, Гесс заңы термодинамиканың бірінші заңының туындысы болып табылады.

1.2.1 Түзілу және жану жылулары

Тұрақты қысымда өтетін химиялық реакциялардың жылу эффектісі химиялық реакциялардың өту нәтижесінде жүйенің энтальпия өзгерісіне тең. Тұрақты көлемде өтетін химиялық реакциялардың жылу эффектісі химиялық реакциялардың өту нәтижесінде жүйенің ішкі энергиясының өзгерісіне тең. Біз ішкі энергияның абсолютті мәнін біле алмаймыз, сондықтан есептеулер үшін стандартты жағдайдағы бастапқы заттардың және реакция өнімдерінің ішкі энергия мәндерін қолдануға тура келеді. Энтальпия – ішкі энергиямен кеңею жұмысының соммасы болғандықтан біз бастапқы заттардың және реакция өнімдерінің энтальпиясының абсолютті мәнін біле алмаймыз, сондықтан стандартты жағдайдағы бастапқы заттардың және реакция өнімдерінің ішкі энергия мәнін қолдануға тура келеді, яғни 298°K температура мен 1 ат қысым жағдайында.

Анықтама 1.3. (Түзілу жылуы): *Стандартты жағдайда қосылыс түзетін жай заттар реакциясының жылу эффектісі берілген қосылыстың стандартты түзілу жылуы деп аталады.*

Мысалы, сұйық судың газ тәрізді сутегі мен оттегіден стандартты түзілу жылулығы реакцияның жылу эффектісіне тең:



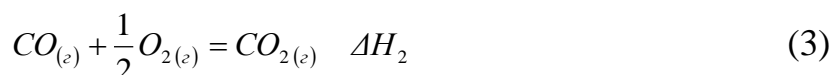
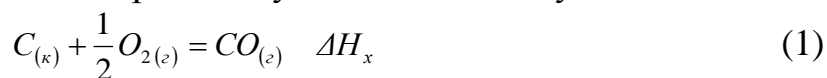
Стандартты түзілу жылуы ΔH_{298}^0 ретінде белгіленеді. Жай заттардың стандартты түзілу жылулығы нөлге тең деп қабылданады. Көптеген заттардың стандартты түзілу жылулықтары анықтамаларда келтірілген. Олар бойынша бірнеше мың химиялық реакциялардың жылу эффектісін есептеуге болады. Гесс заңы бойынша химиялық реакцияның энтальпиясын есептеу үшін алгоритмін жалпы күйде былай жазуға болады:

$$\Delta H_{298(x.p.)}^0 = \left(\sum_{j=1}^i \nu_j \Delta H_{298(j)}^0 \right)_{(өнiм)} - \left(\sum_{i=1}^i \nu_i \Delta H_{298(i)}^0 \right)_{(баст.зат)} \quad (1.1)$$

мұндағы ν_i – стехиометриялық коэффициенттер, өнім және баст., сәйкесінше, реакция өнімдеріне және бастапқы заттарға қатысты. Стандартты жану жылулығы, әсіресе, органикалық заттардың, анықтамаларында берілген, химиялық реакция нәтижесінде ішкі энергияның өзгерісін алгоритм бойынша есептеуге мүмкіндік береді:

$$\Delta U_{298(x.p.)}^0 = \left(\sum_{j=1}^i \nu_j \Delta U_{298(j)}^0 \right)_{(баст.)} - \left(\sum_{i=1}^i \nu_i \Delta U_{298(i)}^0 \right)_{(өнiм)} \quad (1.2)$$

Гесс заңының іс-жүзіндегі құндылығын тәжірибе жүзінде өлшеуге мүмкін емес химиялық реакциялардың жылу эффектісін есептеуге мүмкіндік береді. Ол үшін берілген химиялық реакцияның жылу эффектісін белгілі, немесе, өлшеуге болатын химиялық реакцияның алгебралық соммасымен алмастыру қажет. Мысалы, көміртегі оксидінің түзілу химиялық реакциясының жылу эффектісін анықтау қиын, бірақ оны үш теңдеу негізінде есептеуге болады:



Бірінші (1) реакцияның жылуы ΔH_x үшінші теңдеуді екінші теңдеуден алгебралық азайту жолымен анықталады: $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Көріп отырғандай, термодинамикада химиялық реакция термохимиялық теңдеумен өрнектеледі, онда тек бастапқы және алынған заттар ғана емес, сондай-ақ олардың агрегатты

күйі де көрсетіледі: (г) – газ, (к) – қатты, (с) – сұйық. Егер тұрақты көлемдегі химиялық реакцияның жылу эффектісі берілсе, ал бұл химиялық реакцияның тұрақты қысымдағы жылу эффектісін білу қажет болса, онда келесі теңдеуді қолдану қажет:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.3)$$

ол $\Delta H = \Delta U + p\Delta v$ және идеалды газ күйінің теңдеулерінен $p v = \Delta nRT$ алынады. Мұндағы Δn – химиялық реакцияның нәтижесінде заттардың моль санының өзгерісі. Себебі, конденсацияланған күйде заттардың көлем өзгерісі елеусіз аз, онда тек ғана газ тәрізді заттардың моль санының өзгерісін ескеру қажет.

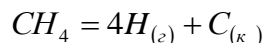
1.2.2 Байланыс энергиялары

Анықтама 1.4 (Байланыс энергиялары): *Байланыс энергиялары деп қосылыстардың элементтерге ыдырау энтальпиясын айтады.*

Мысалы:



Метанның элементтерге диссоциациялануы:



1666 кДж/моль энергия жұтылады. Әрбір байланысқа $1666/4 = 416$ кДж/моль келеді. С – Н байланыс энергиясы 416 кДж/моль тең деп қабылданған. Этанда 6С – Н және 1С – С байланыстары, оның диссоциациясы барысында 2854 кДж жұтылады. 6С – Н энергия соммасын шегере отырып, С – С үшін $E = 2854 - 6 \cdot 416 = 358$ кДж энергияны аламыз. Сондай-ақ этилендегі С = С және т.с.с. байланыс энергияларын табуға болады. Анықтамаларда байланыс энергияларының кестелері келтірілген, олар бойынша химиялық реакцияның жылуын және көптеген, әсіресе, органикалық заттардың, түзілу жылуларын жуықтап есептеуге болады.

1.3 Кирхгоф заңы

Химиялық реакциялардың энтальпиялары температураға тәуелді. Заттардың стандартты түзілу энтальпияларын біле отырып, стандартты жағдайдағы, химиялық реакциялардың энтальпиясын есептеуге болады және керісіншеде есептеуге болады. Мысалы, Т температурадағы энтальпияны қалай есептеуге болады?

Химиялық реакциялардың жылу эффектілерінің теңдеуін dT -ға бөлейік:

$$\frac{\Delta Q_v}{dT} = \frac{\Delta U_{298(x.p.)}^0}{dT} = \left(\sum_{i=1}^i \nu_i \frac{d\Delta U_{298}^0}{dT} \right)_{(баст.)} - \left(\sum_{j=1}^j \nu_j \frac{d\Delta U_{298j}^0}{dT} \right)_{(өнім)}$$

және

$$\frac{\Delta Q_p}{dT} = \frac{\Delta H_{298(x.p.)}^0}{dT} = \left(\sum_{j=1}^j \nu_j \frac{d\Delta H_{298j}^0}{dT} \right)_{(өнім)} - \left(\sum_{i=1}^i \nu_i \frac{d\Delta H_{298}^0}{dT} \right)_{(баст.зат)}$$

Бірақ $\frac{d\Delta U}{dT} = c_v$, және $\frac{d\Delta H}{dT} = c_p$. Бұл мәндерді қойсақ:

$$\frac{dQ_v}{dT} = \left(\sum_{j=1}^j \nu_j c_{v(i)} \right)_{(баст.)} - \left(\sum_{i=1}^i \nu_i c_{v(i)} \right)_{(өнім)}$$

және

$$\frac{dQ_p}{dT} = \left(\sum_{i=1}^i \nu_i c_{p(i)} \right)_{(өнім)} - \left(\sum_{j=1}^j \nu_j c_{p(i)} \right)_{(баст.)}$$

Бұл теңдеуді T_1 – ден T_2 – ге дейін интегралдасақ:

$$\int_{T_1}^{T_2} dQ_v = \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\sum_{j=1}^j \nu_j c_{v(i)} \right)_{(баст.)} - \left(\sum_{i=1}^i \nu_i c_{v(i)} \right)_{(өнім)} \right] dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dQ_p = \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\sum_{j=1}^j \nu_j c_{p(i)} \right)_{(өнім)} - \left(\sum_{i=1}^i \nu_i c_{p(i)} \right)_{(баст.)} \right] dT$$

Оң жақтағы соммадағы ν_i оң, ал сол жақтағы – теріс деп санасақ және алгебралық сомманы $\nu_i - \nu_j$, $\Delta \nu$ деп белгілейік. Онда бұл теңдеулерді қысқартылған күйде жазуға болады:

$$(Q_v)_{T_2} - (Q_v)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (\sum \Delta \nu_i c_{v_i}) dT \quad (1.4)$$

$$(Q_p)_{T_2} - (Q_p)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (\sum \Delta \nu_i c_{p_i}) dT \quad (1.5)$$

Бұл химиялық реакциялардың жылу эффектілерінің температураға тәуелділігі туралы Кирхгофт заңының математикалық өрнегі.

Анықтама 1.5 (Кирхгоф заңы): Тұрақты қысымда реакцияның жылу эффектісінің температуралық коэффициенті $\frac{dQ}{dT}$, олардың стехиометриялық коэффициенттерімен бірге алынған реакция өнімдері мен бастапқы заттардың жылу сыйымдылығының соммасының айырмасына, ал тұрақты

көлемде олардың стехиометриялық коэффициенттерімен бірге алынған бастапқы заттар мен реакция өнімдерінің жылу сыйымдылығының соммасының айырмасына тең.

Бұл алгоритмдер бойынша қарапайым теңдеулерді құрастырып және бастапқы заттардың және реакция өнімдерінің қалыпты түзілу жылуларын және жылу сыйымдылықтарының мәліметтерін қолдана отырып, ЭЕМ көмегімен әртүрлі температурадағы химиялық реакциялардың энтальпияларын жеңіл есептеуге болады. Кирхгоф теңдеуінен туындайтын химиялық реакциялардың жылу эффектілеріне температураның әсері теріс, сондай-ақ оң да бола алады, себебі ол тек ғана бастапқы заттардың және реакция өнімдерінің жылу сыйымдылығының температура өзгерісіне тәуелді. Жылу сыйымдылығының температурадан тәуелділігін біз теориялық әзірше есептей алмаймыз, сондықтан сұйық гелийдің температурасынан басталатын температуралардағы адиабатикалық калориметрлерде ұзақ әрі өте мұқият өлшеніп алынған эмпирикалық мәліметтерді қолдануға тура келеді. Мұндай зор еңбектің нәтижесінде жылу сыйымдылықтар бойынша анықтамалар жинақталған, олардың көмегімен инженерлер технологиялық үрдістер мен аппараттарды есептейді, ал зерттеушілер бұл мәліметтерді калориметриялық есептеулерде қолданады.

Осылайша, берілген химиялық реакциялардың жылу эффектісі қандай болады, егер бұл химиялық үрдіс тепе-теңдікте өтетін болса деген сұраққа химиялық термодинамика сан жүзінде жауап береді.

1.3.1 Анықтамалар

Термохимия: Химиялық реакциялардың жылу эффектісі туралы ғылым термохимия деп аталады

Гесс заңы: Егер жүйе берілген изохоралық – изотермиялық немесе изобаралық – изотермиялық күйден әртүрлі жолмен жүріп, химиялық реакциялардың нәтижесінде бірдей соңғы күйге өтсе, онда әртүрлі жолмен жүргеніне карамастан реакциялардың жылу эффектісінің соммасы бірдей болады.

Түзілу жылуы: Стандартты жағдайда қосылыс түзетін жай заттар реакциясының жылу эффектісі берілген қосылыстың стандартты түзілу жылуы деп аталады.

Байланыс энергиялары: Байланыс энергиялары деп қосылыстардың элементтерге ыдырау энтальпиясын айтады.

Кирхгоф заңы: Реакцияның жылу эффектісінің температуралық коэффициенті $\frac{dQ}{dT}$, олардың стехиометриялық коэффициенттерімен бірге алынған реакция өнімдері мен бастапқы заттардың жылу сыйымдылығының соммасының айырмасына тең.

1.3.2 Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

- Термодинамикада қандай химиялық реакциялар экзотермиялық деп аталады?
- Химиялық реакциялардың энтальпиясын қалай есептеуге болады, оның ішкі энергиясы белгілі болса?
- Берілген температурада энтальпияны қалай есептеуге болады?
- Түзілу жылуының байланыс энергияларынан айырмашылығы неде?

2 ТАРАУ

2.1 Химиялық тепе-теңдік

2.1.1 Массалардың әрекеттесу заңы

Термодинамиканың үшінші заңы бойынша тек ғана бір қисық $\Delta G = f(T)$ жүйедегі химиялық тепе-теңдікті анықтайтын болғандықтан, онда бұл қисықты анықтап, T температура барысындағы жүйедегі тепе-теңдікті есептеу үшін теңдеуді алуға болады, және, химиялық реакцияның өнімдерінің шығымын да анықтауға болады.

Заттар реакцияларына қатысатын моль саны dn_i олардың стехиометриялық коэффициенттеріне байланысты.



онда тек ғана үш коэффициенттің v_i берілісі жеткілікті, ал төртіншісі стехиометрия шартынан есептелуі мүмкін. Егер реакцияға A затының dn_1 моль түссе, онда реакцияға түскен B затының моль саны $dn_2 = -dn_1 \frac{v'_2}{v'_1}$ тең болады.

Себебі A және B заттары химиялық реакция барысында шығындалса, онда олар кемуі қажет, ал олардың моль санының өзгерісі теріс шама болады, және де керісінше, реакция өнімдерінің саны C және D реакцияның өту барысында артады, ал олардың моль сандарының өзгерісі оң және $dn_3 = dn_1 \frac{v_1}{v'_1}$ мен

$$dn_4 = dn_1 \frac{v_2}{v'_1} \text{ тең.}$$

Анағұрлым жалпы жүйені қарастырайық:

$$\Psi'_1 v'_1 + \Psi'_2 v'_2 + \dots + \Psi'_j v'_j + \Psi'_i v'_i \quad \Psi_1 v_1 + \Psi_2 v_2 + \dots + \Psi_j v_j + \Psi_i v_i$$

Бастапқы заттардың саны $\sum_{i=1}^i v_i \Psi_i$ соммасымен, ал реакция өнімдерінің саны $\sum_{i=1}^i v_i \Psi_i$ соммасымен анықталады, демек, реакция келесі теңдеумен анықталады:

$$\sum_{i=1}^i \Psi_i v'_i = \sum_{i=1}^i \Psi_i v_i \quad (2.1)$$

Бұл жүйедегі химиялық тепе-теңдік шарты келесі теңдеумен анықталады:

$$\sum_{i=2}^i \mu_i \frac{dn_i v_i}{v'_i} = \frac{dn_1}{v'_1} \sum_{i=2}^i \mu_i v_i = 0.$$

Себебі, беріліс шарты бойынша $\frac{dn_1}{v_i'}$ нөлге тең бола алмайды, сондықтан:

$$\sum_i \mu_i v_i = 0, \quad (2.2)$$

сондай-ақ барлық бастапқы заттар үшін v_i -теріс, ал барлық реакция өнімдері үшін – оң. Бұл теңдеуде белгісіз күйде енген химиялық тепе-теңдіктің негізгі заңы – әрекеттесуші массалар заңы.

Химиялық жүйе идеалды газдардан құралған делік. Онда $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$, мұндағы p_i – жүйедегі i -ші идеалды газдың парциалды қысымы. Бұл μ_i мәнін (2.2) теңдеуіне қойсақ, мына өрнекті аламыз:

$$\sum v_i \mu_i^0 + \sum v_i RT \ln p_i = \sum v_i \mu_i^0 + \sum RT \ln p_i^{v_i} = 0.$$

Бұдан

$$\sum \ln p_i^{v_i} = -\frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT}.$$

Себебі берілген шарт бойынша $T = const$, онда бұл теңдеудің оң жақ бөлігі $\ln K_p$ деп белгіленетін тұрақты шама болып табылады:

$$-\frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} = const = \ln K_p.$$

Онда

$$\sum \ln p_i^{v_i} = \ln K_p \quad (2.3)$$

Себебі бастапқы заттардың v_i теріс, ал реакция өнімдерінің v_i оң, онда бұл теңдеуді потенциалдау барысында аламыз:

$$\ln K_p = \frac{\prod p_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod p_{\Psi_i}^{v_i}} \quad (2.4)$$

мұндағы Π туындыны көрсетеді, мысалы:

$$\text{Пр}_{\Psi_i}^{v_i} = p_{\Psi_1}^{v_1} \cdot p_{\Psi_2}^{v_2} \cdot \dots \cdot p_{\Psi_i}^{v_i}$$

(2.4) теңдеуі массалар әсерлесу заңының математикалық өрнегі болып табылады.

Анықтама 2.1 (Тепе-теңдік константасы): Массалар әсерлесуші Заңының теңдеуіндегі K константасы берілген химиялық реакциялардың тепе-теңдік константасы деп аталады.

Егер газдардың концентрациясы көлемдік концентрациялар арқылы өрнектелсе, онда $c_i = \frac{n_i}{v}$, ал $v = n_i \frac{RT}{p_i}$ болғандықтан, онда $c_i = \frac{p_i}{RT}$. Бұл мәнді p_i (2.4) теңдеуіне қойсақ, келесі өрнекті аламыз:

$$K_c = (RT)^{\sum v_i} \frac{\prod c_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod c_{\Psi_i}^{v_i}} \quad (2.5)$$

Олай болса

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum v_i}, \quad (2.6)$$

мұндағы $\sum v_i = \sum v_{\text{онім}} = \sum v_{\text{баст}}$. Тепе-теңдік константасының сан мәні химиялық реакцияның сәйкес теңдеуімен анықталады. Мысалы, егер реакция келесі теңдеумен берілсе



онда K_p тең болады

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}$$

Бірақ, егер реакция келесі теңдеумен берілсе:



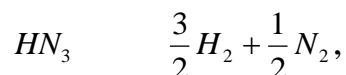
онда тепе-теңдік константасы кері болады:

$$K_{p'} = \frac{P_{N_2}^3 P_{H_2}^2}{P_{NH_3}^2},$$

яғни

$$K_{p'} = \frac{1}{K_p}.$$

Егер де реакция келесідей теңдеумен берілсе:



онда тепе-теңдік константасы саны да басқаша өрнектеледі:

$$K_{p''} = \frac{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}}{P_{NH_3}}$$

бұл жағдайда

$$K_{p'} = \sqrt{K_{p'}}.$$

Егер жүйе нақты (реальды) газдардан құралса, сонда

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i p_i).$$

Бұл мәнді (2.4) теңдеуіне қойсақ, және біздің пайымдауымызды қайталасақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$K_f = \frac{\prod f_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod f_{\Psi_i}^{v_i}} = \frac{\prod p_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod p_{\Psi_i}^{v_i}} = \frac{\prod \gamma_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod \gamma_{\Psi_i}^{v_i}} \quad (2.7)$$

яғни,

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma \quad (2.8)$$

Жүйе идеалды ерітінді болса, сонда

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i.$$

Бұл μ_i мәнін (2.4) қойсақ, және де пайымдауымызды қайталасақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$K_x = \frac{\prod x_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod x_{\Psi_i}^{v_i}} \quad (2.9)$$

Жүйе компоненттерінің құрамын олардың көлемдік концентрациясы $c_i = \frac{n_i}{V}$ арқылы өрнектейміз, мұндағы V – көлем. i -ші компоненттің мольдік үлесі

$x_i = \frac{n_i}{n_0 + \sum n_i}$, мұндағы n_0 – еріткіштің моль саны, сұйылтылған ерітінді үшін

$n_0 + \sum n_i \approx n_0$ және $x_i = \frac{n_i}{n_0}$, $x_i = c_i \frac{V}{n_0}$. Сонда

$$K_c = \left(\frac{V}{n_0} \right)^{\sum v_i} \cdot \frac{\prod x_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod x_{\Psi_i}^{v_i}}.$$

Себебі, берілген көлемде $\left(\frac{V}{n_0} \right)^{\sum v_i}$ – тұрақты, онда оны тепе-теңдік константасымен біріктіруге болады, сонда

$$K_c = \frac{\prod c_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod c_{\Psi_i}^{v_i'}} \quad (2.10)$$

Жүйе нақты ерітінді делік. Сонда

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma x_i.$$

Және тепе-теңдік константасы K_a мынаған тең болады:

$$K_a = \frac{\prod x_{\Psi_i}^{v_i} \cdot \prod \gamma_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod x_{\Psi_i}^{v_i'} \cdot \prod \gamma_{\Psi_i}^{v_i'}} \quad (2.11)$$

яғни,

$$K_a = K_x \cdot K_\gamma \quad (2.12)$$

Анықтама 2.2 (Массалар әсерлесуші заңы): Реакция өнімдерінің әсерлесуші массасының бастапқы заттарының әсерлесуші массасына қатынасы тұрақты шама.

Анықтама 2.3 (Әсерлесуші масса): Химиялық реакцияларда идеалды газдар немесе идеалды ерітінділер үшін әсерлесуші масса деп – дәрежесі стехиометриялық коэффициенттерге сәйкес компоненттің концентрациясы (бастапқы заттар немесе реакция өнімдері), және де реакция өнімдерінің стехиометриялық коэффициенті оң, ал бастапқы заттардың стехиометриялық коэффициенті теріс. Нақты жүйелер үшін концентрация буланулығы немесе белсенділік концентрациясымен алмастырылады.

Нәтижесінде, гетерогенді конденсацияланған жүйені қарастырайық. Мұндай жүйе үшін

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_{i\text{бу}},$$

егер бу идеалды газға жуық болса және

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_{i\text{бу}},$$

егер i -ші компонент идеалды газдан өзге болса. μ_i мәнін (2.4) теңдеуіне қойсақ және пайымдаманы қайталасақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$K_f = \frac{\prod p_{\Psi_i(\text{бу})}^{v_i} \cdot \prod \gamma_{\Psi_i(\text{бу})}^{v_i}}{\prod x_{\Psi_i(\text{бу})}^{v_i} \cdot \prod \gamma_{\Psi_i(\text{бу})}^{v_i}} \quad (2.13)$$

Демек, конденсацияланған жүйелер үшін тепе-теңдік константасына тек ғана бу қысым өлшенетін компоненттердің қаныққан бу қысымы ғана кіреді.

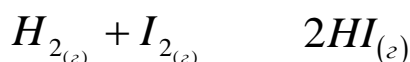
Бу қысымы өлшенбейтін заттардың мөлшері қаншада болса да, егер ол заттар сұйық сондай-ақ қатты фазаларда берілген температурада ерітінді түзбейтін болса константа теңдеуіне кірмейді.

Егер ерітінділер түзілсе, онда еріген заттар мен еріткіштің химиялық потенциалы олардың ерітінді үстіндегі бу қысымымен анықталады. Біз барлық негізгі жүйелер үлгілерін қарастырдық және олар үшін тепе-теңдік константа теңдеуін қорытып шығардық. Енді, жалпы қысымның тепе-теңдікке әсерін қарастырайық. Ол үшін жүйедегі газдардың концентрациясын мольдік үлес арқылы өрнектейміз: $x_i = \frac{P_i}{P}$. Бұл теңдеуден p_i мәнін (2.9) теңдеуге қойсақ, келесі теңдеуді аламыз:

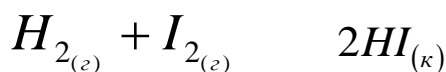
$$K_x = \frac{\prod x_{\psi_i}^{v_i}}{\prod x_{\psi_i}^{v_i}} \cdot P^{-\sum v_i} \quad (2.14)$$

Жалпы қысымның реакция өнімдерінің шығымына әсері $\sum v_i$ белгісімен анықталады: егер бұл сомма оң болса, онда жалпы қысымның артуымен реакция өнімдерінің шығымы кемиді, егер сомма теріс болса, онда жалпы қысымның артуымен, реакция өнімдерінің шығымы артады. Егер де $\sum v_i = 0$ болса, онда жалпы қысым реакция өнімдерінің шығымына әсер етпейді.

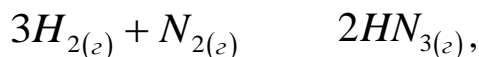
Бірнеше мысалдарды қарастырайық:



$\sum v_i = 2 - 1 - 1 = 0$. Йодты сутегінің шығымы жүйедегі жалпы қысымнан тәуелсіз.



$\sum v_i = 0 - 1 - 1 = -2$. Йодты сутегінің шығымы жүйедегі жалпы қысымның артуымен өседі.



$\sum v_i = 2 - 3 - 1 = -2$. Аммиактың шығымы жүйедегі жалпы қысымның артуымен кемиді.



$\sum v_i = 2 - 0 = 2$. Аммоний хлоридінің диссоциациясы жүйедегі жалпы қысымның артуымен кемиді.



$\sum v_i = \frac{3}{2} - \frac{3}{2} = 0$. Темір оксидінің шығымы жүйедегі жалпы қысымның артуымен өзгермейді.

Парциалды қысым өзгерісінің тепе-теңдікке әсерін қарастыра отырып, атап өтуге болады, реакция өнімінің парциалды қысымының артуы тепе-теңдікті солға (бастапқы заттарға) ығыстырады және керісінше. Осылайша, массалар әсерлесу заңын қолдана отырып, Ле-Шателье принципі бойынша да анықтауға болатын жалпы қысымның немесе компоненттердің парциалды қысымдарының әсері барысында тепе-теңдік қалай ығысатының ғана есептеуге болады, егер тепе-теңдік константасы белгілі болса, мәселен, санмен талдауда. Егер жүйеде өздігінен үрдістер жүрсе, онда бұл үрдіс жүйеде тепе-теңдік орнағанша дейін жүреді, яғни бос энергия нөлге тең болғанша. Тең сонда ғана тепе-теңдік орын алады:

$$\sum_{i=1}^i \mu_i dn_i = 0.$$

Бірақ жүйеде өздігінен жүріп жатқан үрдістер барысында теңсіздік орын алады:

$$\sum_{i=1}^i \mu_i dn_i < 0.$$

Дегенмен, жүйедегі тепе-теңдік барысында $\sum_{i=1}^i \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^i \mu_i v_i = 0$.

Сондықтан

$$\Delta G_{(x,p)} = \sum_{i=1}^i \mu_i v_i \tag{2.15}$$

Жүйе идеалды газдардан тұрады делік. Онда $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$. μ_i мәнін қойсақ келесі өрнекті аламыз:

$$\Delta G_{(x,p)} = \sum \mu_i v_i + \sum RT \ln p_i,$$

Бірақ $-\frac{\sum \mu_i^0 v_i}{RT} = \ln K_p$. Сондықтан

$$\Delta G_{(x,p)} = -RT \ln K_p + \sum RT \ln p_i^{v_i},$$

немесе

$$\Delta G_{(x,p)} = -RT \ln K_p + \sum RT \ln \frac{\prod p_{\Psi_i}^{v_i}}{\prod p_{\Psi_i}^{v_i}} \quad (2.16)$$

(2.16) теңдеуін Вант-Гоффың химиялық реакциялардың изотермасы деп аталады. Ол химиялық реакциялардың бос энергиясын есептеуге және жүйедегі өздігінен жүретін химиялық үрдістің бағытын анықтауға мүмкіндік береді. Ол үшін тепе-теңдік константасын және компоненттердің парциалды қысымын білу қажет. Егер ΔG теріс болса, онда тепе-теңдік реакция өнімдерінің түзілу бағытына ығысуы қажет, ал егер $\Delta G = 0$ болса, онда жүйе тепе-теңдік күйінде болады. Стандартты жағдайда ($T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$, $p = 1 \text{ атм}$) (2.16) теңдеуіндегі екінші қосылғыш нөлге тең болады. Ондай жағдайда:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (2.17)$$

және

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (2.18)$$

Анықтама 2.4 (Реакция изотермасы): Химиялық реакциялардың тепе-теңдік константасы химиялық реакциялардың бос энергиясының газ тұрақтысына және абсолютті температура қатынасының теріс дәрежесінің экспонентасына тең.

Химиялық реакцияның бос энергиясын есептеу үшінші дәрісте қарастырылды. Стандартты жағдайда $\Delta G_{(x,p)}$ білсек, тепе-теңдік константасын есептеуге болады. Тепе-теңдік константасын білсек, стандартты жағдайдағы реакция өнімдерінің шығымын есептеуге болады. мысалы үшін азот диоксид димерінің диссоциация реакциясын қарастырайық:



Стандартты жағдайда димердің диссоциация реакцияларының Гельмгольц бос энергиясы ертерек есептелген және ол оң әрі $A = 2422 \text{ Дж/моль}$ тең болатын. Стандарттың жағдайда тепе-теңдік константасын K_p есептейік:

$$K_p = e^{-\frac{2422}{RT}} = e^{-\frac{2422}{8,314 \cdot 298}} = 0,376$$

Гантель пішінді ыдыс сұйық азоттың температурасы $77,35^\circ\text{K}$ барысында домалатылған ыдысқа оны конденсациялау жолымен азот диоксидінің димерімен толтырылған делік. Бұл температура димердің диссоциациялануы елеусіз аз. Димер n_0 моль алынған дейік. Ыдыс стандартты температура мен тепе-теңдікке жеткеннен соң $2xn_0$ моль NO_2 түзіледі. Сонда газ қоспасында $(1 - x)n_0$ моль димер қалады. Тепе-теңдікте ыдыста барлығы екі газдардың да $(1 - x + 2x)n_0 = (1 + x)n_0$ моль болады. демек, тепе-теңдік газ қоспасында димердің

мольдік үлесі $\frac{(1-x)n_0}{(1+x)n_0}$, ал мономердің $\frac{2xn_0}{(1+x)n_0}$ тең болады. Тепе-теңдік қоспада екі газдың да парциалды қысымын есептеу үшін олардың мольдік үлесін жалпы қысымға P көбейту қажет: $p_{NO_2} = \frac{(2x)^2}{(1+x)^2} P$, ал $p_{N_2O_4} = \frac{(1-x)}{(1+x)} P$. Олай болса

$$K_{p_{298}(x.p.)}^0 = \frac{\frac{(2x)^2}{(1+x)^2} P^2}{\frac{(1-x)}{(1+x)} P} = \frac{4x^2}{(1-x^2)} P. \quad (2.19)$$

$K_{p_{298}(x.p.)}^0$ сан мәнін қояйық:

$$0,376 = \frac{4x^2}{(1-x^2)} P.$$

Бұдан $x = 0,293$. Стандартты температурада тепе-теңдік газ қоспасында мономердің парциалды қысымы $p_{i NO_2} = \frac{2x^2}{1+x} P = 0,453P$ ат, мұндағы P – тепе-теңдік орнаған ыдыстағы жалпы қысым, ал димердің парциалды қысымы $p_{i N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x} P = 0,547P$ атм тең. Ыдыстағы газдардың жалпы қысымын арттыра отырып, азот диоксидінің диссоциациялануын басымдатуға болады. NO_2 моль саны $NO_2 = 2x = 0,586$, N_2O_4 моль саны $N_2O_4 = 1 - x = 0,707$. Тепе-теңдік жүйедегі моль санының соммасы $0,586 + 0,707 = 1,293$ тең. Егер ыдыста алғашында қысым 1 атм болса, онда тепе-теңдік орнағаннан кейін жалпы қысым 1,293 атм тең болады.

Іс жүзінде химиялық реакциялар стандартты жағдайларда емес, T температурасында әрі P қысымында да өткізілуі мүмкін, өйткені кинетикалық факторларды ескеру қажет. Стандартты жағдайда реакция жылдамдықтары қанағаттанарлықтай өтуі сирек кездеседі. Сондықтан қысымды немесе температураны, немесе бұл екі сипаттамаларды да елемеуге тура келеді. Өнімнің шығымына қысымның әсерін ескеру қарастырылған болатын. Енді температураның әсерін қарастыру қалды. Ол үшін берілген T температурасында Гельмгольцтің бос энергиясын есептеуге болады. Ертерек, $A = -16080$ кДж/моль тең болған, 398^0K барысында азот диоксид димерінің диссоциациялану реакциялары үшін Гельмгольцтің бос энергиясы есептелген болатын. Бұл мәнді (2.18) теңдеуіне қойсақ, $K_p = 129$ мәнін аламыз. Бұл тепе-теңдік константасын (2.23) қойсақ, 398^0K температура барысындағы $0,99P$ ат тең мономердің парциалдық қысымын аламыз. Көріп отырғандай, температураның бар болғаны 100^0 артуы димердің толықтай дерлік диссоциациялануына әкеледі, мұны біз қайнаған суда қыздырылған гантель шардың қою қоңыр болғандығын көрсеткен кезде байқадық. Дегенмен, бос энергияның теріс әрі жоғары сан мәні барысында газ қоспасында димер әлі де $0,01P$ күйінде болады. Біз T температурасы үшін есептелген Гельмгольцтің бос

энергиясын есептеу үшін қолдадық. Стандартты температурада тепе-теңдік константасын есептеп, кейін T температурасы барысындағы константаны есептеуге болады ма? Болады. Ол үшін тепе-теңдеуін тұрақты қысым барысында температура бойынша дифференциалдап, және оның барысында (2.18) теңдеін ескеру қажет. Бұл жағдайда мына теңдеуді аламыз:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p}{RT^2},$$

$$p = \text{const} : \frac{\Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ болғанда,} \quad \text{бірақ} \quad \text{сәйкес}$$

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} dT = \frac{-\Delta G dT + T d\Delta G}{T^2}. \text{ Сондықтан } \frac{\Delta G dT - T d\Delta G}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ және, бұдан,}$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (2.20)$$

$p = \text{const}$ болғанда.

Бұл теңдуді 298^0K – нен T температураға дейін интегральдасак, T температурасы барысында тепе-теңдік константасын есептеу үшін теңдеуді аламыз.

$$\ln(K_p)_{(T)}^0 - \ln(K)_{(298)}^0 = \int_{298}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (2.21)$$

Анықтама 2.5 (Химиялық реакциялардың изобарасы): *Тұрақты қысымда химиялық реакциялар константасының температуралық коэффициентінің логарифмі химиялық реакциялардың энтальпиясынан абсолютті температура бойынша алынған туындының газ тұрақтысына және температура квадратының бөліндісіне тең.*

Егер температуралар шегі үлкен болса, онда ΔH температураға тәуелсіз деп қабылдауға болады. Онда:

$$\ln K_p^0(T) = \ln K_p^0(298) + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.22)$$

Егер ΔH тұрақты деп қабылдауға болмаса, онда оның T температурасындағы мәнін Кирхгоф заңы бойынша есептеуге болады және интеграл астына алу керек. Себебі осының барысында жылу сыйымдылығын анықтамадан вариалды теңдеу күйінде алу қажет, онда интегральдар соммасын аламыз. Қажетті бағдарламалар құрылған жеке ЭЕМ қолдану барысында

эртүрлі температураларда химиялық реакциялардың тепе-теңдік константаларын тез әрі одан соң өнім шығымының температураға тәуелділігін есептеуге болады.

2.2 Гетерогенді жүйелердегі тепе-теңдік.

2.2.1 Гиббстің фазалар ережесі.

Гетерогенді жүйелердегі тепе-теңдікті қарастырайық. Гетерогенді жүйелер кем дегенде екі фазалардан құралады. Тек қана конденсацияланған жүйелер гетерогенді болады. Эртүрлі газдар қоспасынан құралған газ жүйелері қабаттарға айырылмайды.

Конденсацияланған жүйелер, кем дегенде, бір конденсацияланған фазадан және оның бетіндегі қаныққан будан құралады. Әрине, сұйықтықты ыдыстың толық көлемін толтырып ыдысқа құюға болады. Сонда жүйе бір фазалы болады. Бірақ, жалпы жағдайда сұйық бетінде қаныққан бу болады, және жүйе кем дегенде екі фазалы болады. Жүйенің құрамында қатты да, сұйық та фазалар болуы мүмкін, сондықтан жүйелердегі фазалар санының шегі жоқ.

Тепе-теңдік күйдегі әрбір гетерогенді жүйедегі балық фазалар бір-бірімен тепе-теңдік күйде болуы қажет. Мысалы, сұйықтық қаныққан бумен тепе-теңдікте, сұйықтықта еритін қатты зат сұйықтық фазасы бумен тепе-теңдікте болуы қажет.

Анықтама 2.6 (Фазалық тепе-теңдік): *Физикалық үрдістер барысында біз фазадан екінші фазаға өтетін зат фазалары арасында орнығатын тепе-теңдік фазалық тепе-теңдік деп аталады.*

Біздің мақсатымыз жүйенің сипаттамаларын өзгерту барысында фазалар арасындағы тепе-теңдікті реттейтін санды заңды табудан тұрады.

Жүйелерде жаңа фазалық тепе-теңдік орнығатын үрдістер – бұл қатты заттардың фазалық ауысу (полиморфты өзгерістер), балқу немесе қату, қайнау немесе конденсациялану, газдың критикалық күйден әрі өтуі нәтижесі, еру және тұну.

Бірнеше анықтамаларды келтірейік.

Анықтама 2.7 (Фаза): *Фаза деп – физикалық беттер бөлімімен шектелген жүйе компоненті, және де фазаның барлық интенсивті сипаттамалары сыртқы әсерлері жоқ барлық жүйелер үшін бірдей.*

Анықтама 2.8 (Бөлік): *Химиялық жүйені құрайтын заттар жүйені компонент деп аталады.*

Мысалы, кальций карбонатынан құралған жүйеде тепе-теңдік болады:



Бұл жүйеде үш бөлік бар: кальций карбонаты, кальций оксиді және көміртегі диоксиді. Бірақ олардың қатынасы реакциялардың стехиометриясымен анықталады. Сондықтан, тек ғана екі компонент бұл жүйеде бір мезгілде барлық үш фазалар болу үшін тек ғана тәуелсіз екі

компонент жеткілікті, себебі үшінші компонент реакцияның теңдеуі бойынша есептеп шығаруға болады..

Анықтама 2.9 (Тәуелсіз бөліктер): *Тәуелсіз компоненттердің саны деп – берілген жүйенің барлық фазаларын түзу үшін жеткілікті жүйедегі заттардың санын айтады. Жүйедегі тәуелсіз компоненттердің санын есептеу үшін жүйенің барлық компоненттер санынан, оларды байланыстыратын, теңдеулер санын шегеру қажет.*

Осылайша, келтірілген мысалда компоненттер саны үшеу, ал тәуелсіз компонент саны 2 ($3 - 1$ теңдеу). $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$ жүйесінде реакция теңдеуінен басқа қатынасының арасында теңдік бар: $[NH_3] = [HCl]$. Сондықтан бұл жүйедегі компоненттер саны бірге тең. Келесі талқылауларда компонент атауы ретінде тек ғана тәуелсіз компонент қарастырылады. Мысал үшін келесі теңдеуді қарастырайық:

$$z = f(x, y)$$

Егер x және y сипаттамалары берілсе, онда z біздің мақсатымызсыз белгілі, ал егер сипаттамалардың біреуі, мысалы, y берілмесе, онда бізде оны еркінiмiзше вариациялауға мүмкіндік туады. Бұл жағдайда бізде аргументтердің бірін таңдаудың еркіндік дәрежесі пайда болады.

Анықтама 2.10 (Дәреженің еркіндік саны): *Жүйе дәрежесінің еркіндік саны f деп жүйедегі фазалар санын кейбір шекарада өзгеріссіз еркін өзгертуге болатын тәуелсіз термодинамикалық сипаттамалардың санын айтады.*

Анықтама 2.11 (Варианттылық): *Жүйе дәрежесінің еркіндік саны бойынша нонвариантты (еркіндік дәрежелері 0), моновариантты (еркіндік дәрежесі 1), бивариантты (еркіндік дәрежесі 2) және т.б. болып бөлінеді.*

Егер жүйені толықтай сипаттау үшін n параметрлерді енгізу қажеттілігі белгілі болса, онда еркіндік дәрежелер саны мынаған тең болады:

$$f = n - N \quad (2.23)$$

мұндағы: N – параметрлерді байланыстырушы теңдеудің саны. Осылайша, еркіндік дәреже санын білу үшін бұл теңдеудегі n және N анықтау қажет.

Φ фазалардан және K тәуелсіз компоненттерден құралған жүйе берілген болсын. Әрбір фазалардың құрамы концентрациямен анықталады. Концентрациялар ($K - 1$) санын білу жеткілікті екені анық, себебі бір компоненттің концентрациясы $x_i = 1 - \sum_{j \neq i} x_j$ айырмасы ретінде анықтаға болады.

Φ фазалар үшін жалпы концентрациялар саны $\Phi(K - 1)$ тең. Жүйе концентрациядан басқа кейбір интенсивті параметрлер саны- m қатарына жататын температура, қысым, электрлік өріс, беттік керілу және т.б. анықталады. Барлық фазалар үшін жүйенің тепе-теңдік күйінде фазаны анықтау үшін бұл параметрлер бірдей. Демек, жүйені сипаттау үшін қажетті жалпы сипаттамалар саны $n = (K - 1)\Phi + m$ тең болады, себебі концентрация да

жүйенің сипаттамалары болып табылады. Тепе-теңдік барысында әрбір тәуелсіз компоненттің химиялық потенциалы барлық фазаларда бірдей:

$$\mu^{\alpha i} = \mu^{\beta i} = \mu^{\gamma i} = \dots \quad (2.24)$$

Мұндай теңдеулердің жалпы саны $N = K(\Phi - 1)$ тең болады. Енді n және N мәндерін (2.5.23) теңдеуіне қояйық: $f = (K - 1)\Phi + m - (\Phi - 1)K$, яғни,

$$f = K - \Phi + m \quad (2.25)$$

Ереже 1 (Гиббстің фазалар ережес): *Жүйе дәрежесінің еркіндік саны тәуелсіз компоненттер саны минус фазалар саны плюс жүйенің параметрлер санына тең.*

Көптеген жағдайларда жүйе тек ғана екі интенсивті параметрмен: температура мен қысым. Сондықтан, әдетте, $m = 2$ және

$$f = K - \Phi + 2 \quad (2.26)$$

Гиббстің фазалар ережесі деп аталатын (2.25) теңдеу фазалық тепе-теңдік үшін жүйелердегі химиялық тепе-теңдік үшін әрекеттесуші массалар заңы сияқты мәнге ие.

Ереже 1 ($m = 2$ болғанда Гиббстің фазалар ережес): *Жүйенің бос дәреже саны – тәуелсіз бөлшектердің саны минус фазалар саны плюс екі.*

2.2.2 Клаузиус-Клайперон теңдеуі

Егер жүйе еркіндік дәрежеге ие болса, онда кейбір аралыққа дейін параметрлерінің біреуін еркін өзгертуге болады, және де бұл сәтте фазалар саны өзгермейді. Әрбір мезгіл сайын жаңа фазалық тепе-теңдік орнайды да, i -ші бөлшектің химиялық потенциалдары барлық фазаларда $d\mu_i$ бірдей шамасына өзгеріп отырады, сондықтан $d\mu^{\alpha i} = d\mu^{\beta i} = d\mu^{\gamma i} = \dots$, мұндағы α, β, γ – әртүрлі фазалар. α фазадан β фазаға тек ғана i -ші бөлшек өтті делік. Себебі i -ші бөлшектің 1 молі үшін $d\mu = dG$, онда

$$|d\mu^{\alpha i}| = -S^{\alpha} dT + \nu^{\alpha} dp \quad (2.27)$$

$$|d\mu^{\beta i}| = -S^{\beta} dT + \nu^{\beta} dp \quad (2.28)$$

Бірақ, $|d\mu^{\alpha(i)}| = |d\mu^{\beta(i)}|$. Сондықтан $-S^{\alpha} dT + \nu^{\alpha} dp = -S^{\beta} dT + \nu^{\beta} dp$.

Бұдан

$$\frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{\nu^{\beta} - \nu^{\alpha}} = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{n_{j \neq i}} \quad (2.29)$$

$n_i = 1$ болғанда (бір бөлшекті жүйе) Клаузиус-Клайперон теңдеуін аламыз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v} \quad (2.30)$$

Жүйеде $\Delta S = \frac{\Delta H_{(ф.о.)}}{T_{(ф.о.)}}$ фазалық өту болғанда. Бұдан фазық өту температурасының қысымға тәуелділігі келесі теңдеумен анықталады:

$$\frac{dT_{(ф.о.)}}{dp} = \frac{T_{(ф.о.)}\Delta v}{\Delta H_{(ф.о.)}} \quad (2.30)$$

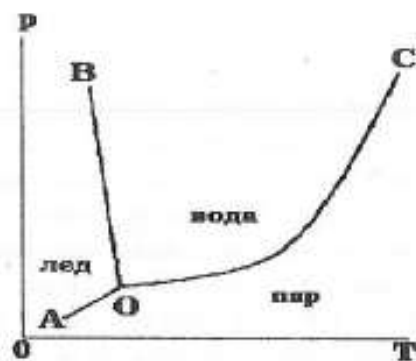
Бұл теңдеу бір компонентті жүйенің $P - T$ диаграммасындағы қисықтарды анықтайды, себебі фазалық өзгеріс қысымының кез-келген нүктесінде температуралар өсіне көлбеу жанама бұрышының тангенсі $\frac{\Delta H}{T\Delta v}$ тең болады. Бір компонентті жүйедегі әрбір фазаның күйі P , V , T сипаттамаларымен анықталады. Сондықтан $P - T$, $V - T$, $P - V$ диаграммаларындағы әрбір нүкте жүйенің белгілі бір күйіне сәйкес келеді. Егер фазасы біреу болса, онда Гиббстің фазалар ережесі бойынша жүйе бивариантты $f = 1 - 1 + 2 = 2$. Фазалар санын өзгертпей кейбір аралықта қалауымыз бойынша екі параметрлерді еркін алмастыруға болады дегенді білдіреді. Жүйенің бивариантты күйі диаграммада өріспен көрсетілген. Егер фазалары екеу болса, мысалы, су және бу, онда жүйе моновариантты, себебі $f = 1 - 2 + 2 = 1$. Диаграммада жүйенің моновариантты күйіне екі фазалардың тепе-теңдік сызықтары сәйкес келеді. Моновариантты жүйеде тек бір ғана параметрді еркін өзгертуге болады, және де белгілі бір аралыққа дейін фазалар саны өзгеріссіз қалады. Нәтижесінде, егер фазалар үшеу болса, мысалы, су, бу және мұз, онда жүйе нонвариантты, себебі $f = 1 - 3 + 2 = 0$.

Бір бөлшекті жүйенің нонвариантты күйі диаграммада нүктемен көрсетілген. Жүйенің нонвариантты күйінде барлық параметрлері берілген және олардың бірде біреуін фазалар санын өзгертпей алмастыру мүмкін емес. Бір компонентті тепе-теңдік жүйеде фазалар саны үштен артық болуы мүмкін емес.

2.2.3 Судың фазалық диаграммасы

2.1 – суретте $P - T$ жазықтықта судың фазалық диаграмма сызбасының кескіні көрсетілген. Бұл диаграммада аса жоғары емес қысымда жүйенің бивариантты күйіне сәйкес келетін барлығы 3 өріс бар. Өріс жүйенің моновариантты күйіне жауап беретін OA , OC және OB үш сызықтармен шектелген. Бұдан басқа, диаграммада нонвариантты O және C екі нүктелер бар. OC сызығы – сұйық – бу тепе-теңдік қисығы, яғни судың қайнау немесе будың конденсациялану қисығы. OA – сызығы бу – қатты фаза тепе-теңдік қисығы,

яғни мұзды сублимациялау немесе буды кристалдау қисығы. ОВ сызығы – сұйық – қатты фаза тепе-теңдігінің қисығы, яғни мұздың еруі немесе судың қатуы. Диаграммадағы әрбір сызық сәйкес фазалық өзгеріс температурасының қысымға тәуелділігін көрсетеді. Әрине, қайнау температурасы қысымның артуымен өседі, бірақ шексіз емес. ОС қисығы басқа екі қисықтармен салыстырғанда О нүктесімен аяқталады. Бұл тамаша нүкте критикалық нүкте деп аталады. Диаграммада ол жүйенің критикалық күйге жету нәтижесінде, сұйық фазаның тығыздығы және бу тығыздығы бірдей болғанда пайда болады. Д.И. Менделеев сұйықтағы бар дәнекерленген шыны ампуланың қысымын арттыру барысында сұйықтық пен буды бөліп тұрған менисканы жойылуын байқаған. Жүйе критикалықтан әрі жағдайда гомогенді күйде болады. Заттың критикалықтан әрі жағдайдағы күйінің мысалы ретінде критикалық сыни күйдегі газдар қоспасынан құралған ауа (ауа, оттегі, асыл газдар) болып табылады. Критикалық күйдегі газды әртүрлі қысымның әсерімен конденсациялауға болмайды, сондықтан газды критикалық температурадан төмен салқындату қажет, бұдан соң ғана қысымды арттырумен оны конденсациялауға болады. Әрбір заттар үшін өзіндік болып табылатын әрбір критикалық нүктеге белгілі бір параметрлер $T_{(кр)}$, $p_{(кр)}$, және $v_{(кр)}$ сәйкес келеді. Критикалық параметрлер заттың термодинамикалық қасиеттерімен байланысты, мысалы, ұшқыштығы және анықтамаларда көрсетілген. Егер p_1 қысымында және T_1 температурасы барысында диаграммада орналасқан f нүктесінде (f нүктесін фигуративтік нүкте деп атайық) қысым мен температураны өзгертіп отыратын болсақ, жүйемен не болатындығын қарастырайық. Бұл нүктеде жүйе бір фазалы (мұз) болғандықтан, онда фазалар ережесі бойынша ол бивариантты. Нәтижесінде, жүйедегі фазалар санын өзгертпей кейбір шектерде температура мен қысымды алмастыруға болады. Бірақ, қысымды өзгертпей біз температураны T_2 -ге дейін арттырсақ, онда f нүктесі ОВ қисығына жылжиды. Бұл қисық сұйық – қатты тепе-теңдік, нәтижесінде, T_1 температура және p_1 қысымы барысында жүйеде екі фаза – сұйық пайда болады. Фазалар ережесі бойынша жүйе моновариантты болады, және де біз еркін жүйенің екі сипаттамаларын алмастыра алмаймыз, себебі нүкте жүйенің бивариантты күйіне жауап беретін екі өрістің біреуінде қайта орналасады. Керісінше, біз сипаттамалардың біреуін еркін алмастыра аламыз, және де фазалар саны өзгермейді, ал фигуралық нүкте О үш нүктесінде орнағанша ОВ қисығы бойында қозғалып жүреді. Бұл нүктеде жүйе үш фазалы (мұз, су, бу) болады. Фазалар ережесі бойынша үш фазасы бар бір бөлшекті жүйеде бос дәреже жоқ. О нүктесі – нонвариантты нүкте кез-келген екі сипаттаманың өзгерісі жүйедегі үш фазаның бірінің, ал екі сипаттаманың бір мезгілде өзгерісі – жүйедегі екі фазаның жойылуына әкелуі тиіс. Сондықтан, мысалы, қысымды төмендеткенде ерімей мұз бу фазаына сублимацияланады, және, керісінше, бу қырау түзбей төмен температурада конденсацияланады, мұны біз суық жыл мезгілінде табиғатта байқаймыз.



2.1 – сурет. Судың фазалық диаграммасы.

Қаныққан бу қысымын есептеу үшін Клаузиус-Клайперон теңдеуін қолданамыз. Осы мақсатта оны интегралдау қажет. Мұны критикалық нүктеден төмен орналасқан фазалық диаграмманың бөлігі үшін орындауға болады. Бұл жағдайда бу көлемі сұйық көлемінен анағұрлым есе артық, сондықтан сұйықтықтың көлемін елемеуге болады. Онда Клаузиус-Клайперон теңдеуі келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{(ф.о.)}}{T\nu_{(ф.о.)}} \quad (2.32)$$

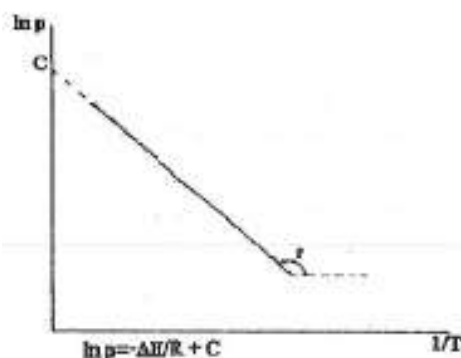
Егер бу идеалды газға жуық болса, онда $\nu_{(бу)} = \frac{RT}{P_{(бу)}}$. Бұл мәнді қойсақ:

$$\frac{dp_{(бу)}}{P_{(бу)}} = \frac{\Delta H_{(ф.о.)}}{RT^2} dT \quad (2.33)$$

Интегралдағаннан кейін:

$$\ln p_{(бу)} = C - \frac{\Delta H_{(ф.о.)}}{RT}, \quad (2.34)$$

$\ln p - \frac{1}{T}$ координаталарында алынған теңдеудегі түзудің теңдеуі, сонымен қатар, абсцисса өсіне бұл түзудің көлбеген бұрышының тангенсі $-\frac{\Delta H_{(ф.о.)}}{RT}$ тең, ал C тұрақтысы ордината өсіндегі түзу қиятын кесіндегі тең (2.2 – сурет).



2.2 – сурет. Зат бетіндегі бу қысымы.

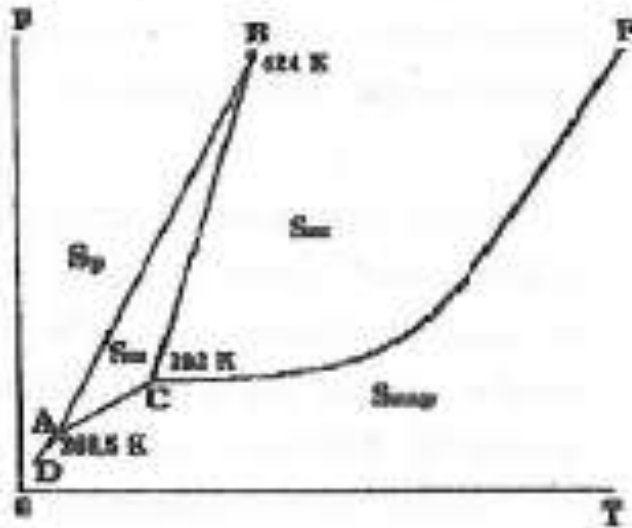
Бұдан, Клаузиус-Клайперон теңдеуі әртүрлі температурада өлшенген бу қысымының тәжірибелік мәліметтерінен будың түзілу жылуын есептеуге мүмкіндік береді. Мұндай мәліметтер қыздырғанда ыдырамайтын және бетіндегі бу қысымын өлшеуге болатын барлық заттар үшін алынған. Анықтамаларда әртүрлі заттардың бу қысымы бойынша және будың түзілу жылулар тұрақтысының C сандық мәндерімен бірге теңдеу күйінде келтірілген.

Егер сұйық және қатты фазалары үшін бу қысымының қисықтары температураға тәуелділігі күйінде берілген болса, онда үштік нүктенің координаталары жеңіл есептелуі мүмкін. Ол үшін бу қысымын теңестіру қажет, себебі ол үштік нүктеде сұйық фаза үшін де, қатты фаза үшін де бірдей. Судың фазалық диаграмма сызығында мұз – су тепе-теңдігі қысым өсіне қарай көлбеп бағытталғанына назар аударайық. Тек ғана аз мөлшердегі заттар саны мұндай қысым мен балқу температурасының өзгерісіне ие. Бұл қисықтың көлбеуін есептеуге болады, егер Клаузиус-Клайперон теңдеуін қолдансақ, сонда, мұздың еру қисығының мұндай оғаш мінез-құлқының себебі анық болды. Бұл қисықтың көлбеуі $\Delta v = v_{(c)} - v_{(мұз)}$ белгісіне тәуелді. Өмірлік тәжірибеден белгілі, мұздың көлемі судың көлемінен артық. Сумен толтырылған шыныда су қатқанда жарылады, сол себепті де мұз судың бетінде қалқып жүреді де, су қоймаларын түбіне дейін және тірі ағзалардың қатудан қорғайды. Олай болса Δv су үшін теріс, және мұздың еру температурасы қысыммен артуы қажет. Су тәрізді қатқан кезде кейбір құймаларда кеңейеді, мысалы, шойын, қола. Шойын мен қоланың нақ осы қасиеттері құю үшін барлық тегіс емес пішіндердің толуын қамтамасыз етеді, сондықтан да осы құймалардан кейбір жоғары бағаланатын өнер бұйымдарын дайындау тәсілі болады (мысалы, Златоустовтық өнер құймасы).

2.2.4 Күкірттің фазалық диаграммасы

2.3 – суретте күкірттің фазалық диаграммасы көрсетілген. Ол төрт өрістен құралған: қаныққан бу өрісі $S_{(бұ)}$, ромбты күкірт өрісі $S_{(p)}$, моноклинді күкірт өрісі $S_{(m)}$, сұйық күкірт $S_{(c)}$. DA – қисығы $S_{(p)}$ – бу тепе-теңдігіне, AB қисығы $S_{(p)}$ – $S_{(m)}$ тепе-теңдігіне, AC қисығы $S_{(m)}$ – бу тепе-теңдігіне, BC қисығы $S_{(к)} - S_{(c)}$ тепе-теңдігіне және CF қисығы $S_{(c)} - S_{(бұ)}$ тепе-теңдігіне жауап береді.

Диаграмма нонвариантты төрт нүктеге ие: $S_{(p)}$, $S_{(m)}$, бу – үштік фазалары бар; О – нүктесі үштік нүкте; С нүктесі – $S_{(m)}$, сұйық, бу; В нүктесі – $S_{(p)}$, $S_{(m)}$, сұйық және F нүктесі – критикалық нүкте. Осы диаграмманың негізінде біз фазалық диаграммада әрбір полиморфты күйге өріс сәйкес келетіндігіне көз жеткізуге болады, себебі өзінді бу қысымы бар әрбір полиморфты күй өз алдына жаңа фаза. Қатты заттадың фазалық өзгерісі олардың бетіндегі бу қысымымен анықталады. Диаграммадан көрініп тұрғандай, ромбты күкірттің бетіндегі бу қысымы моносиналы күкірттің бетіндегіден төмен, бірақ екеуі де полиморфты күй бетіндегі бу қысымы күкірттің балқуына сәйкес келетін үштік нүктеге қарағанда төмен. Күкірттің диаграммасында екі полиморфты күйдің бу қысымы балқу нүктесіндегі бу қысымынан төмен, сондықтан $S_{(p)}$ $S_{(m)}$ фазалық өзгеріс қайтымды.

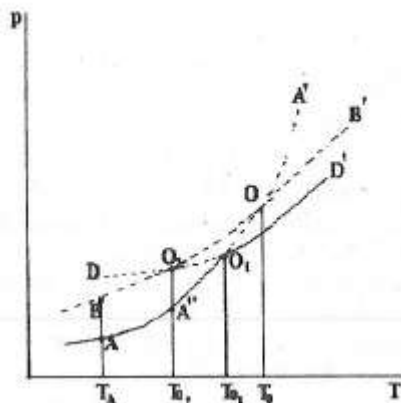


2.3 – сурет. Күкірттің фазалық диаграммасы.

Анықтама 2.12 (Энантотропты ауысу): Екі полиморфты күйдің бу қысымы балқу нүктесінің бу қысымынан төмен қайтымды фазалық өзгеріс энантотропты ауысу деп аталады.

Бұдан басқа, 2.4 – суретте көрсетілгендей, екінші фазаның бу қысымы балқу нүктесіндегі бу қысымынан жоғары болғанда. Онда О фазалық өзгерістің полиморфты түр өзгерісі олардың бақу температурасынан жоғары орналасқа (O_1 және O_2 үштік нүктелер). Сұйық – бу DD' тепе-теңдік қисығы бумен екі полиморфты түр өзгерістерінің қисықтары AA' және BB' қиылысқан О нүктесінен төмен тұрады. OA_1 қисығының телімінде α түр өзгерісі тұрақты, себебі оның болу облысында β түр өзгерісінің бу қысымы α түр өзгерісінің бу қысымымен салыстырғанда жоғары және де сұйық бетіндегі бу қысымымен салыстырғанда жоғары. Сондықтан, метатұрақты β түр өзгеріс өздігінен тұрақты α түр өзгерісіне өзгереді. Тұрақты α түр өзгерісі екі түр өзгерістің тепе-теңдігі балқитын температурадан төмен боғандықтан, кері үрдістің болуы

мүмкін емес. Морфотропты фазалық ауысудың үлгілі мысалы – бұл ақ фосфордың қызыл фосфорға ауысуы. Сақтау барысында ақ фосфордың қызыл фосфорға ауысатындығы белгілі, бірақ қызыл фосфор ақ фосфорға ауыспайды. Ақ фосфорды алу үшін қызыл фосфорды сублимациялап, тез арада буды конденсациялау қажет.



2.4 – сурет. Морфотропты фазалық ауысу

Анықтама 2.13 (Морфотропты ауысу): *Полиморфты күйден біреуінің бу қысымы балқу нүктесінің бу қысымымен салыстырғанда жоғары қайтымсыз фазалық өзгеріс морфотропты фазалық өзгеріс деп аталады.*

Ақ фосфордың қатты күйіндегі барлық облысындағы бу қысымы қызыл фосфор бетіндегі бу қысымымен салыстырғанда жоғары. Сондықтан, өздігінен ауысу тек ғана ақ фосфор үшін мүмкін, бірақ керісінше емес.

Сондай-ақ қатты заттар үшін бірінші және екінші текті фазалық өзгерістерді ажырата білу қажет.

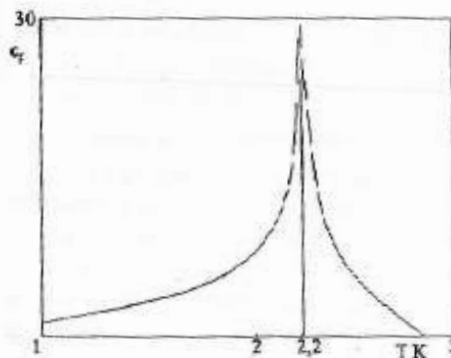
Анықтама 2.14 (I текті фазалық өзгеріс): *Бірінші текті фазалық өзгеріс деп – $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \neq 0$ және $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_T = \Delta v \neq 0$ барысында фазалық өзгеріс.*

Бірінші текті фазалық өзгерістердің мысалы болып полиморфты өзгерістер, балқу, қайнау болып табылады.

Анықтама 2.5.15 (II текті фазалық өзгеріс): *Екінші текті фазалық өзгеріс деп – $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0$, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_T = 0$, $\Delta G = 0$, $\Delta S = 0$, бірақ $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_p = \frac{c_p}{T} \neq 0$ және*

$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_T \neq 0$ барысында фазалық өзгеріс.

Температураның артуымен екінші текті фазалық өзгеріс барысында C_p 5.5 – суретте көрсетілгендей, λ өзгеріс деп аталатынды көрсетеді. Белгілі бір температурада жылу сыйымдылығы тез арада артады, ал температураны одан әрі арттырғанда тез арада төмендейді.



2.5 – сурет. Қатты гелийдің жылу сыйымдылығы.

Кейбір металлдардың, балқымалардың, керамикалардың аса артық өткізгіш күйге өтуі, темірдің ферромагнитті күйден ферромагнитті емес күйге өтуі, жоғары молекулалы және координациялық қосылыстардың бөлек үзінділерінің айналасының қатаюымен байланысты өзгерістердің барлығы – бұл екінші текті өзгерістердің мысалдары.

2.3.1 Анықтамалар

Массалар әсерлесуші заңы: Реакция өнімдерінің әсерлесуші массасының бастапқы заттарының әсерлесуші массасына қатынасы тұрақты шама.

Әсерлесуші масса: Химиялық реакцияларда идеалды газдар немесе идеалды ерітінділер үшін әсерлесуші масса деп – дәрежесі стехиометриялық коэффициенттерге сәйкес компоненттің концентрациясы (бастапқы заттар немесе реакция өнімдері), және де реакция өнімдерінің стехиометриялық коэффициенті оң, ал бастапқы заттардың стехиометриялық коэффициенті теріс.

Тепе-теңдік константасы: Массалар әсерлесуші заңының теңдеуіндегі K константасы берілген химиялық реакциялардың тепе-теңдік константасы деп аталады.

Жалпы қысымның реакция өнімдерінің шығымына әсері: Жалпы қысымның тепе-теңдікке әсері $\sum v_i$ белгісімен анықталады: егер бұл сомма оң болса, онда жалпы қысымның артуымен реакция өнімдерінің шығымы кемиді, егер сомма теріс болса, онда жалпы қысымның артуымен, реакция өнімдерінің шығымы артады. Егер де $\sum v_i = 0$ болса, онда жалпы қысым реакция өнімдерінің шығымына әсер етпейді.

Химиялық реакцияның изотермасы: Химиялық реакциялардың тепе-теңдік константасы химиялық реакциялардың бос энергиясының газ тұрақтысына және абсолютті температура қатынасының теріс дәрежесінің экспонентасына тең.

Химиялық реакциялардың изобарасы: Тұрақты қысымда химиялық реакциялар константасының температуралық коэффициентінің логарифмі химиялық реакциялардың энтальпиясынан абсолютті температура бойынша алынған туындының газ тұрақтысына және температура квадратының бөліндісіне тең.

Фазалық тепе-теңдік: Физикалық үрдістер барысында біз фазадан екінші фазаға өтетін зат фазалары арасында орнығатын тепе-теңдік фазалық тепе-теңдік деп аталады.

Фаза: Фаза деп – физикалық беттер бөлімімен шектелген жүйе бөлігі, және де фазаның барлық интенсивті сипаттамалары сыртқы әсерлері жоқ барлық жүйелер үшін бірдей.

Бөлік: Химиялық жүйені құрайтын заттар жүйенің бөлігі деп аталады.

Тәуелсіз бөліктер: Тәуелсіз бөліктердің саны деп – берілген жүйенің барлық фазаларын түзу үшін жеткілікті жүйедегі заттардың санын айтады. Жүйедегі тәуелсіз бөліктердің санын есептеу үшін жүйенің барлық бөліктер санынан, оларды байланыстыратын, теңдеулер санын шегеру қажет.

Дәреженің бос саны: Жүйе дәрежесінің еркіндік саны f жүйедегі фазалар санын кейбір шектерде өзгеріссіз еркін алмастыруға болатын термодинамикалық сипаттамалардың тәуелсіз санын алмастыруға болады.

Варианттылық: Жүйе дәрежесінің еркіндік саны бойынша нонвариантты (еркіндік дәрежелері 0), моновариантты (еркіндік дәрежесі 1), бивариантты (еркіндік дәрежесі 2) және т.б. болып бөлінеді.

Гиббстің фазалар ережесі: Жүйе дәрежесінің еркіндік саны тәуелсіз бөліктер саны минус фазалар саны плюс жүйенің сипаттамалар санына тең.

Энантиотропты фазалық ауысу: Екі полиморфты күйдің бу қысымы балқу нүктесінің бу қысымынан төмен қайтымды фазаның өзгеріс энантиотропты ауысу деп аталады.

Морфотропты фазалық ауысу: Полиморфты күйден біреуінің бу қысымы балқу нүктесінің бу қысымымен салыстырғанда жоғары қайтымсыз фазалық өзгеріс морфотропты фазалық өзгеріс деп аталады.

I текті фазалық өзгеріс: Бірінші текті фазалық өзгеріс деп – $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \neq 0$ және $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_T = \Delta v \neq 0$ барысында фазалық өзгеріс.

II текті фазалық өзгеріс: Екінші текті фазалық өзгеріс деп – $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0$, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_T = 0$, $\Delta G = 0$, $\Delta S = 0$, бірақ $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \neq 0$ және $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T}\right)_T \neq 0$ барысында фазалық өзгеріс (139 – бет).

2.3.2 Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

- Гидраттардың сусыздану реакциясының тепе-теңдік константасы немен анықталады?
- Аммиактың синтезі жоғары қысымда жүргізіледі. Неге?
- Газ жүйесіндегі химиялық реакцияның тепе-теңдігіне инертті газдардың болуы қалай әсер етеді?
- Судың қатуы барысында кеңею қасиетінің жердегі өмір үшін мәні неде?

- Неге өнер құймасы үшін қола мен шойын қолданылады, неліктен басқа құймалар қолданылмайды?
- Критикадан жоғары температураға дейін қыздырылған газды қалай конденсациялауға болады?
- Екінші текті фазалық өзгерістен бірінші текті фазалық өзгерісті қалай ажыратуға болады?
- Цинк карбонатының ауада, цинк оксидіне және көміртегі диоксидіне диссоциациялану температурасын қалай есептеуге болады?

3 ТАРАУ

3.1 Физико-химиялық талдау

3.1.1 Екі компонентті жүйелер

Екі компонентті жүйелерде фазалық тепе-теңдікті анықтайтын сипаттамалар болып температура, қысым, көлем және екі компоненттің біреуінің концентрациясы табылады. Бірақ көптеген жағдайда жүйе тұрақты қысымда (атмосфералық) зерттеледі. Егер компоненттің бу қысымы елеусіз аз болса, онда конденсацияланған жүйеде көлем өзгерісі де елеусіз аз, сондықтан, екі компонентті жүйенің диаграммасын құрам – қысым немесе құрам – температура координаталар жазықтығында зерттеуге болады. Құрамына байланысты жүйенің басқа да қасиеттерін зерттеуге болады, мысалы, тығыздықты, тұтқырлықты және т.б.

Анықтама 3.1 (Физико-химиялық талдау): *Құрам – қасиет диаграммасы көмегімен зерттелетін көп компонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік туралы ғылым физико-химиялық талдау деп аталады.*

Физико-химиялық талдаудың негізінде екі геометриялық принцип жатыр: үздіксіздік принципі және сәйкестік принципі.

Принцип 1 (Үздіксіздік принципі): *Жүйе құрамының үздіксіз өзгерісі барысында жүйенің қасиеті де үздіксіз өзгереді.*

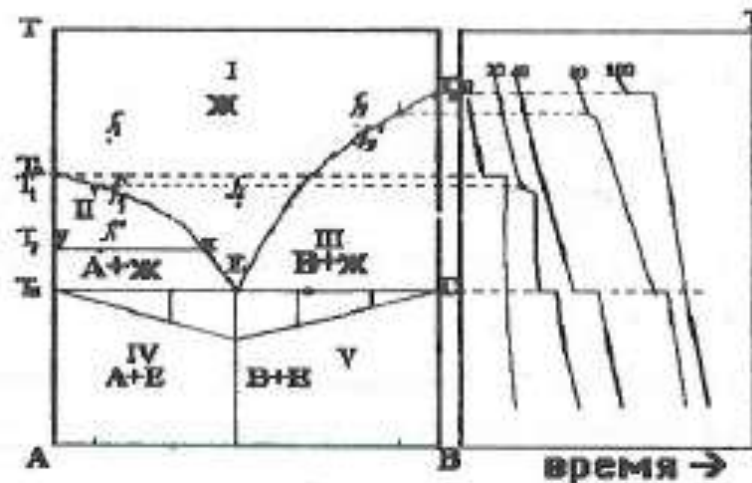
Принцип 2 (Сәйкестік принципі): *Жүйедегі әрбір фазалық өзгеріске диаграммада белгілі бір геометриялық сипатқа сәйкес келеді.*

Физико-химиялық талдауды Ресейде негізін қалап, дамытқан академик Н.С.Курнаков, осы салада сәтті жұмыстарды дамытып жатқан мектепті де орнатқан болатын.

Көп компонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдікті зерттеу машина, әуе, ғарыш және қорғаныс техникалары үшін жаңа балқымаларды, сондай-ақ минералды шикізатты өңдеу технологиясын дамыту үшін негізгі мәліметтер береді.

Екі компонентті жүйені балқу диаграммасын қарастырудан бастайық. Себебі, балқу температурасы, әдетте, тұрақты атмосфералық қысымда зерттеледі, онда бұл жағдай үшін фазалар ережесі барлығы бір концентрациялы емес сипаттамалардан тұрады: $f = K - \Phi + 1$. Екі компонентті жүйеде компоненттер сұйық күйде толықтай араласады делік. А компонентті қоспада В компонентінің өспелі концентрациясы бар құрамды дайындайық. Мысалы, 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% В бөлшегі.

Тигельді А бөлшегімен толтырып, оған термопараны орнатамыз және А бөлшегі толық балқығанша тигельді қыздырамыз да, одан әрі балқу температурасынан анағұрлым жоғары температураға дейін қыздырамыз. Одан әрі, температураны белгілі бір уақыт аралығында белгілеп, балқыманы баяу салқындата бастаймыз. Ол қату температурасына T_A дейін жеткенше, термопара температураның біртіндеп төмендеуін көрсетеді (3.1 – сурет). Бұл температурада салқындату қисығында тегістік байқала бастайды, себебі қату барысында үлгінің жылу жоғалуының орнын толтыратын қату жылуы бөлінеді. Балқыма толықтай қатқанда, температура қайта төмендей бастайды.



3.1 – сурет. Қарапайым эвтектикалық жүйе.

Тигельді құрамында, мысалы, 20% моль В заты бар бір құраммен толтырып, аз ғана қыздырыпқыратып, қоспаны балқытайық, белгілі бір уақыт аралығында белгілей отырып салқындатамыз. Белгілі бір T_A температурасында А затының кристалдану нәтижесінде, салқындату қисығында иілу нүктесі байқалады, бірақ салқындату қисығында тегістік пайда болмайды, себебі А бөлшегінің кристалдануы оның балқыма құрамындағы мөлшері төмендейді және қату температурасы біртіндеп өзгереді, сондықтан, таза заттың жағдайындағыдай балқыманың қатуы тұрақты температурада жүрмейді. Құйманың қатуы барысында тек ғана салқындату қисығының көлбеу өзгерісі байқалады, ол А затының кристалдануының нәтижесінде пайда болады. Құйманы әрі қарай салқындату, барлық құйма қататын T_B температурасына дейін жеткенше жүреді, және де салқындату қисығында тегістік пайда болады. Қоспаның үшінші құрамы, асыра иілулері жоқ салқындату қисығын береді делік, екінші құрамның салқындату қисығы сияқты сол температурада тек ғана тегістік болады. Төртінші құрамның салқындату қисығы екінші құрамның салқындату қисығына ұқсас, және де, нәтижесінде, В таза бөлшегінің салқындату қисығы В бөлшегінің балқу температурасына жауап беретін T_B температурасында тегістік пайда болады.

Енді, ордината өсі бойында температура, ал абцисса өсінде жүйенің құрамын белгілеп, салқындату қисығындағы барлық иілу нүктелерін және тегістіктерін суретте кескіндейік (3.1 – сурет). А – В жүйесінің балқығыштық диаграммасын аламыз. Диаграмма төрт бивариантты өрістерден тұрады: I өріс – сұйық құйма, II – құйма + А қатты бөлшегі, III өріс – құйма + В қатты бөлшегі, IV өріс – А қатты бөлшегі + эвтектика, және де V өріс – В қатты бөлшегі + эвтектика. Өріс моновариантты қисықтармен шектелген.

Анықтама 3.2 (Эвтетика): Тұрақты температурада кристалданатын ұсақ кристалды компоненттердің қоспасы эвтетикалық қоспа немесе эвтетика деп аталады.

Анықтама 3.3 (Ликвидус): Құймаларды салқындатқанда пайда болатын қатты фаза немесе оны қыздырғанда қатты фазаның жойылуына сәйкес келетін диаграммадағы сызықтар ликвидус қисықтары деп аталады.

Анықтама 3.4 (Солидус): Құймаларды салқындатқанда сұйық фазаның жойылуына немесе оны қыздырғанда сұйық фазаның пайда болуына сәйкес келетін диаграммадағы сызықтар солидус қисықтары деп аталады.

Диаграммада пішінді f_1, f_2, f_3 үш нүктелерді белгілейік. Температураны төмендеткенде f_1 нүктесіне жауап беретін құрамның фазалық өзгерісін қарастырайық. Құймамен екпе f_1 нүктесі I өрісте орналасады, яғни бір сұйық фазамен. Фазалар заңына сәйкес бір фазалы өрісте бос дәрежелер саны $f = 2 - 1 + 1 = 2$ тең. Демек, өріспен белгіленген жүйенің күйі бивариантты. Белгілі бір шектерге дейін құрамды да, температураны да өзгерткенде диаграмманың I өрісінде орналасқан пішінді нүктелердегі фазалар саны өзгермейді. Сондықтан температураны төмендеткенде пішінді f_1 нүкте төмендейді, ал оның барысында фазалар саны T_1 температурада пішінді нүкте f_1 $T_A E$ қисығына дейін жеткенше бірге тең болып қала береді. Мұндағы f_1' нүктесінде А бөлшегі кристалдана бастайды. Жүйе екі фазалы болады да, еркіндік дәрежелер саны бірге тең болады: $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Демек, балқығыштық диаграммасының қисығына жүйенің моновариантты күйі жауап береді. Сондықтан, әрі қарай жүйенің тек ғана бір сипаттамасын өзгертуге болады: я температураны, я концентрацияны. Әрі қарай температураның төмендеуі құймадан А бөлшегі бөлінуінің жалғасуы қажет, және құйма құрамы ликвидус қисығы деп аталатын АЕ қисығына сәйкес өзгереді. Осылайша, II өрісте моновариантты жүйе екі фазалы өріс болып табылады. Жүйені T_1 температурасына дейін салқындатқанда құймадан бөлінетін кристалдар саны рычаг ережесі бойынша есептеуге болады. Ол үшін II өрісте f_1'' нүктесі арқылы құрамдар өсіне параллель түзуді жүргіземіз. Температуралар өсімен және АЕ қисығымен шектелген кесіндіні аламыз. f_1'' нүктесі бұл қиманы екі бөлікке бөледі. Қиманың барлық ұзындығы құйма мен кристалдардың жалпы массасына m_0 жауап береді, дегенмен:

$$m_0 = m_1 + m_2, \quad (3.1)$$

мұндағы: m_1 – құйма массасы, m_2 – А бөлшегінің кристалдар массасы. m_1 шамасы $f_1''x$ қимасына, ал m_2 шамасы $f_1''y$ қимасына кері пропорционалды. Сондықтан,

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{f_1''x}{f_1''y}. \quad (3.2)$$

(3.2) теңдеуі рычаг ережесін береді:

Ереже 2 (Рычаг ережесі): Екі фазалы өрістеги нүкте арқылы жүргізілген түзу құрамдар өсіне параллель берілген нүктемен сол және басқа да фазалардың саны түзудегі қималарға кері пропорционалды етіп бөледі.

(3.1) және (3.2) теңдеулері сызықты теңдеулер жүйесі болып табылады, оны шеше отырып T_1 температурасындағы кристалдар массасын және құйманың массасын анықтауға болады.

Ары қарай салқындату барысында пішінді f_1 нүкте E нүктесі арқылы өтетін CD түзуіне дейін жеткенше ары қарай төмендей береді. $T_{(E)}$ температурасы барысында сұйық фаза жойылады. A және B бөлшектерінің ұсақ кристалды қоспасына айналып, барлық құйма кристалданады.

Анықтама 3.5 (Эвтетикалық реакция): *Компоненттердің эвтетикалық қоспасын түзе отырып инвариантты құйма кристалданатын реакция эвтетикалық реакция деп аталады: құйма $A + B$.*

Демек, IV өріс шегінде жүйе моновариантты екі фазалы өріс болып табылады, сонда CD түзуі инвариантты түзу болып табылады, себебі осы температурада жүйеде үш фазалар болады: A компонентінің кристалдары, B қыздыруға кристалдары және сұйық фаза. Кристалдар массасы рычаг ережесі бойынша есептелуі мүмкін. CD эвтетикалық түзуі солидус қисығымен сәйкес келеді.

Құрамында фигуративтік нүктесі f_2 бар құйманы салқындатуды қарастырайық. Бұл фигуративтік нүкте бір фазалы I өріс шегінде болғанша, құрамында осы фигуративтік нүктесі бар жүйе бивариантты болып қала береді. Бірақ f_2 нүктесі E нүктесіне түскенде құймадан A және B компоненттері кристалдана бастайды, жүйе үш фазалы болады: сұйық, A және B компоненттері және инвариантты $f = 2 - 3 + 1 = 0$. E нүктесі – инвариантты эвтетикалық нүкте арқылы өтетін CD инвариантты эвтетикалық түзу.

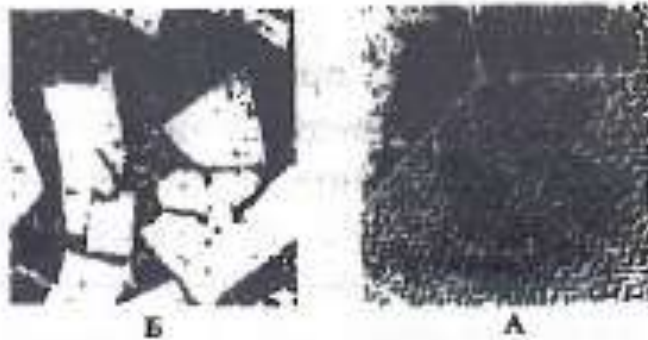
Анықтама 3.6. (Эвтетикалық нүкте): *Балқығыштық диаграммасындағы инвариантты нүктеде компоненттер қоспасының қатуы сұйық фазаның жойылуымен, немесе компоненттер қоспасының балқыған кезде сұйық фазаның пайда болуын эвтетикалық нүкте деп атайды.*

Егер эвтетикалық құрамы бар қатқан құйманы қисақ және де қиманы полировка жасасақ, онда микроскоппен құйманың екі фазаларының 3.2А – суретте көрсетілгендей, бір-бірімен араласқан өте ұсақ кристалдарынан құралғаны көрінеді.

Егер де эвтетикалық нүкте арқылы өтетін инвариантты түзуде қатқан құйма қимасын қарастырсақ, онда ұсақ кристалды эвтетикалық қоспасымен бөлінген бір фазаның анағұрлым ірі бөлшектерін көруге болады (3.2Б – сурет).

Осылайша, петрография (шлифтерді микроскопиялық зерттеу) жүйелердегі фазалық тепе-теңдіктерді түсінуге көмектеседі.

Эвтетикалық f_3 нүкте құрамы бар балқыманы салқындатуды қарастырайық. Бұл фигуративтік нүкте бивариантты жүйе бір фазалы өрісте орналасады. Фазалар саны өзгерпей құрамды да, температураны да өзгертуге болады. Салқындату барысында нүкте EB қисығына дейін төмендейді. T_3 температурада балқымадан B компонент кристалдана бастайды. Ары қарай барлығы фигуративтік f_1 нүктедегі сияқты болады.



3.2 – сурет. Ni – P жүйесіндегі құймалар қимасының микробейнесі.
 А – Ni – Ni₃P эвтетикасы 19 ат. % P; Б – Ni – P эвтетикалық құйма 21,8 ат. % P – эвтетика фонындағы Ni₃P ірі кристалдары.

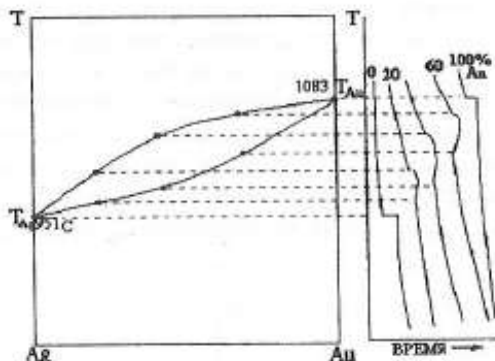
Қарастырылған А – В жүйелері сияқты жүйелер жай эвтетикалық жүйелер болып табылады. Бізге эвтетикалық нүктенің координаталарын анықтаудың қажеті жоқ, себебі ол салқындату қисықтарының біреуі, 5.1 – суретте көрсетілгендей, эвтетикалық нүкте арқылы өтуімен кездейсоқ анықталады. Бірақ, іс жүзінде нақ осылайша эвтетикалық құраммен берілген құрамның дәл сәйкес келуі сирек кездеседі. Эвтетикалық нүктенің координаталарын қалай анықтауға болады? Егер де 3.1 – суретке назар аударсақ, онда қату қисығында эвтетикалық қоспалардың қатуына жауап беретін тегістіктің ұзындығын көруге болады, сонымен эвтетикалық нүктеге жақындағанда олардың ұзындығы да өзгереді. Егер бұл тегістіктің ұзындығын эвтетикалық сызықтың астына орналастырып, олардың шектерін сызықпен қоссақ, онда эвтетикалық сызықтың астында, 3.1 – суретте бейнеленген, үшбұрышты аламыз.

Анықтама 3.7 (Тамман үшбұрышы): *Температура – уақыт қисығында эвтетикалық қатудың тегістіктерін көлбеу алынған соңғы нүктелерді қосу жолымен нонвариантты сызықта тұрғызылған үшбұрышы Тамман үшбұрышы деп атайды.*

Тамман үшбұрышының төбесі эвтетикалық нүктемен бір сызықта орналасады. Демек, Тамман үшбұрышын тұрғызумен, эвтетикалық нүктенің координаталарын анықтау жеңіл.

Жүйе сұйықтықта да, сондай-ақ қатты күйде де барлық қатынаста араласатын компоненттерден құралған делік, яғни, жүйеде қатты ерітінділер түзіледі. Көбі білмейді, қатты заттар өзара ерітінділер түзетінін, бірақ табиғатта қатты ерітінділер жиі кездеседі. Балқу температурасы – уақыт қисықтарында сыну нүктелерінің кескіні ретінде тұрғызылған, 3.3 – суретте күміс – алтын диаграммасы келтірілген. Қоспалардың қату қисығында тегістіктер болмайды. Қоспалардың қатуы тұрақты температурада жүрмейді, себебі қату барысында қорытпаның құрамы қатты ерітінді кристалдарының бөлінуінің салдарынан тұрақты өзгеріп отырады, және де қорытпа өте тығыз температурада қайнайтын бөлшекпен байиды. Сондықтан диаграммада ликвидус және солидус нүктелері жобаланады. Нәтижесінде, үш өрістен құралған екі қисықтармен шектелген,

олардың жоғарғысы – ликвидус қисығы, төменгісі – солидус қисығы диаграммасы алынады. Сәйкестік принципіне сәйкес сұйық және қатты ерітінділерді бір фазалы өрістерді бөліп тұратын сұйықтық – қатты тепе-теңдігіне белгілі бір геометриялық сипат – екі фазалы өріс сәйкес келеді.



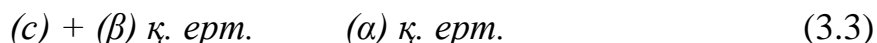
3.3 – сурет. Күміс – алтын күйінің диаграммасы.

Фигуративтік f_1 нүктеде сұйық фаза өрісінде жүйе біртекті фаза, әрі бивариантты. Қорытпаны салқындату барысында фигуративтік нүкте ликвидус қисығына дейін түседі. Бұл кезде электрон деп аталатын, қатты ерітінді – балқыма кристалдана бастайды. Бұл аймақта жүйе моновариантты, және тек ғана бір параметрін өзгертуге болады. T_1 температурада электрон балқымасының және құймасының массасын рычаг ережесі бойынша есептеуге болады. Қорытпаны одан әрі қарай салқындату фигуративтік нүктені солидус нүктесіне алып келеді, мұнда сұйық фаза жойылады. Солидус қисығынан төмен жүйе қайта бір фазалы болады, себебі алтындағы күмістің қатты ерітіндісінен, немесе керісінше, яғни электроннан тұрады.

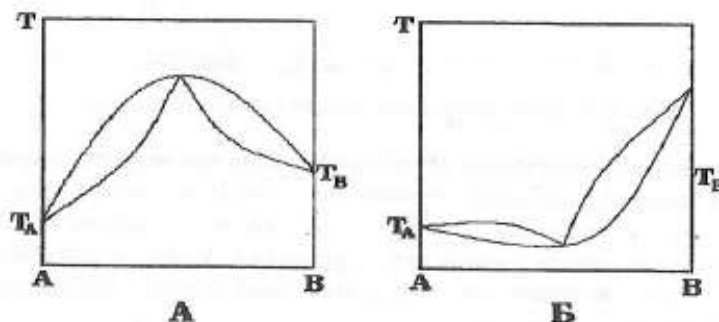
Шектеусіз сұйықтықта да, сондай-ақ қатты фазаларда еритін компоненттер жүйелері сирек кездеседі. Сондықтан, Архимедтің жолы болды деп есептеуге болады, ол тығыздықты өлшеу арқылы алтын тәждің құрамындағы күмістің мөлшерін есептеп шығарған. Әйтпесе, тығыздығы түзу сызықты емес өзгертін, ал қатты күйдегі компоненттердің ерігіштігі шектеулі болатын құймадан да жасалуы мүмкін. Мысалы, 3.4А және 3.4Б суреттерде көрініп тұрғандай, ликвидус және солидус қисықтарында экстремумдар байқалатын жүйелер де болуы мүмкін. Экстремум нүктелерде қатты және сұйық фазалардың құрамы сәйкес келеді. 3.5 – суретте қатты ерітінділері шектеулі жүйелер үшін екінші түрдің диаграммасы келтірілген.

Бұл жүйеде қатты ерітінділердің біреуі белгілі бір температураға дейін ғана тұрақты. Фигуративтік нүкте f жүйені салқындату барысында T_1 температурасында f' нүктесі ликвидус қисығына түседі. Бұл температура барысында қорытпадан қатты β ерітінділердің кристалдары бөліне бастайды. Одан ары қарай салқындату барысында қатты ерітіндінің құрамы Tf қисығы бойынша, ал сұйықтық құрамы Tc қисығы бойынша өзгереді. T_1 температурасында f'' нүктесінде қатты ерітінді α тұрақты болады, сондықтан осы температурада оның кристалдары түсе бастайды, ал β қатты затының

кристалдары біртіндеп ери бастайды. Нонвариантты CF түзуі қатты α ерітіндісінің кристалдануы аяқталғандығына жауап береді. Бұл кристалдану перитектикалық реакциясымен көрсетіледі:



Анықтама 3.8 (Перитектикалық реакция): Перитектикалық реакция деп қатты фазаның құймамен реакциясының нәтижесінде басқа қатты фазаның кристалдануын айтады.



3.4 – сурет. Қатты ерітіндісі бар диаграммалар.

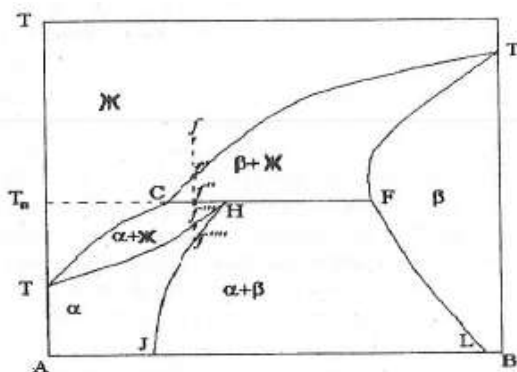
А – максимуммен; Б – минимуммен.

Осылайша, қатты β ерітінді құймамен әрекеттеседі, және ақырында жойылады, ал f'' нүктесіндегі қатты жүйе қайтадан моновариантты болады және тек ғана жалғыз α фазасынан құралады. T_{II} температура барысында салқындату қисығында тегістік байқалуы тиіс, себебі CF перитектикалық сызық – нонвариантты сызықтық. Одан әрі қарай салқындату барысында фигуративтік нүкте α қатты ерітіндісінің ыдырау қисығындағы f''' нүктесіне түседі. Жүйе қайта екі фазалы әрі моновариантты болады, себебі α және β қатты ерітінділерінен құралған эвтектика пайда болады.

Құймада жүйе компоненттері шектеусіз ериді, бірақ қатты фазаларда шектеулі ериді делік. Бұл жағдайда, қалайы – қорғасын диаграммасында келтірілген 3.6 – суретте көрсетілгендей, диаграммада В компонентінің қатты ерітіндісінде А компонент және А компонентінің қатты ерітіндісінде В компонент қатты ерітінділерінің өрістері міндетті түрде болады.

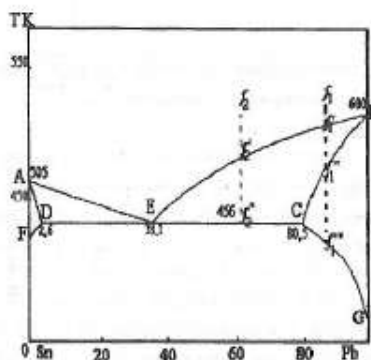
Құйманы салқындату барысында сұйықтықтың бивариантты бір фазалы өрісінен фигуративтік f_1 нүктесі EB ликвидус қисығынадағы f_1' нүктесіне түседі. Мұнда құймадан қорғасындағы қалайы ерітіндісі кристалданады. Әрі қарай фигуративтік нүкте сұйық фазаның және қатты ерітіндінің екі фазалы ЕСВ өрісіне түседі. Қатты ерітінділердің және сұйық фазаның массасын рычаг әдісі бойынша есептеуге болады. Жүйені ары қарай салқындату барысында фигуративтік нүкте СВ солидус қисығына дейін f_1'' нүктесіне төмендейді, мұнда сұйық фаза жойылады және тек ғана бір фаза – қорғасындағы қалайы

қатты ерітіндісі қалады. Жүйе қайта бивариантты болады. Нәтижесінде, жүйені әрі қарай салқындату барысында фигуративтік нүкте CG қисығына f_1''' нүктесіне түседі, мұнда қатты ерітіндінің біртіндеп ыдырауы жүреді. Мұның барысында эвтектика кристалдары бөлінеді. Қатты ерітінділердің ыдырау қисығы температураға байланысты: суретте көрініп тұрғандай, қатты ерітінділер концентрациясы температураның төмендеуімен кемиді.



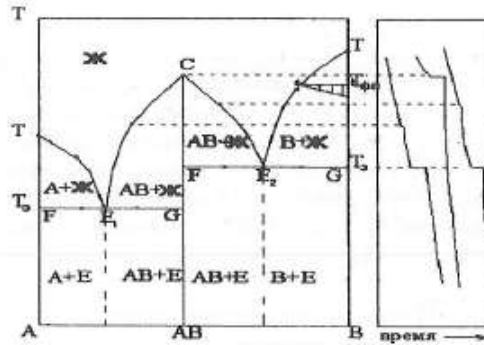
3.5 – сурет. Перитектикалық үлгідегі қатты ерітіндісі бар диаграмма.

Жүйені салқындату барысында фигуративтік f_2 нүктесі ликвидус қисығындағы f_2' нүктесіне және де ары қарай сұйық фазаның және қорғасындағы қалайының қатты ерітіндісінің екі фазалы өрісіне түседі, бірақ ары қарай салқындату барысында фигуративтік нүкте DC эвтектикалық түзуіне f_2'' нүктесіне түседі, мұнда сұйық фаза жойылады да, және де екі қатты: қалайыдағы қорғасынның және қорғасындағы қалайы ерітінділерінен құралған жүйеде эвтектикалық екі фазалы аймағы қалады.



3.6 – сурет. Эвтектикалық үлгідегі қатты ерітіндісі бар диаграмма (Sn – Pb жүйесі)

Балқу температурасында ыдырамайтын және жүйе компоненттерімен қатты ерітінділер түзбейтін, жүйеде химиялық қосылыстар түзіледі делік. Бұл жүйелер үшін және олардың құрам – балқу температурасы жүйесіне кескіндерінің салқындату қисықтары 3.7 – суретте келтірілген.



3.7 – сурет. Конгруентті балқитын қосылысы бар жүйе диаграммасы.

Бұл жүйеде аз мөлшерде В компоненті бар салқындату қисығы қарапайым эвтектикалық жүйелерге ұқсас, бірақ кейбір В компонентінің концентрациясында балқығанда алынатын салқындату қисығы таза қосылыстың салқындату қисығына ұқсастығы байқалады: бар болғаны бір тегістік байқалады және эвтектикалық тегістік байқалмайды. В компонентін одан ары қарай қосқанда салқындату қисығында қайтадан бұрылыстар мен эвтектикалық тегістік байқалады, бірақ В компоненті аз мөлшерде бар эвтектикалық тегістік байқалғанға қарағанда басқа температурада. Құрам – балқу температурасы жүйесінде фазалық өзгерістер болатын нүктелерді жобалау арқылы алынған жүйенің толық диаграммасы жүйенің екі эвтектикалық нүктеден құралғандай: А – АВ жүйесі және АВ – В жүйесі және 5 нонвариантты нүктелер: А бөлшегінің балқу нүктесі, E_1 эвтектикалық нүктесі, АВ қосылысының балқу нүктесі (дистектикалық нүкте), E_2 эвтектикалық нүктесі және В бөлшегінің балқу нүктесі.

Анықтама 3.9 (Дистектикалық нүкте): Балқығыштық диаграммасында қосылыстың нонвариантты балқу нүктесі дистектикалық нүкте деп аталды.

Дистектикалық С нүктеде екі фаза: сұйық фаза және АВ қосылысының кристалдары бар. Фазалар ережесі бойынша С нүктесінде жүйе моновариантты. Бірақта химиялық қосылыстың балқу температурасы нонвариантты. Онда мәселе неде? Егер фазалар ережесі біздің бақылауымыздан айырмашылығы бар болса, онда біздің ойларымызда қателік бар. Мәселенің барлығы С нүктесінде тәуелсіз компоненттер саны кемитіндігінде, себебі қорытпа және кристалдар құрамы бірдей болады, қосымша шарттың қойылуына байланысты олардың арасында жаңа байланыс пайда болады. Бұл шартты ескере отырып, С нүктесінде тек ғана бір тәуелсіз компонент болады. Демек, С нүктесінде бос дәрежелер саны 0: $f = 1 - 2 + 1 = 0$ (1 бөлшек және 2 фазалар: сұйық фаза және АВ компонентінің кристалдары). Бұл жүйені біріктірілген қос екі бкомпонентті жүйелер: А – АВ жүйесі және АВ – В жүйесі ретінде қарастыруға болғандықтан, онда А – В эвтектикалық жүйесінде болған барлық қатынас екі жүйеде де болады. Диаграммада АВ түзуі қандай фазалық өзгеріске жауап беретіндігін анықтау қалды. Тамман үшбұрышы көрсетіп тұр, салқындату қисығында анағұрлым ұзын тегістік құрамы 100% мөлшерге сәйкес

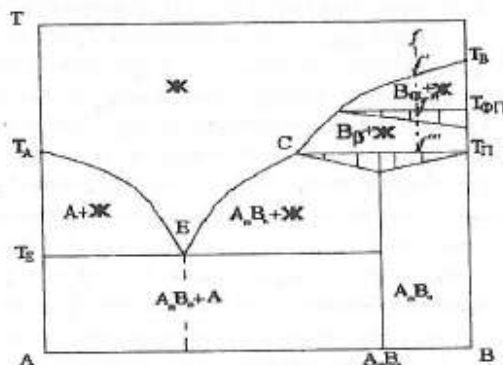
құрамдарға дәл келеді. Демек, бұл В компонентінің фазалық өзгерісі, яғни оның полиморфты өзгерісі.

Барлық жүйелердің диаграммалары, соның ішінде жоғарыда қарастырылғандар, физико-химиялық талдаудың екі принципін қанағаттандыруы қажет: үздіксіздік принципіне және сәйкестік принципіне. Сәйкестік принципіне байланысты біз әрдайым күтуіміз қажет, жүйеде жаңа фазалық тепе-теңдік орнағанда, диаграммада жаңа геометриялық бейне пайда болуы қажет: нүкте, түзу немесе өріс, немесе үш өлшемді жүйелер үшін бет.

Қарастырылған дистектикасы бар жүйеде ыдыраусыз балқитын немесе, физико-химиялық талдауда қосылыс конгруентті балқиды дегендей, қосылыс түзеді.

Анықтама 2.6.10 (Конгруентті балқитын): Ыдыраусыз балқитын қосылыс конгруентті балқитын қосылыс, ал ыдыраумен балқитын қосылыс инконгруентті балқитын деп аталады.

3.8 – суретте инконгруентті балқитын қосылысы бар жүйе диаграммасы келтірілген. Салқындату қисығында тегістігі бар, бірақ оны диаграммада жобалауда біз тек ғана ликвидус қисығында бұрылысты аламыз, бірақ конгруентті балқитын қосылыстары бар жүйедегідей максимумы жоқ. Фигуративтік f_1 нүктесі жүйені салқындату барысында бивариантты қорытпа өрісінен T_1 температурасында ликвидус қисығына түседі. Мұнда В компоненті кристалдана бастайды. Жүйені одан ары қарай салқындатқанда қорытпа құрамы $T_{ф.п.}$ температурасына дейін ликвидус қисығы бойымен өзгереді. Салқындату қисығындағы f_1'' нүктесінде тегістік байқалады. Тамман үшбұрышы көрсетіп тұр, бұл тоқтау В бөлшегінің фазалық өзгерісіне жауап береді.



3.8 – сурет. Инконгруентті балқитын қосылысы бар жүйе диаграммасы.

Жүйені одан ары қарай салқындатқанда фигуративтік нүкте T_{Π} температурасында нонвариантты CT_{Π} түзуі f_1''' нүктесіне түседі. Осы температурада перитектикалық реакция байқалады:

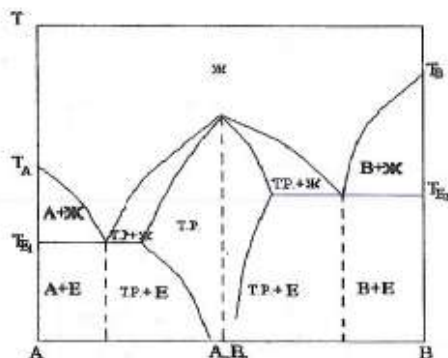


T_{II} температурасынан жоғары $A_m B_n$ қосылысын қыздырғанда перитектикалық реакцияның тепе-теңдігі қорытпа мен В компонент кристалдарының түзілу жағына қарай жылжиды. Көріп тұрғандай, қорытпа қату кезде екі қатты фазалар түзілетін эвтектикалық реакциядан перитектикалық реакциядан айырмашылығы қорытпада бір фаза еріп, одан басқа фаза кристалданады. Перитектикалық реакция эвтектикалық сияқты T_{II} перитектикалық температурада диаграммада нонвариантты түзудің пайда болуымен шартты, сондықтан салқындату қисығында тегістік байқалады. Перитектикалық реакция аяқталғанша және де ертерек түскен барлық В фазасы ерігенше дейін T_{II} тең температура тұрақты болып қала береді, бірақ В бөлшегінің соңғы кристалдары ерігенде, құрамында сұйық және $A_m B_n$ қосылысының кристалдары бар жүйе үш фазадан екі фазалы болады, демек, моновариантты. Температура төмендегенде қорытпа құрамы ликвидус қисығы бойымен өзгереді, ал қатты фазаның құрамы тұрақты болып қала береді. Фигуративтік нүкте эвтектикалық түзуге жеткенде, жүйе үш фазалы: $A_m B_n$ қосылысының кристалдары, сұйық фаза және ұсақ $A_m B_n$ және А кристалдарынан эвтектикасы болады, ал одан ары қарай салқындатқанда сұйық жойылады және пішінді нүкте эвтектикалық қоспаның екі фазалы өрісіне түседі.

Жүйеде түзілетін конгруентті балқитын қосылыс А және В компоненттерімен қатты ерітінділер түзеді делік. Онда сәйкестік принципіне сәйкес қатты ерітінділер диаграммада өріспен көрсетілуі тиіс. Бұл жағдайда мүмкін диаграмма түрлері 3.9 және 3.10 суреттерінде көрсетілген. 3.9 – суретіндегі диаграмма конгруентті балқитын қосылысы бар жүйе диаграммасына ұқсас (3.7 – сурет), бірақ 3.9 – суретте $A_m B_n$ қосылысы қатты ерітінділердің болу өрісі бар, сонымен қатар қосылысқа ликвидус қисығындағы үшкір максимум жауап береді. Керісінше, 3.10 – суретте көрсетілген диаграмма, қосылыстың түзілуіне жауап беретін максимум өте жайпақ. Бұл айырмашылықты қалай түсіндіруге болады? Қосылыстың түзілу аймағында диаграммадағы үшкір максимум қосылыс қатты фазамен де, қорытпамен де диссоциацияланбайтындығын білдіреді. Жайпақ максимум қосылыс сұйық фазада диссоциалатындығын білдіреді. Бірақ та температураның жоғарылауымен қатты фазада қосылыстар диссоциацияланатын жүйелер болуы мүмкін бе? Бұл сұраққа Курнаков жауап берген болатын: қосылыс қатты фазада диссоциацияланған жағдайда оның құрамы айнымалы.

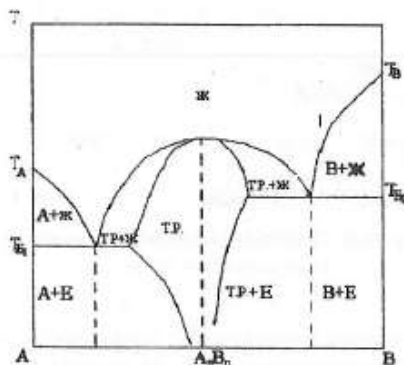
Біз құрам тұрақтылық заңы жалпы химия заңы деп есептеуге үйренгенбіз. Бірақ Бертолле және Пруст пікірталасында, жалпы алғанда Бертолленікі дұрыс болды, қосылыс құрамы алынған бастапқы заттардың қатынасына және реакциялардың өту жағдайына тәуелді деп тұжырымдады. Газ жүйелерінің жеке жағдайлары үшін Прустікі де дұрыс болып, құрам тұрақтылық заңына алғашқы анықтаманы берді. Бірақ, егер де жалпы жағдайда қосылыстар құрамы олардың алыну жағдайына тәуелді болса, онда біз химиялық қосылыс деп нені айтамыз? Көбі ойлайды, біз алынған затты химиялық қосылыс деп есептейтін, құрам тұрақтылығы бұл жеткілікті критерий деп. Шынында, диссоциацияланған жүйелерде құрамы айнымалы едәуір көп химиялық

қосылыстар бар. Бұл көптеген қоқыстар, минералдар және т.с.с. Осылайша, химиялық қосылыс анықтамасының негізін қалай алатын критерий қандай? Мұндай критерий Н. С. Курнаковпен ұсынылған болатын, көптеген жүйелерді физико-химиялық талдаудың нәтижесінде, құрам тұрақтылығы химиялық тұлға түсінік негізін қалай алмайды және тек құрам – қасиет диаграммасын зерттеу ғана мұндай анықтама үшін критерий бере алады деген тұжырымға келген.



3.9 – сурет. Сингулярлы нүктесі бар жүйе диаграммасы.

3.9 – суретте көрсетілген диаграммада ликвидус қисығында үшкір максимум бар. Максимум нүктесінде шексіз көп жанамаларды жүргізуге болады.



6.10 – сурет. Сингулярлы нүктесі жоқ жүйе диаграммасы.

Анықтама 2.6.11 (Сингулярлы нүкте): Шексіз көп жанамаларды жүргізуге болатын қисықтағы нүктені геометрияда сингулярлы нүкте деп атайды.

Анықтама 2.6.12 (Дальтонитер): Тек ғана құрам – қасиет диаграммасында сингулярлы нүктенің болуы құрамы тұрақты қосылыстың (дальтонидтің) бар екендігін дәлелдейді.

Сонымен, құрам тұрақтылық салдары болып табылады, ал құрамы тұрақты қосылыстардың болуының дәлелі емес. Егер қосылыс балқығыштық диаграммада, 3.10 – суретте көрсетілгендей, тек ғана бір жанаманы жүргізуге болатын жазық максимумға ие болса, онда тек ғана бір қасиетті өлшеу

негізінде, бұл жағдайда балқу температурасы, қосылыс құрамы тұрақты немесе айнымалы екенін айту мүмкін емес. Құрамнан басқа қасиеттер өзгерісінің зерттеулерін жүргізу қажет, мысалы, рентген сәулелерінің дифракциясы, беріктілік, тығыздық, тұтқырлық және т.б., және де егер құрамның өзгерісімен бұл қасиеттердің кем дегенде біреуінің өзгерісі ғана сингулярлы нүкте анықталса, онда сингулярлы нүктеге жауап беретін берілген қосылыс тұрақты құрамға ие деген қорытынды жасауға болады. Берілген қосылыс қатты ерітінділер түзгенде іс қиындайды. Онда қатты ерітінді құрамның өзгерісімен қандай да бір қасиеттің өзгерісі барысында сингулярлы нүктенің барысы бойынша құрамы тұрақты қосылыстың болуы туралы қорытынды жасалады, егер сингулярлы нүкте анықталмаса, онда анық қорытынды жасау мүмкін емес, себебі бұл жағдайда сингулярлы нүкте пайда бола алатындай бізбен алынған қасиет құрым өзгерісін сезуге жеткілікті емес, немесе сингулярлы нүкте мүлдем жоқ, және де қатқан қорытпаны рентгендік зерттеулерде анықталуы мүмкін, өзіндік кристалдық құрылым тән қосылыс айнымалы құрамға ие.

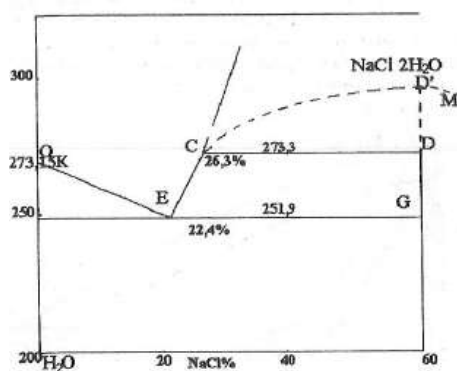
Анытама 2.6.13 (Бертоллидтер): *Құрамы тұрақты қосылыстар дальтонидтер деп аталады, құрамы айнымалы қосылыстар бертоллидтер деп аталады.*

Сонымен, жүйелерде құрамы тұрақты (дальтонидтер), сондай-ақ құрамы айнымалы (бертоллидтер) химиялық қосылыстар пайда болуы мүмкін, және құрам тұрақтылық критериясы құрам – қасиет диаграммасында сингулярлы нүктенің анықталуы болып табылады. Өмірде жиі кездесетін құбылыстарды түсіндіре алатын бірнеше бинарлы жүйелерді қарастырайық.

H₂O – NaCl жүйесі.

Бұл жүйе 3.11 – суретте көрсетілген. Диаграммада 273,3⁰К температурада пайда болатын құрамы *NaCl · 2H₂O* инконгруентті балқитын кристаллогидраттың түзілуін көруге болады. Бұл температурадан жоғары бұл қосылыс су мен *NaCl* ыдырайды. Диаграммадағы О нүктесі судың атмосфералық қысымда қату температурасына 273,15К жауап береді. Е нүктесі – мұздан құралған эвтектика, эвтектикалық нүктенің кристалдану температурасы 257,9К (-21,2⁰С) тең.

Эвтектикалық температура барысында жүйеде үш фаза болғандықтан, жүйе нонвариантты. Қыздырғанда эвтетикалық температура жүйеде үш фаза болғанша ұсталып тұрады. Ол тұзды моншаларды дайындау үшін қолданылады. Тұз бен мұзды араластырғанда тепе-тең емес екі фазалы жүйе пайда болады, онда өздігінен жүретін үрдістер жүреді: тепе-теңдік орнағанша мұз ери береді, ал мұз жеткіліксіз болғанда, жүйе бір фазалы – ерітінді болады, я жүйе үш фазалы болады. Бұл екі жағдайда да жүйе температурасы эвтетика температурасына дейін төмендейді (-21,2⁰С). Диаграммадағы С нүктесі перитектикалық. Егер де қосылыс конгруентті балқыса, онда бұл *D'* нүктесінде жүрер еді, бірақ қосылыстың балқу максимумы жалған, себебі ол қосылыс анағұрлым төмен температурада перитектикалық реакциялар бойынша ыдырайды. ECDG өрісінде екі фазалар болады: судағы натрий хлоридінің қаныққан ерітіндісі және натрий хлорид дигидратының кристалдары. Натрий хлоридінің судағы ерігіштігі температураға тәуелділігі әлсіз.

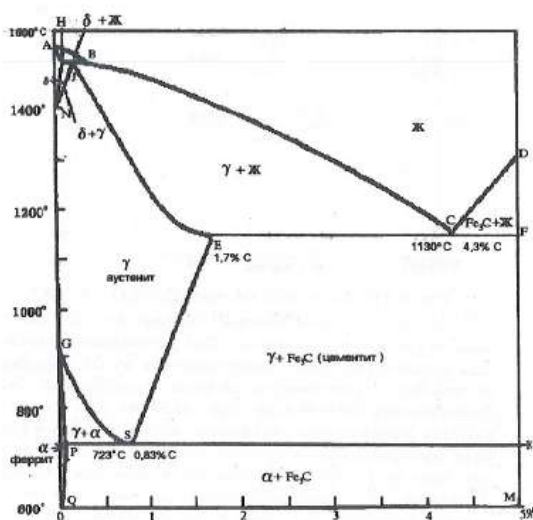


3.11 – сурет. $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ жүйесінің диаграммасы.

3.12 – суретте көміртегі мөлшері 5% дейін темір – көміртегі жүйесінің бөлігі көрсетілген. Көміртегі мөлшері 1,7% дейінгі құймалар болат, ал көміртегі мөлшері 1,7 – 4,3% сұр шойын деп аталады. Құрамында көміртегі мөлшері 4,3% жоғары кара шойын деп аталады. Бұл диаграммадағы АВ қисығы қатты δ ерітіндінің кристалдануына, ВС қисығы – қатты γ ерітіндінің кристалдануына және CD қисығы цементит деп аталатын темір карбидінің Fe_3C кристалдануына жауап береді. Бұл үш қисықтар екі нонвариантты В және С тұзулерінде қиылысады. Перитектикалық В нүктесі 1490°C температурасында және көміртегінің 0,35 – 0,7% орналасады. Эвтектикалық С нүктесі 1130°C температурасына және көміртегінің 4,3% құрамына жауып береді. Көміртегінің δ -темірде шектік ерігіштігі жуықтап 0,8% тең. Перитектикалық реакция бойынша сұйық фазамен әрекеттесетін бұл қатты ерітінді құрам J нүктесінің қатты γ ерітіндісін түзеді. Қатты δ ерітіндісінің АНН өрісі жоғарыдан АН солидус қисығымен, ал төменнен өзгеріс НН қисығымен шектелген:

қатты δ ерітіндісі \rightarrow қатты γ ерітіндісі

Аустенит деп аталатын қатты γ ерітіндісінің NJESG өрісі жоғарыдан $\delta \rightarrow \gamma$ айналымының аяқталуы JN қисығымен және JE солидус қисығымен шектелген. Эвтектикалық температурада Е нүктесіне γ -темірінде шектік ерігіштігі (1,7%) жауап береді. Қатты γ ерітіндісінің төменгі өрісі қатты γ ерітіндісінің (аустениттің), көміртегі 0,83% және температурасы 723°C , S нүктесінде қиылысатын ыдырау басталған GS және ES қисықтарымен шектелген. Бұл эвтектоидты айналымның температурасы. Эвтектоидты температурадан төмен α -темір (феррит) және темір карбиді (цементит) тұрақты. Эвтектикалық температурада α -темір көміртегінің 0,04% жуығын ерітеді. Бұл қатты ерітіндіден соң жоғарыдан эвтектикалық айналымның соңы GP қисығымен, ал төменнен – PQ α -темірде көміртегінің қатты ерітіндісінің ыдырау қисығымен шектелген.



3.12 – сурет. Fe – C жүйе диаграммасы.

1000°C жоғары аз көміртекті болат құрылымы аустенитке (γ -темірдегі көміртегінің қатты ерітіндісі) жауап береді. Суға немесе майға батыру жолымен тез салқындатуда бұл болат темір карбиді (мартенсит) мен γ -Fe қоспасын түзеді. Бұл қоспа өте берік, бірақ өте мортты (болатты суару), оны 500 – 800°C барысында қыздырғанда γ -Fe бір бөлігі α -Fe өтеді, жұмсақ әрі тұтқырлығымен (болатты жұмсарту) γ -Fe ерекшеленеді. γ -Fe + темір карбиді тұтқырлығы жоғары α -Fe қоспасының беріктілік қасиеттерінің үйлесімділігі жоғарғы беріктілікке және жоғары емес мортты болат бұйымдарын алуға мүмкіндік береді. Мұнда болатты суарудың мәні. Дегенмен, жалпы күйде диаграмманы біле отырып, болатты неліктен суарып және кейін жіберетіндігін, оқытушы оқушыларға түсіндіру мүмкіндігін табады. Суарылған болатты қызарғанша қыздыру және жайлап суыту барысында барлық γ -Fe жұмсақ α -Fe темірге өтуі нәтижесінде өзінің беріктілігін жоғалтады, ал еріген көміртегі біртіндеп графит күйінде бөліне бастайды да, болат өзінің беріктігін жоғалтады (болатты күйдіру). Аз көміртекті болаттың мұндай қасиеті іс жүзінде қолданылады. Алдымен күйдірілген болаттан бұйымдарды дайындайды, ол істеуге жеңіл, себебі жеңіл өңделеді, ал одан кейін оған қажетті беріктілікті бере отырып, суарады және жұмсартады.

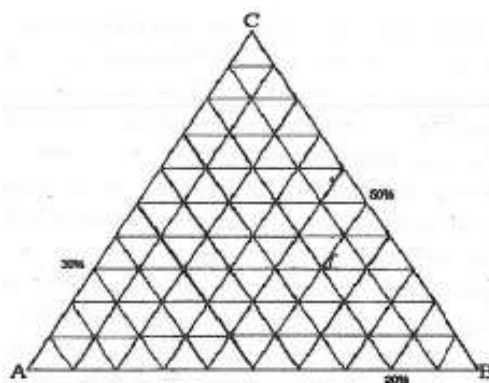
Шойын су сияқты кату барысында кеңею сирек кездесетін қасиетке ие. Бұдан басқа сұр шойын өте берік. Шойынның бұл қасиеті құю өнерінде қолданылады. Ресейде, өзінің шеберлерімен және суретшілерімен атағы шыққан, құю өнерінің бірнеше орталықтары болған. Ғажайып шойын торларымен безендірілген Санкт-Петербург, осы мақсатта қолданылатын шойын үшін үлгі бола алады. Құрылыста (массасы бойынша құрамында 30% болат бар басты конструкциялар болаттан немесе темірбетоннан жасалады), машина жасау және құрал-сайман жасауда болат негізгі конструкциялық материал болып табылады. Сондықтан болат өндірісі жылына жүздеген миллион тоннаға жетеді, және қоршаған ортаны масштабты ластануға әкелетін атмосфераға шаң-тозаңдар мен газдар тастандыларымен байланысты. Ластаудың басты қайнар көзі екі сатылы болат өндірісінің бірінші сатысы

домна пеші болып табылады. Болат таза темірге қарағанда анағұрлым жеңіл балқиды, сондықтан ағаш көмірінің орнына тас көмірін қолдануға мүмкіндік береді. Ертерек, XVII ғ. дейін болат ағаш көмірін қолдануда темір кенінің тотықсыздандыру жолымен криникалық темірден өндірілген. Криникалық темір өз алдына кристалды темір мен шлақтың қоспасы болып табылады. Шлақты айыру үшін криникалық темірді ақ қыздыру температурасында ұзақ тағаланған. Сонда шлак сығылған, және қажетті бұйымдар тағаланған монолитті кесектен алынған. Темір кенің темірге дейін тікелей тотықсыздандыру технологиясы қоршаған орта үшін зияны анағұрлым төмен. Соңғы онжылдықта болат технологиясында темір кенің тікелей тотықсыздандыру қайта қолданыла бастады, себебі жоғары температураға қол жеткізу үшін табиғи газ бен оттегімен байытылған ауаны қолдану мүмкіндігі болды. Бұл болат құю аймақтарында экологиялық жағдайды түбірінен өзгертті, мысалы, Германиядағы Рур аймағы. Біздің елде бұл технология Липец металлургиялық комбинатында қолданылады.

3.1.2 Үш компонентті жүйелер

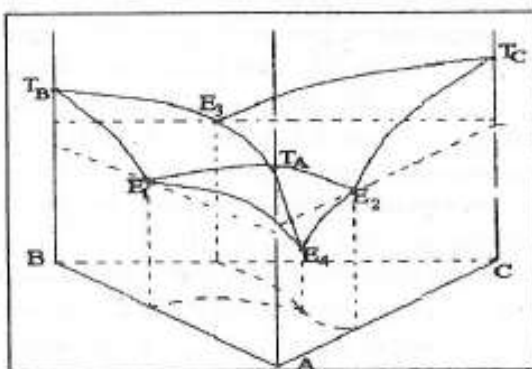
Үш компонентті жүйе сипаттамалары болып табылатындар: температура, қысым және екі компоненттің концентрациялары. Әдетте, қысым (атмосфералық) тұрақты, сондықтан тұрақты температурада үш компонентті жүйелер үшін фазалар ережесі $f = 2 - \Phi + 1$ теңдеуімен анықталады. Тәуелсіз параметрлер 3 болғандықтан, үштік жүйені жазықтықта емес, үш өлшемді көлемде көрсетуге тура келеді. Үш компонент жүйе диаграммасы табаны тең қабырғалы Гиббстің үшбұрышы болатын, онда жүйенің үш компонент құрамы белгіленетін, үш қырлы призма көмегімен бейнелейді (3.13 – суретті қараңыз).

Анықтама 3.14 (Гибсс үшбұрышы): *Гибсс үшбұрышы деп үшбұрыш қабырғаларына параллель сызықтардан координаталық тор тұрғызылған тең қабырғалы үшбұрышты айтады. Үшбұрыш төбесі 100% үш компоненттің біреуінің құрамына жасау береді. Берілген төбеге қарама-қарсы үшбұрыштың қыры берілген төбеге жасау беретін бөлшектің 0% концентрациясына жасау береді.*



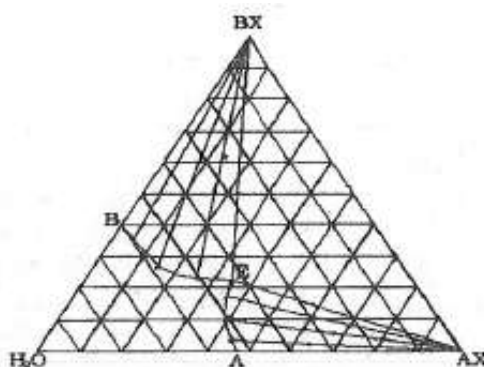
3.13 – сурет. Гибсс үшбұрышы.

Үшбұрыш жазықтығындағы кез-келген нүкте, әрине, жүйенің құрамына жауап береді. Мысалы, f нүктесі В бөлшегінің 50%, С бөлшегінің 30% және А бөлшегінің 20% жауап береді. Температура мәндерін белгілеу үшін, диаграмманың үш өлшемді бейнесіне жүгінеді. Ол үшін Гиббс үшбұрышының қабырғаларында, 3.14 – суретте көрсетілгендей, үш қырлы призма тұрғызылады. Призма қырларында сәйкес екі компонент жүйелер тұрғызылады. Екі компонент жүйелер диаграммаларында эвтетика алынған нүктелер арқылы құрамдар үшбұрыш табанына кескінделіп, құрамдар үшбұрышында қиылысқан үш фазалы беттердің қиылысу бүйірлерінің кескіні өтеді де, құрамдар үшбұрышында үштік эвтетикалық нүктенің кескіні береді. Бұл эвтетикалық нүктеде 4 фазалар: 3 компонент мен қорытпа. Бұл инвариантты нүкте.



3.14 – сурет. Үштік жүйе күйінің диаграммасы.

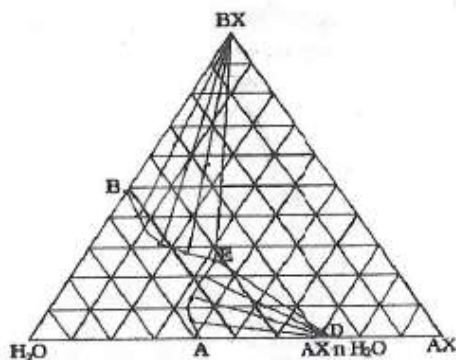
Егер температура да, қысым да берілген температурада тұрақты болса және кем дегенде компоненттердің біреуі сұйықтық болса, онда үштік жүйе ерігіштік диаграммасы болып табылады. Сұйық компонент – су, ал басқа компонент – аттас ионды екі тұз (егер аниондар әртүрлі болса, онда жүйе төрт компонентті болады) болсын делік. 3.15 – суретте еріткіш ретінде суы бар қарапайым эвтоникалық жүйе келтірілген.



6.15 – сурет. Қарапайым эвтоникалық үш компонентті жүйе.

Үшбұрыш төбелеріне сәйкес компоненттердің 100% құрамына жауап береді. А нүктесі AX тұзының қаныққан судағы ерітіндісі, ал В нүктесі ВХ

тұзының қаныққан судағы ерітіндісі. АЕ ерігіштік қисығы АХ тұзының ерітіндідегі ВХ тұзының құрамының өзгеруіне байланысты ерігіштігін көрсетеді, ВЕ қисығы ВХ тұзының ерітіндідегі АХ тұзының құрамының өзгеруіне байланысты ерігіштігін көрсетеді. АЕВ – су бірфазалық қанықпаған тұздардың судағы ерітіндісі. АХ-А-Е екі фазалық өріс, екі тұздың ерітіндісі мен АХ тұз кристалдары. Ал, ВХ-В-Е екі фазалық өріс, екі тұздың ерітіндісі мен ВХ тұз кристалдары. АХ – Е – ВХ – құрамында қаныққан ерітінді және екі тұздардың кристалдары бар үш фазалы өріс. Е нүктесінде үш фаза (эвтоника) бар. Егер тұздар гидраттар түзсе, онда үйлесімділік принципіне сәйкес, екі тұздардан бір гидраттардың түзілуінің ерігіштік диаграммасы берілген, 3.16 – суретте көрсетілгендей, үшбұрыш жазықтығында гидраттардың кристалдану және сәйкес эвтоникалық нүктелердің өрістері пайда болады. Бұл диаграммада АЕ қисығы гидраттың кристалдануына жауап береді.

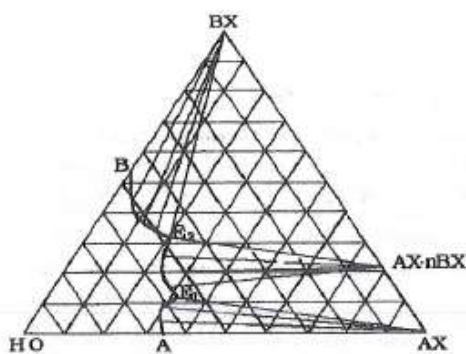


3.16 – сурет. Гидрат түзумен ерігіштігі.

Анықтама 3.15 (Скренамакерс сәулелері): Сұйық және қатта фаза жүйелерінің құрамына жауап беретін нүктелер арқылы өтетін түзулер Скренамакерс сәулелері деп аталады.

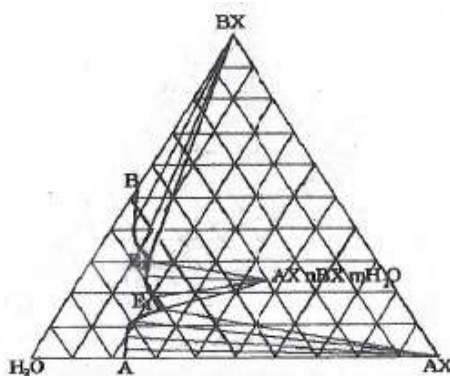
Диаграммада Скренамакерс сәулелері су – АХ тұсында dE қисығынан D нүктесінде шоғырланады. Олар аналитикалық анықталған сұйықтық құрамдары (АЕ қисығындағы) және қаныққан ерітіндіден бөлінген қатты фаза арқылы өтеді. D нүктесі гидраттың құрамын анықтайды (3.16 – сурет).

Егер де сәйкес жүйеде сусыз қос қосылыстар түзілсе, онда 3.17 – суретте көрсетілгендей, үшбұрыштың АХ – ВХ қабырғасындағы нүктеде Скренамакерс сәулелері қосылады, ал егер жүйеде қос қосылыстың гидраты түзілсе, онда 3.18 – суретте көрсетілгендей, Скренамакерс сәулелері өрісте қосылады.



3.17 – сурет. Қосынды қосылыс түзетін үштік жүйедегі ерігіштік.

Әрине, суда ыдыраумен еритін (инконгруентті еритін) үштік жүйелерді қарастырғанда да қатты ерітінділердің немесе қосылыстардың анағұрлым күрделі жағдайлары болуы мүмкін. Бірақ, тек оларды атап өтіп, біз бұл жүйе үлгілерін қарастырмаймыз.



3.18 – сурет. Қосынды қосылыстың гидрат түзуімен үштік жүйедегі ерігіштік.

Инконгруентті еритін қосылыстары бар жүйелер қатарына $H_2O-MgCl_2-KCl$ жүйесі жатады. Бұл жүйеде құрамы $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ қос гидрат қосылысы бар – карналит түзіледі. Карналиттің анағұрлым бай шоғыры Россияда Соликамск аймағында бар және калий тыңайтқыштар өндірісі үшін қайнар көзі болып табылады. Үш компонентті жүйеде ерігіштіктің физико-химиялық талдауы негізінде карналитті өңдеу технологиясы Н. С. Курнаковпен ұсынылған болатын. Өндірілетін карналит суда ериді, ал ыдыраудың нәтижесінде, тұнбаға түскен фаза калий хлориді болып табылады, ал магний хлориді ерітіндіде қалады. Бұл жүйеде ерітіндіден карналитті тек ғана магний хлоридінің ерітіндідегі құрамын арттыру нәтижесінде алуға болады, сондықтан ерітіндіден тұнған калий хлоридін бөлгеннен соң ерітіндіні буландыру арқылы қоюландырып, одан карналитті бөліп алады. Одан соң маточникті буландыру арқылы қоюландырып, және де одан магний хлоридін тұнбаға түсіреді. Ерітіндіден алынған карналитті суда ерітіп, оны қайта ыдыратады. Осылайша, карналиттен калий хлориді мен магний хлоридін алады. Калий хлориді

тыңайтқыш ретінде қолданылады, ал магний хлоридінен электролизбен металды магний алынады.

3.1.3 Анықтамалар

Физико-химиялық талдау: Құрам – қасиет диаграммасы көмегімен зерттелетін көп компонентті жүйелердегі фазалық тепе-теңдік туралы ғылым физико-химиялық талдау деп аталады.

Үздіксіздік принципі: Жүйе құрамының үздіксіз өзгерісі барысында жүйенің қасиеті де үздіксіз өзгереді.

Сәйкестік принципі: Жүйедегі әрбір фазалық өзгеріске диаграммада белгілі бір геометриялық сипатқа сәйкес келеді.

Ликвидус: Құймаларды салқындатқанда пайда болатын қатты фаза немесе оны қыздырғанда қатты фазаның жойылуына сәйкес келетін диаграммадағы сызықтар ликвидус қисықтары деп аталады.

Солидус: Құймаларды салқындатқанда сұйық фазаның жойылуына немесе оны қыздырғанда сұйық фазаның пайда болуына сәйкес келетін диаграммадағы сызықтар солидус қисықтары деп аталады.

Эвтетикалық реакция: Бөлшектердің эвтетикалық қоспасын түзе отырып нонвариантты құйма кристалданатын реакция эвтетикалық реакция деп аталады: құйма $A + B$.

Эвтетика: Тұрақты температурада кристалданатын ұсақ кристалды компоненттер қоспасы эвтетикалық қоспа немесе эвтетика деп аталады.

Эвтетикалық нүкте: Балқығыштық диаграммасындағы нонвариантты нүктеде компоненттер қоспасының қатуы сұйық фазаның жойылуымен, немесе компоненттер қоспасының балқыған кезде сұйық фазаның пайда болуын эвтетикалық нүкте деп атайды.

Рычаг ережесі: Екі фазалы өрістегі нүкте арқылы жүргізілген түзу құрамдар өсіне параллель берілген нүктемен сол және басқа да фазалардың саны түзудегі қималарға кері пропорционалды етіп бөледі.

Тамман үшбұрышы: Температура – уақыт қисығында эвтетикалық қатудың тегістік көлбеу алынған соңғы нүктелерді қосу жолымен нонвариантты сызықта тұрғызылған үшбұрышы Тамман үшбұрышы деп атайды.

Перитетикалық реакция: Перитетикалық реакция деп қатты фазаның құймамен реакциясының нәтижесінде басқа қатты фазаның кристалдануын айтады.

Дистетикалық нүкте: Балқығыштық диаграммасында қосылыстың нонвариантты балқу нүктесі дистетикалық нүкте деп аталды.

Конгруенттілік және инконгруенттілік: Ыдыраусыз балқитын қосылыс конгруентті балқитын қосылыс, ал ыдыраумен еритін қосылыс инконгруентті балқитын деп аталады.

Сингулярлы нүкте: Шексіз көп жанамаларды жүргізуге болатын қисықтағы нүктені геометрияда сингулярлы нүкте деп атайды.

Құрамы тұрақты қосылыстар: Тек ғана құрам – қасиет диаграммасында сингулярлы нүктенің болуы құрамы тұрақты қосылыстың (дальтонидтің) бар екендігін дәлелдейді.

Дальтонидтер: Құрамы тұрақты қосылыстар дальтонидтер деп, құрамы айнымалы қосылыстар бертоллидтер деп аталады.

Гибсс үшбұрышы: Гибсс үшбұрышы деп үшбұрыш қабырғаларына параллель сызықтардан координаталық тор тұрғызылған тең қабырғалы үшбұрышты айтады. Үшбұрыш төбесі 100% үш компоненттің біреуінің құрамына жауап береді. Берілген төбеге қарама-қарсы үшбұрыштың қыры берілген төбеге жауап беретін компоненттің 0% концентрациясына жауап береді.

Скренемакерс сәулелері: Сұйық және қатта фаза жүйелерінің құрамына жауап беретін нүктелер арқылы өтетін түзулер Скренемакерс сәулелері деп аталады.

3.1.4 Өзін-өзін тексіруге арналған сұрақтар

- Физико-химиялық талдау не үшін қолданылады?
- Диаграммалардың геометриялық талдауы қандай принциптерге негізделген?
- Термодинамиканың қай заңы физико-химиялық талдаудың негізінде жатыр?
- Эвтектикалық жүйенің диаграммасы қандай?
- Эвтектикалық жүйе үшін құрамы әртүрлі құймалардың тілімтастары микроскоп астында қандай болып көрінеді?
- Эвтетикалық құйма деген не? Микроскоппен қарағандада эвтектикалық құйма қандай болып көрінеді?
- Екі компонентті жүйелер диаграммаларында қандай нонвариантты нүктелер болуы мүмкін?
- Эвтектикалық нүктенің координаталары қалай анықталады?
- Эвтектикалық реакция және перитектикалық реакция қалай ажыратылады?
- Үздіксіз қатты ерітінділері бар жүйелердің диаграммасы қандай?
- Шектеулі еритін қатты ерітінділер диаграммасы қалай көрінеді?
- Қатты ерітінділер дегеніміз не? Микроскоппен қарағандада қатты ерітінділер қандай болып көрінеді?
- Ыдыраусыз балқитын химиялық қосылыстардың түзілуі диаграммада қалай көрінеді?
- Дистективті нүктенің варианттылығы қалай анықталады?
- Ыдыраумен балқитын химиялық қосылыстардың түзілуі диаграммада қалай көрінеді?
- Перитектикалық реакцияны жүйе компоненттінің полиморфты айналымынан диаграммада қалай ажыратуға болады?
- Диаграммада қандай нүктені сингулярлы нүкте деп атайды?

- Бертолле мен Прустың пікірталасының мәні неде және де олардың қайсысының пікірі дұрыс болды?
- Жүйеде сингулярлы нүктенің болуы нені түсіндіреді?
- Жүйеде сингулярлы нүктенің жоқтығы нені түсіндіреді?
- Қандай жүйелер үшін құрамның тұрақтылық заңы абсолютті дұрыс?
- Конденсацияланған жүйелер үшін құрам тұрақтылық заңы қалай түрлендіріледі?
- Дальтонидтер мен бертоллидтер деп нені атайды?
- Неге мұз моншасында ұзақ уақыт бойы – 21°C температурасы ұсталып тұрады?
- Неге болатты алу екі сатыдан жүргізеді?
- Қалай болатты суарады?
- Суарылған болаттың қаттылығының мәні неде?
- Болатты жұмсарту не үшін қажет?
- Болатты суару және жұмсарту барысында қандай үрдістер жүреді?
- Не үшін болатты механикалық өңдеу алдында ажыратады?
- Неліктен өнер торлары болаттан емес, шойыннан құйылады?
- Болатты өндіру технологиясында домна үрдісі не үшін қажет?
- Домна үрдісінсіз болатты өндіру технологиялық үрдісін ұйымдастыруға болады ма және не үшін бұл қажетті?
- Темір кенің тікелей тотықсыздандыру үрдісінің мәні неде және бұл үрдісте болатты қалай алады?
- Гиббс үшбұрышын қалай тұрғызады?
- Үш жүйелі балқығыштық диаграммасын қалай елестетуге болады?
- Үштік жүйенің ерігіштік диаграммасында Скренемакерс сәулелерін қалай тұрғызылады?
- Үштік жүйенің ерігіштік диаграммасында қосылыстар құрамы қалай анықтайды?
- Құрамында ұшпайтын бөлшегі бар үштік жүйе үшін Гиббстің фазалар ережесі қандай сипатқа ие?
- Іс жүзінде ерігіштік диаграммалары қалай қолданылады? Мысал.

4 ТАРАУ

4.1 Ерітіндідегі тепе-теңдік

4.1.1 Идеалды ерітінділер

Термодинамикалық тепе-теңдік күйіндегі гомогенді сұйық ерітінділердің қасиеттерін қарастырайық. Ерітінділерді зерттеумен айналысқан екі мектеп ерітінділердің физикалық химиясы бойынша екі көзқарасты дамытқан. Физикалық мектеп (Я.Вант-Гофф, Св.Аррениус, В.Освальд) ерітінділер теориясының физикалық әдістемесін дамытқан. Бұл көзқарас ерітінді түзетін молекулалар арасындағы өзара өзіндік әсерді ескермеген және термодинамика мен молекулярлы-кинетикалық теорияға сүйенген. Химиялық мектептің негізін қалаушы Д.И.Менделеев, ерітінділерде бөлшек молекулалары диссоциялаушы қосылыстар түзеді деп тұжырымдаған. Д.И.Менделеевтің көзқарастары шындықты жуықтап бейнелеген болған, бірақ химиялық өзара әсерді нақты математикалық сипаттау мүмкіндігінің болмауы, ерітінділерді сипаттау үшін жалпы сандық химиялық модельді құруға мүмкіндік бермейтін құрамына байланысты әрбір ерітіндінің өзіндік ерекшеліктерін қарастыруға тура келеді. Екінші жағынан, физикалық әдістеме ерітіндідегі бөлшектердің өзіндік қасиеттерінен ауытқиды және де сондықтан концентрленген ерітінділердің математикалық сипаттамасын беруге мүмкін емес. Барлық физикалық теориялар өзара химиялық әсерлері үлкен емес және белсенділік коэффициентімен ескеруге болатын тек ғана сұйылтылған ерітінділерге арналған. Сонымен, ерітінділердің термодинамикасы дамуы мүмкін және сұйылтылған ерітінділер үшін қолданылуы мүмкін. Дегенмен, сұйылтылған ерітінділер деген не? Бұл ұғым ерітінді бөлшектерін еріткіш пен еріген затқа ажыратуды білдіреді, дегенмен, әрине, ерітіндінің барлық бөлшектері баламалы. Бірақ сұйылтылған ерітінділер көлемінде ерітіндінің массасы, еріген зат массасынан айтарлықтай басым. Ерітіндінің құрамын өрнектеудің әртүрлі әдістері бар, яғни, еріген заттардың концентрациясы. Концентрацияны молярлық үлес күйінде өрнектеуді біз қарастырғандық. Бір ғана еріген бөлшекті (бинарлы ерітінділер) бар ерітінділер үшін мольдік үлес келесі теңдеулермен байланысты:

$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ және $x_1 + x_2 = 1$. Еріткіш пен

еріген бөлшектері бар сұйылтылған ерітінділер үшін молярлықты (ерітіндінің бір литріндегі моль) қолданған ыңғайлы: $c_i = \frac{n_i}{V}$, мұндағы V – ерітінді көлемі.

Молярлық температураға тәуелді, себебі ерітінді температурасына тәуелді көлемнен тұрады. Молярлықтың (1000 гр ерітіндідегі моль) молярлықтан ерекшелігі көлемнен тәуелсіз және мына теңдеумен анықталады: $m_i = \frac{1000n_i}{g}$.

Әртүрлі бірліктермен өрнектелген концентрациялар өзара бір-бірін қайта есептейді, сондай-ақ қайта есептеуге арналған теңдеудің құрамына ерітінді

тығыздығы да кіреді: $c_2 = \frac{\rho}{M_1} x_2$ және $c_2 = \frac{\rho}{1000} m_2$.

Еріген заттардың тығыздығы еріткіштің тығыздығынан айтарлықтай елеусіз аз өзгереді, сондықтан олардың молярлы және моляльді концентрациялары бөлме температурасында жуықтап сәйкес келеді.

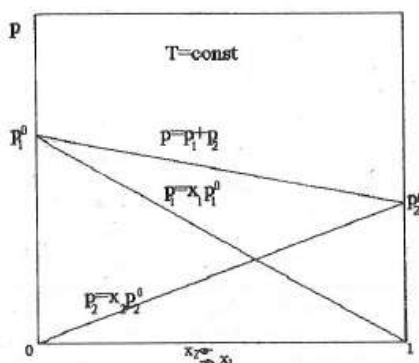
4.1.2 Рауль заңы

Біз идеалды ерітінді бөлшектерінің химиялық потенциалдары үшін теңдеуді қарастырғанда Рауль заңын қолданған болатынбыз. Оны толықтай талдауға тоқталайық. Рауль заңы математикалық қарапайым теңдеумен өрнектелетіндігін еске түсірейік:

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (4.1)$$

Анықтама 4.1 (Рауль заңы): Барлық концентрацияда ($0 < x_i < 1$) идеалды ерітіндідегі i -ші компоненттің парциалды бу қысымы p_i сұйық фазадағы x_i оның молярлы үлесіне пропорционалды, сондай-ақ пропорционалдылық коэффициенті жеке компонент бетіндегі қаныққан бу қысымына p_i^0 тең.

Анықтама 2.7.2 (Идеалды ерітінді): Бетіндегі бу қысымы барлық компонент концентрациялары үшін Рауль заңына сәйкес келетін ерітінді идеалды ерітінді деп аталады.

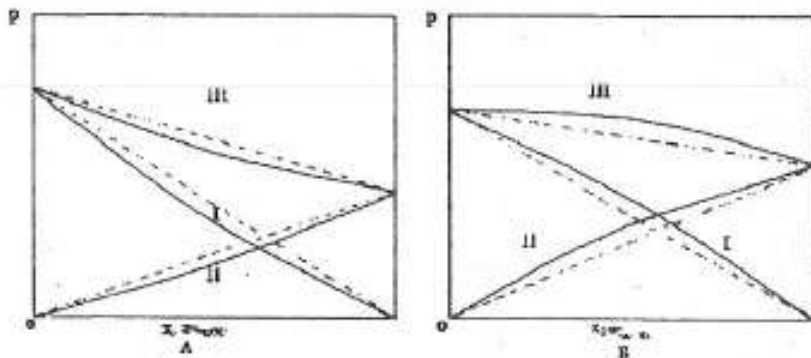


4.1 – сурет. Идеалды ерітінді үшін компоненттердің жалпы қысымы (үзік сызық) мен будың парциалды қысымы.

Идеалды газдан идеалды ерітіндінің ерекшелігі молекулалар бір-біріне жақын орналасқандықтан өзара әсерлесе алмауы мүмкін емес, сондықтан идеалды ерітіндідегі молекулалардың потенциалды энергиясы нөлге тең болуы мүмкін емес, бірақ идеалды ерітіндінің әрбір молекулаларының орташа потенциалды энергиясына сәйкес таза сұйық бөлшектердегі әрбір молекулалардың орташа потенциалды энергиясына тең. Молекуланың потенциалды энергиясын тікелей ешнәрсенің көмегімен өлшеу мүмкін емес, сондықтан оның Гиббс бос энергиясы, яғни химиялық потенциалымен тікелей байланысты компоненттің бу қысымы қолданылады. 4.1 – суретте идеалды

ерітінді компоненттің жалпы қысымының әрі қаныққан бу қысымының оның құрамына тәуелділігі көрсетілген.

Нақты ерітінділер тек аса сұйылтылған күйінде ғана іс жүзінде нақ Рауль заңымен сипатталады. Оларда еріген компоненттердің концентрациясы артқан жағдайда Рауль заңынан ауытқу байқалады, сонымен қатар 4.2А және 4.2Б суреттерде көрсетілгендей ауытқулар оң және теріс болуы мүмкін. Дегенмен, егер мольдік үлестердің орнына компоненттердің белсенділігін қолдансақ, нақты ерітінділердің қасиеттері аса жоғары емес белгілі бір концентрацияға дейін Рауль заңымен сипаттауға болады.



4.2 – сурет. Рауль заңынан оң А және теріс В ауытқулар.

Рауль заңынан оң ауытқулары бар ерітінділердегі молекулалардың орташа потенциалды энергиясы абсолютті мәні бойынша таза компоненттерге қарағанда аз, ал ол теріс ауытқуларда таза бөлшектерге қарағанда жоғары. Идеалды ерітінділерде олар бірдей, сондықтан идеалды ерітінділерге өте жақын, мысалы, қарапайым судағы ауыр судың ерітінділері: H_2O-D_2O . Оң ауытқулары бар ерітінділердегі еріген компоненттер молекулаларының бір-бірімен өзара әсері олардың еріткіш молекулаларымен өзара әсеріне қарағанда жоғары, сондықтан еріген зат молекулаларының ассоциаттары пайда болуын тұжырымдауға болады, мысалы ретінде судағы спирт ерітінділері. Рауль заңынан теріс ауытқулары бар жүйелерде еріткіш және еріген компоненттің молекулаларының арасында қосылыстар түзіледі, мысалы ретінде, хлорлы сутегінің судағы ерітіндісі.

4.1.3 Парциалды молярлы шамалар

Ерітінділер күйі оның сипаттамаларымен анықталатын, өз алдына гомогенді жүйе болып табылады. Ерітіндінің экстенсивті сипаттамалары ерітіндінің әрбір компоненттеріне қатысты сәйкес сипаттамаларының соммасы ретінде қарастыруға болады ма? Мұндай жағдайда анықтама бойынша әрбір экстенсивті қасиеті ерітінді компоненттердің экстенсивті қасиеттер соммасы болуының қажеттілігі анық. Дегенмен, біздің іс тәжірибемізден білеміз, ерітінді көлемі компоненттер көлемінің соммасы әрдайым тең бола бермейді, сонда газ көлемі – экстенсивті сипаттама. Осылайша, спирт және су көлемдерінің соммасы одан алынатын ерітіндінің көлеміне тең емес, айтарлықтай аз. Демек,

экстенсивті сипаттамалар, жалпы алғанда, ерітінді құрамына тәуелді. Бұл тәуелділікті анықтау үшін сәйкес экстенсивті сипаттаманы компоненттің моль саны бойынша дифференциалдау қажет. Егер ерітінді компоненттері i болса, онда барлық i компоненттері бөлшектері бойынша.

Жүйе сипаттамасы Ψ температураның, қысымның және моль санының функциясы болып табылады делік:

$$\Psi = \Psi(T, p, \nu, n_1, n_2, \dots, n_i). \quad (4.2)$$

Мұндай жағдайда толық дифференциалды жеке туындылардың соммасы арқылы өрнектеуге болады:

$$d\Psi = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_i} dT + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} dp + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_{j \neq 1}} dn_2 + \\ + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_3}\right)_{T, p, n_{j \neq 2}} dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_j}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_j$$

Келесі белгіні енгізейік:

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_j}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_j = \bar{\psi}_i \quad (4.3)$$

$\bar{\psi}_i$ функциясы i -ші бөлшек үшін Ψ сипаттамасының парциалды молярлы шамасы деп аталады. Сонымен, i -ші компонент үшін Ψ компонентінің парциалды молярлы шамасы басқа компоненттердің температурасы, қысымы мен моль сандары тұрақты болған жағдайда i -ші компоненттің өзгерісі dn_i , жалпылама барлық жүйенің Ψ сипаттамасының өзгерісіне тең. Тұрақты қысым мен температурада:

$$d\Psi = \sum_i \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_i}\right)_{\nu, p, T, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i \bar{\psi}_i dn_i \quad (4.4)$$

Осылайша, парциалды молярлы шама $\bar{\psi}_i$ интенсивті сипаттама болып табылады. (2.7.4) теңдеуін $\bar{\psi}_i$ тұрақтысында интегралдасақ:

$$\Psi = \sum_i \int_0^{n_i} \bar{\psi}_i dn_i = \sum_i n_i \bar{\psi}_i. \quad (4.5)$$

Сонымен, егер молярлы шамаларды парциалды молярлы шамаларға алмастырсақ, онда олардың соммасы арқылы ертінділердің сипаттамалар мәнін өрнектеуге болады. Химиялық потенциал жеке туындыға тең болғандығын бұған дейін көрсетілген болатын:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{g}_i \quad (4.6)$$

мұндағы: \bar{g}_i – Гиббстің парциалды молярлы бос энергиясы. Осылайша, химиялық потенциалға анағұрлым қысқа анықтама беруге болады:

Анықтама 2.7.3 (Химиялық потенциал): Химиялық потенциал бұл Гиббстің парциалды молярлы бос энергиясы.

Нақ осылайша

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_p = \bar{s}_i \quad (4.7)$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_p = -\bar{s}_i$ болғандықтан, онда

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i} \right)_p = -\bar{s}_i \quad (4.8)$$

мұндағы $-\bar{s}_i$ – парциалды молярлы энтропия. Одан әрі, $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \bar{v}$ болғандықтан, онда

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \right)_T = \bar{v}_i \quad (4.9)$$

мұндағы \bar{v} – парциалды молярлы көлем.

4.1.4 Гиббс – Дюгем және Гиббс – Дюгем – Маргулис теңдеулері

Қалай бір компоненттің химиялық потенциалын басқа бір компоненттің химиялық потенциалы арқылы өрнектей аламыз деген сауалға тоқталайық. $dG = -SdT + \nu dp + \sum \mu_i dn_i$ болғандықтан, онда $T = const$ және $p = const$ барысында бинарлы ерітінділер үшін:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (4.10)$$

Химиялық потенциалдардың тұрақты мәндерінде интегральдаған соң мына өрнекті аламыз: $G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$. Егер химиялық потенциалдар өзгермелі болса, онда

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (4.11)$$

(4.10) теңдеуін (4.11) теңдеуімен салыстырсақ, оның нәтижесінде $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ және

$$d\mu_1 = \frac{n_1}{n_2} d\mu_2 \quad (4.12)$$

(4.12) теңдеуі Гиббс – Дюгем теңдеуі деп аталады. Ол ерітіндідегі тепе-теңдік үшін химиялық тепе-теңдік үшін әрекеттесуші массалар теңдеуі және фазалық тепе-теңдік үшін Гиббстің фазалар ережесі сияқты өте маңызды. Бұл теңдеуді қолдана отырып, еріген бөлшектің химиялық потенциалын есептеуге болады, егер молекула саны мен еріткіштің химиялық потенциалы белгілі болса. Егер ерітінді идеалды емес болса, онда i -ші бөлшектің химиялық потенциалы $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ тең. Бұл теңдеуді тұрақты температурада дифференциалдайық:

$$d\mu_i = RT d \ln \gamma_i x_i = RT d \ln a_i \quad (4.13)$$

(4.13) теңдеуіндегі $d\mu_i$ мәнін (4.13) теңдеуіне қояйық. Онда $n_1 d \ln a_1 = -n_2 d \ln a_2$ немесе $d \ln a_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln a_2$. Себебі, $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sum n_{k \neq 1}}$, онда

$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln a_2 \quad (4.14)$$

немесе $n_1 d \ln \gamma_1 x_1 + n_2 d \ln \gamma_2 x_2 = 0$, бірақ, себебі $x_2 = 1 - x_1$, онда

$$n_1 d \ln \gamma_1 + n_1 d \ln x_1 + n_2 d \ln \gamma_2 - n_2 d \ln x_2 = 0$$

Қысқартқаннан кейін мына өрнекті аламыз:

$$n_1 d \ln \gamma_1 = n_2 d \ln \gamma_2 \quad (4.15)$$

немесе

$$d \ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 \quad (4.16)$$

Себебі ерітінді бөлшектерінің парциалды бу қысымы, тікелей химиялық потенциалмен байланысты, онда бір бөлшектің парциалды бу қысымын есептеуге болады, егер екінші бір бөлшектің парциалды бу қысымы белгілі болса: сондықтан $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$, онда $d\mu_i = RT d \ln p_i$. Бұл $d\mu_i$ мәнін (4.12) теңдеуіне қойсақ, Гиббс – Дюгем – Маргулис теңдеуі деп аталатын (4.17) теңдеуді аламыз:

$$d \ln p_1 = -\frac{n_2}{n_1} \ln p_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (4.17)$$

Бұл теңдеу арқылы екі бөлшекті ерітінді бөлшектерінің парциалды қысымдары есептеледі.

4.2 Сұйытылған ерітінділер

4.2.1 Генри заңы

Егер ерітінділер шексіз сұйытылған, яғни еріткіштің мольдік үлесі шексіз бірге жақын ерітінділер болса, онда еріген заттардың молекулалары олардың жуық қоршауында тек ғана еріткіштің молекулалары болатындай бір-бірінен орташа қашықтықта орналасқан, сондықтан еріген зат молекулаларының орташа потенциалды энергиялары оның молекулаларының еріткіш молекулаларының өзара әсеріне ғана тәуелді және еріген зат концентрацияларына тәуелсіз. Демек, еріген бөлшек молекуласының орташа потенциалды энергиясы тұрақты, бірақ таза бөлшекте мұндайға тең емес. Мұның нәтижесінде шексіз сұйылтылған ерітіндінің сұйылту энтальпиясы нөлге тең: $\frac{d\Delta H}{dx_i} = 0$, сондықтан да, еріген компоненттің қаныққан буының парциалды қысымы оның концентрациясына пропорционалды:

$$p_2 = kx_2. \quad (4.18)$$

Анықтама 4.4 (Генри заңы): *Шексіз сұйытылған ерітінділерде еріген бөлшектің қаныққан будың парциалды қысымы оның концентрациясына пропорционалды.*

(4.18) теңдеудегі k тұрақтысы Генри коэффициенті деп аталады, ал бұл теңдеудің өзі – Генри теңдеуі. Генри коэффициенті таза компонент бетіндегі қаныққан бу қысымынан үлкен, сондай-ақ кіші де бола алады. Керісінше, шексіз сұйылтылған ерітінді бетіндегі еріткіш буының қысымы Рауль заңымен сипатталады. Сұйықтықта аз ерітін газдардың еріткіштігін қарастырғанда Генри заңын қолданған ыңғайлы.

4.2.1.1 Қатты денелердің ерігіштігі

Әдетте, қатты заттар сұйықтықта ғана шектеулі ериді. Сондықтан да біз қатты заттардың ерігіштігі деген ұғымды қолданамыз:

Анықтама 4.5 (Ерігіштік): *Қаныққан ерітіндінің түзілуімен сұйықтықта еріген компонент мөлшерін ерігіштік деп атайды.*

Анықтама 4.6 (Қаныққан ерітінді): *Берілген компоненттің қаныққан ерітіндісі деп – ерітіндіден және берілген компоненттің ары қарай берілген температурада ерімейтін тепе-теңдіктегі гетерогенді жүйені айтады.*

Еру үрдісін химиялық реакция ретінде, ал ерігіштікті – A қатты заты мен ерітінді арасында орныққан химиялық тепе-теңдік ретінде қарастыруға болады:



Онда ерігіштік тепе-теңдік константасымен анықталады:

$$K = \frac{a_{(epimind\dot{i})}}{a_{(к)} \cdot a_{(с)}}. \quad (4.20)$$

Егер ерітінді қаныққан болса, онда қатты зат пен сұйықтықтың массасы тұрақты болады әрі тепе-теңдік константа шамасына әсер етпейді:

$$K = a_{(epimind\dot{i})} \quad (4.21)$$

Егер қатты заттың ерігіштігі аз болса, онда $a_{(epimind\dot{i})} \cong x_{(epimind\dot{i})}$ және

$$K = x_{(epimind\dot{i})} \quad (4.22)$$

Тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі келесі теңдеумен анықталады:

$$d \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad (4.23)$$

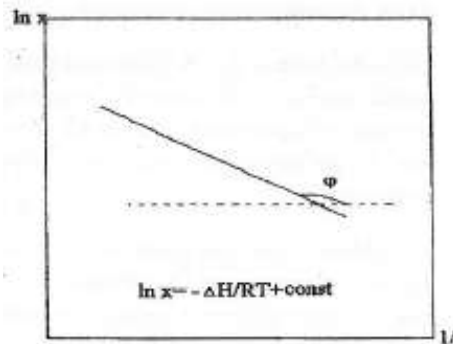
демек,

$$d \ln x_{(epimind\dot{i})} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (4.24)$$

Бұл Шредер теңдеуі. Ол температураға байланысты ерігіштікті анықтау үшін қолданылады. Мұндағы ΔH – ерудің парциалды молярлық энтальпиясы (қаныққан ерітіндіде қатты компоненттің еруі барысында сіңірілетін және шығатын жылу). Себебі температуралық аралық үлкен емес, онда еру жылуын тұрақты шама деп есептеуге болады және интегральдау барысында оны интеграль белгісінің алдына шығаруға болады:

$$d \ln x_{(epimind\dot{i})} = -\frac{\Delta H}{RT} + const. \quad (4.24)$$

(4.39) теңдеуі $\ln x - \frac{1}{T}$ координаталарында түзу болып табылады, абсцисса өсіне көлбеу бұрышының тангенсі $-\frac{\Delta H}{R}$ тең (4.3 – сурет). Еру энтальпиясы екі қосылғыштардан құралады: ΔH балқу мен ΔH араласу. Идеальды ерітінділер үшін еру энтальпиясы балқу энтальпиясына тең, ал нақты ерітінділерде олар тең болмауы да мүмкін. Егер балқу энтальпиясы әрқашан теріс болса, онда араласу энтальпиясы теріс те, оң да болуы мүмкін. Сондықтан, нақты ерітінділер үшін еру энтальпиясы оң да, теріс те болуы мүмкін. Осылай, ас тұзының суда еруі барысында ертінді салқындайды, ал құрғақ кальций хлориді ерігенде ерітінді қызады, себебі ерігенде кальций хлоридінің гидраттары түзіледі.



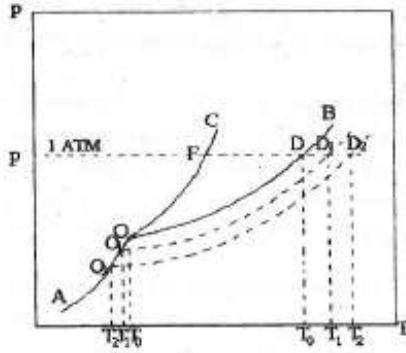
4.3 – сурет. Температураға байланысты қатты денелердің ерігіштігі.

4.2.1.2 Эбулиоскопия және криоскопия

Еріткіштің қайнау температурасына онда еріген ұшпайтың заттың әсерін қарастырайық. Бір компонентті жүйе диаграммасында, 4.4 – суретте сызба күйінде берілген, еріткіштің 1 ат қысымы барысында. Бу – сұйықтық тепе-теңдік қисығындағы D нүктесі 1 ат қысымындағы және $T_{(қайн)}$ температурасындағы қайнау нүктесі болып табылады. О үштік нүктесінде сұйықтық $T_{(балқу)}$ температурасында қатады. Бірақ, егер сұйықтықта екінші бір компонент еріген болса, онда T_1 ерітінді бу қысымы $T_{s,0}$ таза еріткіш бу қысымына қарағанда төмен болады, себебі ол будың парциальды қысымына тең болады. Рауль заңы бойынша будың парциальды қысымы 1 ат тең болып қала беретін жалпы қысымнан төмен. Бірақ, егер еріткіштің бу қысымы төмен болса, онда оның қайнау температурасы жоғары болады, себебі оның бетіндегі бу қысымы 1 ат жеткенде ғана ол қайнайды.

Сондықтан қайнау температурасы T_1 нүктесіне жылжиды және ерітіндінің қайнау нүктесі D нүктесі болады. Егер жүйеде қатты ерітінділер түзілмесе, онда сұйықтық – бу тепе-теңдік қисығы сол болып қала береді. Сәйкесінше, қайнау нүктесінің жылжуы үштік нүктесін де O нүктесінен O_1 нүктесіне жылжытады, ерітіндінің қату температурасы T_1 таза еріткіштің қату температурасынан төмен болады. Сөйтіп, Рауль заңының салдары болып табылады: **ұшпайтын бөлшек ерітіндісінің бірдей қысымы барысында таза еріткішпен салыстырғанда анағұрлым жоғары температурада қайнайды, ал анағұрлым төмен температурада қатады.**

Анықтама 4.7 (Эбулиоскопия, криоскопия): Берілген компоненттің еруі барысында қайнау температурасының жоғарлауын зерттеу эбулиоскопия деп аталады, ал берілген компоненттің еруі барысында еріткіштің қату температурасының төмендеуін криоскопия деп атайды.



4.4 – сурет. Екінші компоненттің еруінің еріткіштің бу қысымына және қату температурасына әсері.

Сұйылтылған ерітінділерде қату нүктесінің $\Delta T_{(қату)}$ төмендеуі моляльді бірлігінде (моль/1000 гр еріткіш) өрнектелетін концентрацияға пропорционалды.

$$\Delta T_{(қату)} = K m_2 \quad (4.26)$$

Егер ерітінді бір моляльді болса, онда $m_2 = 1$ және $\Delta T_{(қату)} = K$. K – қату температурасының моляльді төмендеуі немесе берілген еріткіштің криоскопиялық константасы.

Шредер теңдеуін интегралдау келесі өрнекті береді:

$$\ln x_1^{(1)} = \frac{\Delta H_{(балқу)}}{R} \cdot \frac{T_0 - T_1}{T_0 T_1} \quad (4.27)$$

Қарастырылып отырған ерітінділер аса сұйытылған, яғни x_2 аз, сондықтан (4.27) теңдеуін жеңілдетуге болады: егер x аз болса, онда $\ln(1-x) \approx -x$ екендігі белгілі, сондықтан, $x_1 = (1-x_2) \approx -x_2$ ары қарай $T_1 \approx T_0$, және $T_1 T_0 \approx T_0^2$ және де нәтижесінде, $T_0 - T_1 = \Delta T_{(қату)}$.

Алатынымыз:

$$x_2 \approx \frac{m_2 M_1}{1000} = \frac{\Delta H_{(балқу)} \Delta T_{(қату)}}{R T_0^3} \quad (4.28)$$

Бұдан:

$$\Delta T_{(қату)} = \frac{R T_{0(қату)}^2 M_1}{1000 \Delta H_{(балқу)}} m_2 \quad (4.29)$$

Демек,

$$K = \frac{R T_{0(қату)}^2 M_1}{1000 \Delta H_{(балқу)}} \quad (4.29)$$

Криоскопиялық константа еріген заттың қасиетінен тәуелсіз және де әрбір еріткіш үшін өзіндік мәнге ие, мысалы:

су	бензол	сірке қышқылы	фенол	камфора
K = 1,86	K = 5,146	K = 3,81	K = 6,81	K = 37,7

Клаузиус-Клайперон теңдеуі және Рауль заңы негізінде сол жолмен таза еріткішпен салыстырғанда ерітіндінің қайнау нүктесін арттыру үшін теңдеуді алуға болады:

$$\Delta T_{(қайнау)} = \frac{RT_{0(қайнау)}^2 M_1}{1000 \Delta H_{(булану)}} m_2 \quad (4.31)$$

$\Delta H_{(қайнау)} = E m_2$ болғандықтан, мұндағы E – эбулиоскопиялық константа, онда

$$E = \frac{RT_{0(қайнау)}^2 M_1}{1000 \Delta H_{(булану)}} \quad (4.31)$$

Эбулиоскопиялық константа еріген заттың қасиетінен тәуелсіз және әрбір еріткіш үшін өзіндік шамасы бар, мысалы:

су	бензол	сірке қышқылы	фенол	камфора
E = 0,514	E = 2,64	E = 2,93	E = 3,37	E = 5,65

Эбулиоскопия және криоскопия еритін заттардың молекулярлық массасын анықтау үшін қолданылады. Криоскопиялық және эбулиоскопиялық константаларды анықтау үшін молекулярлық массасы белгілі заттар қолданылады. Бұл өлшемдерде елеулі мәнге ерітілетін заттың массасы айтарлықтай аз және ерітінді аса сұйытылған болу шартты түрде, бірақ ол температура өзгерісін қажетті дәлдікпен өлшеу үшін жеткілікті болуы қажет.

4.2.1.3 Осмостық қысым

Кейбір қатты заттар жұқа қабыршақпен немесе тімсе күйінде өздігінен кейбір заттардың молекулаларын өткізе алады. Мысалы, қыздырылған жұқа палладий жұқалтыры сутегіні жеңіл өткізеді, бірақ басқа газдарды өткізбейді. Жан-жануарлар немесе өсімдіктер ағзаларынан алынған көптеген қабыршақтар (мысалы, балықтардың көпіршік органдары) су молекулаларын өткізеді және еріген компоненттерді өткізбейді.

Анықтама 4.8 (Мембрана): *Ерітінді компоненттерінің бірі үшін таңдамалы өткізгіш және де басқалары үшін өткізгіш емес ерітіндідегі қалқа жартылай өткізгішті мембраналар деп аталады.*

Мұндай мембрана ерітінді мен суды бөлгенде, ол арқылы су молекулалары ертіндіге өтеді.

Анықтама 4.9 (Осмос): Жартылай өткізгішті мембрана арқылы ажыратылған ерітіндіден заттардың жүйеге өту үрдісін осмос деп аталады.

Термодинамика заңдары негізінде осмос түсінігін алуға болады.



4.5 – сурет. Осмометр моделі.

Су молекулаларын өткізетін және еріген компонент молекулаларын өткізбейтін жартылай қалқаман ажыратылған ыдыста ерітінді мен таза еріткіш болсын делік, және де 4.5 – суретте көрсетілгендей жүйенің екі бөлігі де бірдей қысым астыңда болсын делік. Таза судың химиялық потенциалы ерітінді құрамындағы судың химиялық потенциалынан айырмашылығы бар. Химиялық потенциал бұл Гиббстің парциалды молярлық бос энергиясы, сондықтан ол қысымға тәуелді. Демек, жүйе бөліктерінің арасындағы химиялық потенциалдар айырмашылығы пайда болады. Бірақ, егер жартылай өткізгіш қалқаның екі жағында да судың химиялық потенциалдары бірдей болмаса, онда жүйе тепе-тең емес, және жүйеде судың химиялық потенциалдарын теңестіруге бағытталған өздігінен үрдістер жүруі қажет. Осының нәтижесінде жүйенің ерітіндімен толған бөлігіне су ерітіндіге жартылай өткізгіш қалқа арқылы өтеді, және бұл бөліктегі судың деңгейі артады. Осылайша, жартылай өткізгіш қалқаның екі жағындағы химиялық потенциалдар айырмашылығын төмендетіп, ерітіндінің химиялық потенциалын өзгертетін гидростатикалық қысым π_i туындайды. Ақырын, гидростатикалық қысым мембрананың екі жағындағы химиялық потенциалдар мәнін теңестіреді де, жүйеде тепе-теңдік орнайды. π_i қысымы осмостық қысым деп аталады, ал суретте көрсетілген құбылыс осмос деп аталады. Қалайша ерітінді бөлшегінің химиялық потенциалы сыртқы қысымға тәуелді екендігін анықтайық. Химиялық потенциал бұл Гиббстің парциалды молярлық бос энергиясы:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i} \quad (4.33)$$

Бұл теңдеуді Р қысымы бойынша дифференциалдасaq:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} = \frac{\partial V_{(жалпы)}}{\partial n_i} = \bar{v}_i \quad (4.34)$$

мұндағы \bar{v}_i – i -ші бөлшектің парциалды молярлы көлемі. Сонымен, $d\mu_i = \bar{v}_i dP$. Бұл теңдеуді p_0 – ден P дейін интегралдасак:

$$\int_{p_0}^P d\mu_i = \int_{p_0}^P \bar{v}_i dP \approx \bar{v}_i \int_{p_0}^P dP \quad (4.35)$$

Алатынымыз:

$$\mu_i(P) = \mu_i(p_0) + \bar{v}_i(P - p_0) \quad (4.36)$$

Демек,

$$\mu_i(P) = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i(P - p_0)$$

Сондықтан, $\mu_i(P) = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i \pi_i$. Бірақ $P - p_0 = \pi_i$. Таза еріткіштің химиялық потенциалы μ_i^0 тең. Мұны ескере отырып, осмостық қысым шамасын аламыз:

$$\pi_i = -\frac{RT}{v_i} \ln \gamma_i x_{oi} \quad (4.37)$$

Егер ерітінді идеалды болса, онда $\gamma = 1$, және

$$\pi_i = -\left[\frac{RT}{v_i} \ln(1 - x_2) \right] \quad (4.38)$$

Сұйылтылған ерітіндіде

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2 \approx -\frac{n_2}{n_1} \quad (4.39)$$

Сондықтан

$$\pi_i = \frac{RT}{v_i} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT n_2}{V} \quad (4.40)$$

Бірақ $\frac{n_2}{V} = c_2$. Түпкілікті Вант-Гофф теңдеуін аламыз:

$$\pi_i = RT c_2 \quad (4.41)$$

мұндағы c_2 – еріген бөлшектің концентрациясы моль/л. Идеалды сұйытылған ерітінділердегі осмостық қысым идеалды газ күйінің заңына сәйкес заңымен анықталады.

Осмос табиғат пен техникада басты рөл атқарады. Жан-жануарлар қабырғалары және өсімдік ағзалары биологиялық мембраналар деп аталатын

жартылай өткізгішті қабықша болып табылады. Бұл мембраналар арқылы осмостың әсерімен лимфаны қоршап жатқан клеткалармен зат алмасу жүреді. Осмостық қысымның әсері соғұрлым елеулі, капиллярлы күштермен қосылып өсімдіктер мен ағаштардағы шырынның тамырдан жапыраққа көтерілуін қамтамасыз етеді. Жапырақтар суды буландырады және қанттарды синтездейді, оларда еріген заттардың концентрациясы топырақ ерітінділерінің концентрациямен салыстырғанда артады, мұның нәтижесінде, 4.5 – суретте көрсетілге сәйкес, осмостық қысым пайда болады. Қанттың көмегімен жеміс-жидектер мен көкіністерді сүрмелеу (қайнатпаны қайнату) дәл осындай осмос арқылы жеміс-жидектер мен көкіністерден артық ылғалды жоюға әкеледі. Артерия қысымы жоғары адамдарға ащыны жеу ұсынылмайды, себебі қанда тұз концентрациясының артуы биологиялық мембраналар арқылы қанға судың түсімі артерия қысымының жоғарлауына әкеледі.

Жартылай өткізгішті мембраналар заттарды тазалау және ажырату техникасында кеңінен қолданыла бастады, себебі мембраналы үрдістерге энергия шығыны ректификация немесе экстракцияға қарағанда айтарлықтай төмен.

Осмостық қысым қайтымды үрдіс болғандықтан. Онда ерітіндіге сыртқы қысымның әсерін қолдана отырып, оның концентрациялануына қол жеткізуге және теңіз суынан тұщы суды алуға болады. Ол үшін соңында керамикалық жартылай өткізгішті мембраналармен қамтамасыз етілген құбырлар теңізге үлкен тереңдікке вертикальды малынады. Жоғары гидростатикалық қысымның әсерінен теңіз суынан тұщы су мембрана арқылы құбыр ішіне енеді де, одан ол тербетіліп, суландыру үшін қолданылады. Израилде және араб елдерінде бапталған ауыл шаруашылығының үлкен аудандары осылайша тұщытылған суларды қолдану үшін құрылған. Өзін-өзі азық-түлікпен қамтамасыз ету үшін Араб елдері мұнайды сатудан түскен пайданы осылайша пайдаланған.

Сұйытылған ерітіндідегі осмостық қысымды өлшеп, еріген бөлшектің молекулярлық массасын анықтауға болады, себебі сұйылтылған ерітінділердің концентрациясы молярлы бірлігінде өрнектелуі мүмкін. Осмос әдісі жоғары молекулалы қосылыстардың молекулярлық массасын анықтау үшін қолданады.

4.3 Өзара ерітетін сұйықтықтардан құралған жүйе

4.3.1 Коновалов заңдары

Барлық қатынастарда араласатын екі сұйықтықтардан құралған жүйені қарастырайы. Ерітіндідегі бірінші бөлшектің молярлы үлесін x_1 арқылы, ал ерітінді бетіндегі будың бірінші бөлшегінің молярлы үлесін y_1 арқылы белгілейік. Бу қысымының соммасы $P = p_1 + p_2$ және $y_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$ тең. Рауль заңынан парциалды қысым мәндерін қояйық:

$$y_2 = \frac{x_2 p_2^0}{x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0} = \frac{x_2}{(1-x_2) \frac{p_1^0}{p_2^0} + x_2}$$

Бұл теңдеуден $p_1^0 = p_2^0$ барысында $y_2 = x_2$ тиіс. Егер де $p_1^0 \neq p_2^0$, онда $y_2 \neq x_2$, яғни жалпы жағдайда бұл компонентінің молярлы үлесі оның ерітіндідегі молярлы үлесіне тең емес. Сондай-ақ теңдеу ерітіндідегі компоненттің мольді үлесінің артуымен, оның будағы мольді үлесінің артуын да көрсетеді, демек, әрдайым $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$. Рауль заңынан компоненттің парциалды қысым мәндерін Гиббс – Дюгем – Маргулис теңдеуіне қояйық:

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2,$$

яғни,

$$\frac{1}{p_1} dp_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{1}{p_2} dp_2.$$

Бұдан

$$dp_1 = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2, \quad (4.42)$$

Енді dp_1 жалпы қысым P арқылы өрнектейік: себебі $dp_1 = dP - dp_2$, онда

$$dP = \left[-\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} + 1 \right] dp_2 = \left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] dp_2,$$

Бұл теңдеудің екі жағында dx_2 бөлейік:

$$\frac{dP}{dx_2} = \left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] \frac{dp_2}{dx_2} \quad (4.43)$$

Әрдайым $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$ болғандықтан, онда бұл шама $\frac{dP}{dx_2}$ таңбасына әсер етпейді. Ендеше, x_2 компонентін қосқанда будың жалпы қысымы өскенде, яғни

$$\frac{dP}{dx_2} > 0, \quad \text{онда} \quad (4.44)$$

$$\left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] > 0 \quad (4.45)$$

Бұл $x_2 < y_2$ дегенді білдіреді, яғни бу ерітіндіге қарағанда x_2 компонентімен байиды, егер де

$$\frac{dP}{dx_2} < 0, \quad (4.46)$$

онда да $\left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] < 0$. Бұдан $x_2 > y_2$, яғни бу ерітіндіге қарағанда x_2 компонентіне кедей. Нәтижесінде, егер

$$\frac{dP}{dx_2} = 0, \quad (4.47)$$

онда да $\left[-\frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{1-y_2}{y_2} + 1 \right] = 0$ және $x_2 = y_2$, яғни x_2 компонентінің концентрациясы буда да, сұйықтықта да бірдей болып қала береді. Коновалов эмпирикалық мәліметтердің негізінде қайнап тұрған ерітінді компоненттерін ажырату заңдарын тұжырымдаған:

1. **Анықтама 4.10 (Коноваловтың I заңы):** *Ерітінді бетіндегі қаныққан бу сол компонентпен байиды, қайсысының концентрациясының артуы жүйедегі будың жалпы қысымын арттырады.*

2. **Анықтама 4.11 (Коноваловтың II заңы):** *Егер ерітінді бетіндегі қаныққан бу қысымы $P = f(x_2)$ кей x_2 барысында экстремалды нүктеге ие болса, онда осы нүктеде сұйық ерітіндінің және тепе-тең будың құрамы бірдей.*

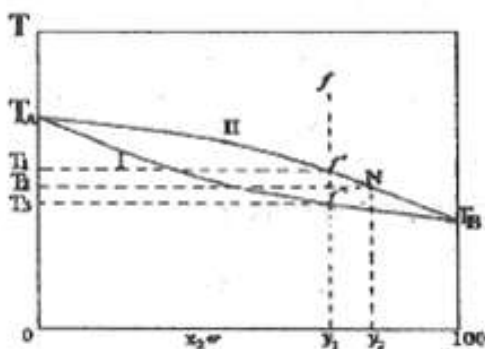
Математикалық мәні мынады:

- Егер $\frac{dP}{dx_2} > 0$ болса, онда $x_2 > y_2$;
- Егер $\frac{dP}{dx_2} < 0$ болса, онда $x_2 < y_2$;
- Егер $\frac{dP}{dx_2} = 0$ болса, онда $x_2 = y_2$.

Коновалов заңдары қоспаларды айдау және реактификация жолымен ажырату үрдістерін есептеу үшін негіз болып табылады. Бұл әртүрлі спирттерді, хош иісті заттарды, дәрі-дәрмектерді және т.с.с. алу үрдістері, ең бастысы мұнайды айдау үрдістері.

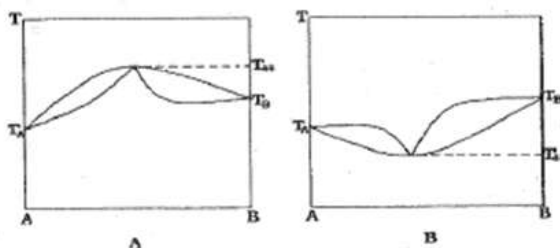
Бинарлы ерітінді болып табылатын жүйенің қайнау температурасын қарастырайық. А бөлшегі стандартты қысымда T_A қайнау температурасы бар, ал екінші В бөлшегі T_B температурасында қайнайды делік (4.6 – сурет). Себебі бөлшектер барлық қатынаста сұйық фазасында да, бу фазасында да араласатын болғандықтан, онда сәйкестік принципі бойынша, (ертеректе қарастырылған сұйықтық, сондай-ақ қатты фазаның балқығыштық жүйесінде шектеусіз еру жағдайындағыдай), қайнау температурасы – құрам диаграммасында үш өріс

болуы тиіс: бу өрісі, сұйық фазаның өрісі және бір фазалы өрісті ажыратып тұратын екі фазалы өріс.



4.6 – сурет. Қайнау температурасының жүйедегі шектеусіз еритін екі сұйықтық құрамына тәуелділігі.

Мұндай жүйенің диаграммасы 4.6 – суретте көрсетілген. Жүйені салқындатқанда фазалық өзгерістерді қарауға болады. f фигуративтік нүктесі будың бір фазалы және бивариантты өрісінде орналасады. Жүйені салқындатқанда f нүктесі төмендейді, және бұл жағдайда f нүктесі $T_A - T_B$ жоғары қисығында f' нүктесінде орналасқанға дейін фазалар саны өзгермейді. Бұл – конденсация қисығы, себебі онда T_3 температурасында екінші фаза – сұйық ерітінді пайда болады. Ары қарай T_2 температурасына дейін салқындатқанда f нүктесі сұйық ерітіндіден және будан құралған моновариантты екі фазалы аймаққа түседі. Сұйық ерітіндінің құрамы $T_A - T_B$ жоғары қисығының бойымен өзгереді, сондықтан Коноваловтың бірінші заңына сәйкес будың құрамы B бөлшегімен байиды және конденсат құрамы бойынша құрамдар өсінде y_2 нүктесіне жауап береді. Осылайша, айдау нәтижесінде құрамы y_1 болған ерітіндіден құрамы y_2 анағұрлым B бөлшегіне бай ерітінді алынды. Егер ерітіндіні, T_2 температурасында булардың конденсациялануы барысында, қайтадан қайнауға дейін қыздырсақ, онда бу онан әрмен B бөлшегіне бай құрамға ие болады. Конденсацияланған буларды айдауды қайталай отырып, және конденсаттың жаңа фракцияларын ала отырып, бөлшектерді толықтай ажыратуға және таза A және B заттарын алуға болады.



4.7 – сурет. Қайнау температурасының максимумы (А) және қайнау температурасының минимумы (Б) бар жүйелер.

4.7А және 4.7Б суреттерінде азеотроптардың түзілуі байқалатын жүйелердің диаграммалары келтірілген. Коноваловтың екінші заңына сәйкес С нүктесінде будың және сұйықтықтың құрамы бірдей. С нүктесінде ерітінді тұрақты $T_{(аз)}$ температурасында қайнайды. Осы себепті А және В бөлшектерін айдау арқылы ажырату мүмкін емес. Тек ғана А таза бөлшегін алуға болады, егер ерітінді азеотроптың құрамына қарағанда В бөлшегіне кедей құрамға ие болса, немесе таза В бөлшегін алуға болады, егер ерітінді азеотроптың құрамына қарағанда құрамында В бөлшегі көп болса. Айдау арқылы бөлшектерге ажырату мүмкін емес кубты ерітіндіде азеотроп жинақталады. Айдау жүргізіліп жатқан кейбір жүйелерде қысымның өзгерісі барысында азеотроптың құрамы оның жоғалуына дейін өзгеруі мүмкін, сонда белгілі бір қысымда ерітіндіні айдау жолымен ажырату мүмкіндігі туады.

4.3.2 Ректификация

Айдау барысында конденсат фракцияларын іріктеуде және оларды екіншілік және n-ретті айдағанда, ерітінді компоненттерін ажыратуға болады.

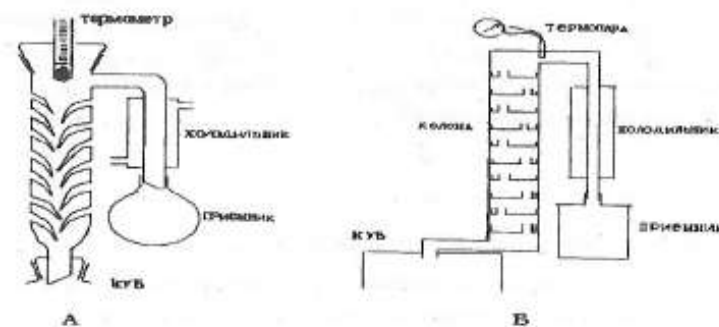
Сонымен, ажырату коэффициенті $\alpha_2 = \frac{x_1 y_2}{x_2 y_1}$ теңдеуі арқылы есептелуі мүмкін.

Егер ерітіндіде Рауль заңынан ауытқу үлкен болмаса, онда $\alpha_2 \approx \frac{p_2^0}{p_1^0}$. Бірақ

мұндай фракциялық айдау көп қиындық келтіреді әрі тиімділігі төмен. Сондықтан іс жүзінде ажырату үрдісін шапшаңдататын әрі қажетті қуаттылығы бар аспаптар мен қондырғылар қолданады. Лабораториялық тәжірибеде айдалатын қоспалардың көлемі үлкен емес, ал компоненттердің қайнау температураларының айырмашылығы айтарлықтай, себебі органикалық заттардың синтезі барысында еріткіш ретінде, әдетте, спирт, бензол, эфир, ацетон және т.с.с. сияқты тым немесе аз төменгі температурада қайнайтын сұйықтықтар болып табылады, ал көбінесе айтарлықтай аса жоғары температурада қайнайтын реакция өнімдері алынады. Сондықтан мұндай бөлшектерді айтарлықтай толық ажырату, 4.8А суретте көрсетілгендей, дефлегматор деп аталатын, қарапайым аспаптар жүзеге асырылуы мүмкін. Бұл түтіктің барлық ұзындығының бойымен орналасқан дағы бар шыны түтік. Түтік термопарамен қамтылған және айдау қолбасына тығыз орналасады. Бұру арқылы булар тоңазытқышқа, және одан ары қарай қабылдағышқа келіп түседі. Сұйықтықты қайнау температурасына дейін айдау қолбасын қыздырғанда булар астымен дефлегматорға келіп түседі де, олардың аяғында сұйықтық тамшылары түзіліп, дақтарда конденсацияланады. Бұл сұйықтықтың тамшылары келіп түсетін булармен жанасады да, онымен тепе-теңдікте болады. Бұл кезде әрбір тамшы аз ұшқыш бөлшекпен байиды және Коновалов заңына сәйкес аса ұшқыш бөлшекпен жүдейді. Сондықтан дефлегматор ұзындығы бойымен температура градиенті пайда болады, демек дефлегматор шығысындағы термометр аса төменгі температурада қайнайтын фракцияны

көрсетеді. Осылайша, дефлегматор дағындағы тамшылар фракциялық қолбықшаның ролін атқарады: оларда жинақталатын аса жоғары температурада қайнайтын бөлшек тамшыларды толтырады, және артық сұйықтық кері қолбаға сорғалайды. Бұдың аса ұшқыш бөлшегімен қаныққан ағын жоғары қарай бағытталады, ал төмен қарай, флегма деп аталатын, сұйықтықтың аса жоғары температурасында қайнайтын бөлшегімен байыған ағын ағады. Конденсаттың қажетті фракциясы белгілі бір басым температура арағылында термометр бойынша іріктеледі. Әрине, техникада реактификациялық колонналар деп аталатын, аса жетілдірілген қондырғылар қолданылады. Ректификация үрдісімен байланысты, басты ажырату үрдісі – бұл мұнайды айдау. Мұнай қайнау температурасында айырмашылығы бар молекулярлық құрамы мен құрылысы әртүрлі көмірсутегілер ерітіндісі болып табылады. 4.8Б суретте әртүрлі ерітінділерді, соның ішінде мұнайды ректификациялау үшін қолданылатын, ректификациялық колонна сызбысының қимасы келтірілген.

Мұнайды қайнағанша кубта қыздырады да, булары өз алдына тәрелкелермен толтырылған цилиндр тәрізді болып келетін ректификациялық колоннаға беріледі. Тәрелкелер бір-біріне көлбеу орналастырылған және олардың әрқайсысы дәл дефлегматорда конденсацияланған сұйық тамшылары сияқты қаныққан бумен жанасады. Төмен қарай флегма ағыны, жоғары қарай қаныққан бу бағытталады. Колонна температурасы төменнен жоғары қарай азаяды, сонымен қатар белгілі бір температура градиенті ұсталады. Колонна шығысында температура хабаршысы орналастырылған, ол бойынша қажетті температура аралығында қайнайтын мұнай фракциялары алынады. Осылайшы, мысалы, 80 – 100°C аралығында петролейн эфирі, 150 – 200°C аралығында – керосин, 200 – 300°C аралығында – майлар алынады, ал айдау кубында электростанция қазандар отынында жандырылатын мазут қалады.

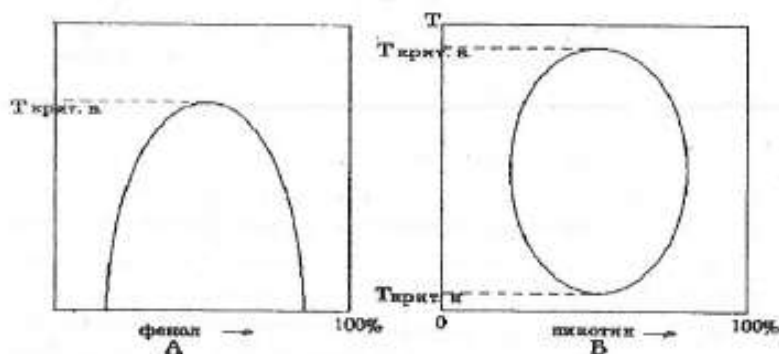


4.8 – сурет. Дифлегматор (А) және ректификациялық колонна (Б).

4.3.3 Сұйықтықтардың қабатталып ажырасуы

Екі сұйықтық бір-бірінде шектеулі ериді делік. 4.9А суретте фенол – су ддиаграммасы көрсетілген.

Онда күмбез күйіндегі температураға тәуелді ерігіштік қисығы келтірілген. Температураны арттырғанда фенолдың суда, сондай – ақ судың фенолда ерігіштігі белгілі бір $T(\text{крит.})$ температурасына дейін өседі. Бұл екі сұйықтықтар ерігіштігінің жоғары критикалық нүктесі. Сұйықтықтың температурасын ары қарай арттыру барысында шектеусіз араласады да, жүйе бір фазалы болады.



4.9 – сурет. Су – фенол (А) жүйе диаграммасы және су – никотин (Б) жүйе диаграммасы.

Берілген T_1 температура барысында ерігіштік рычаг әдісі бойынша анықталуы мүмкін. Себебі, 4.9А суретіндегі T_1 температурасында, М нүктесіне жауап беретін қоспаның жалпы құрамы, құрамында фенолдағы су ерітіндісі m_2 және фенол ерітіндісі суда m_1 қатынасы болады:

$$\frac{BM}{AM} = \frac{m_{1(\text{фенол})}}{m_{2(\text{су})}}, \quad (4.48)$$

Әдетте, температураның төмендеуімен сұйықтықтардың бір-бірінде ерігіштігі $T(\text{и.крит})$ температурасына дейін төмендейді. Бұл температура ерігіштіктің төменгі критикалық нүктесіне жауап береді, егер де жүйеде әлі қату жүрмесе. Бұл температурадан төмен сұйықтықтар қайта барлық қатынастарда араласады. 4.9Б суретте ерігіштіктің жоғары критикалық нүктесі де және төменгі критикалық нүктесі де байқалатын жүйенің мысалы келтірілген.

Анықтама 4.12 (Критикалық нүкте): Температураны жоғары екі сұйықтықтың шектеусіз еруін (араласуын) ерігіштіктің жоғары критикалық нүктесі деп аталады, ал температураны төмен екі сұйықтықтың шектеусіз бір-бірінде еруін (араласуын) ерігіштіктің төменгі критикалық нүктесі деп аталады.

Ерітінділерде қабатталуын алдын алу үшін, кейде қабатталуын алдын алатын үшінші компонентті қосады, себебі алынған үш компонентті жүйеде фазалық тепе-теңдік бастапқы мұндай екі бөлшекті жүйеден айырмашылығы болады. Бұған бензинге басқа да себептерге байланысты түсуі мүмкін бензин мен судың қабатталуын алдын алатын бензинге қоспаның әсеріне негізделген.

4.3.4 Нернстің үйлестіру заңы

Егер жүйеде қабатталып ажырасу жүріп жатса және де онда үшінші компонент болса (мысалы, су – көмірдің тетрахлорид жүйесінде иод болсын делік), онда тепе-теңдік жүйеде қандай қатынаста бұл үшінші компонент екі сұйық фазаның арасында үйлестіріледі деген сауал туындайды. Жүйедегі қабатталатын фазаларды α -фаза және β -фаза деп белгілейік. Әрбір бұл фазада үшінші бөлшектің химиялық потенциалы $\mu_3^\alpha = \mu_3^{0(\alpha)} + RT \ln \gamma_3^\alpha x_3^\alpha$, $\mu_3^\beta = \mu_3^{0(\beta)} + RT \ln \gamma_3^\beta x_3^\beta$ тең болады. Жүйенің тепе-теңдігі барысында $\mu_3^\alpha = \mu_3^\beta$, $\mu_3^{0(\alpha)} = \mu_3^{0(\beta)}$, себебі олар таза үшінші компоненттің химиялық потенциалы болып табылады. Бұдан, $RT \ln \gamma_3^\alpha x_3^\alpha = RT \ln \gamma_3^\beta x_3^\beta$ және

$$\gamma_3^\alpha x_3^\alpha = \gamma_3^\beta x_3^\beta \quad (4.49)$$

немесе

$$\frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = \frac{\gamma_3^\beta}{\gamma_3^\alpha} \quad (4.50)$$

Белсенділік коэффициенті бірден айырмашылығы аз, ал олардың қатынасы бірге жуық болғандықтан, онда

$$\frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = K \approx const \quad (4.51)$$

(4.51) теңдеуіндегі K константасын үйлестіру коэффициенті деп, ал (4.27) теңдеуін – Нернстің үйлестіру заңы деп атайды.

Анықтама 4.13 (Үйлестіру заңы): *Екі шектеулі еритін сұйықтықтардан құралған жүйедегі үшінші компонент үйлестіру коэффициентімен анықталатын қатынасында үйлестіріледі.*

Егер де екі фазалар идеалды ерітінділерге жуық болса, онда белсенділік коэффициенттері де, сондай-ақ үйлестіру коэффициенттері де бірге тең болар еді. Бірақ онда жүйеде қабатталу жүрмес еді.

Үшінші бөлшек сулы ерітіндіде диссоциацияланған жағдайда, онда диссоциация константасын K_D ескеру қажет, диссоциацияланған үшінші бөлшек аз болғандықтан. Онда үйлестіру константасы мынаған тең болады:

$$K = \frac{x_3^{(2)}}{x_3^{(1)} K_D} \quad (4.52)$$

Егер де үшінші бөлшек сулы ерітіндіде ассоциацияланған болса, мысалы, $AB \Leftrightarrow \frac{1}{2} A_2B_2$ реакциясы бойынша, онда ассоциация константасын ескеру қажет:

$$K = \frac{(x_3^{(2)})^{\frac{1}{2}}}{x_3^{(1)} K_{(acc)}^{\frac{1}{2}}}$$

Бұл теңдеулерден заттардың диссоциация немесе ассоциация константаларын анықтауға болады.

4.3.5 Экстракция

Нернстің үйлестіру заңы, экстракция – заттарды ажыратудың басты технологиялық үрдісінің негізінде жатыр.

Анықтама 4.14 *Экстракция деп біріншісімен қабатталуын, басқа еріткіштің (экстрагенттің) көмегімен еріген затты алуды айтады.*

Экстракцияның көмегімен әртүрлі дәрі-дәрмектерді, түсті және сирек металдарды, мысалы, цирконий, уран және т.б. бөліп алады. Әсіресе экстракция сулы ерітіндіден заттарды бөліп алғанда, ал экстрагенттер ретінде сумен араласпайтын органикалық еріткіштер қолданылады. Органикалық экстрагенттер қымбат болғандықтан, онда экстрагенттерді үнемдеу мақсатында экстракцияны экстрагенттің азғантай көлемінде жүргізген орынды, бірақ оны көп рет қайталай отырып. Іс жүзінде экстрагент сулы және органикалық фазалардың беттік жанасуын ұлғайту үшін саптамамен толтырылған екі колоннада айналып жүреді. Бір колонна экстракцияға, екіншісі – органикалық фазадан экстракцияланатын затты реэкстракциялауға арналған. рН өлшеу жолымен сулы фазада экстракцияланатын заттың ерігіштігін арттыра отырып немесе экстракцияланатын заттармен тұрақсыз қосылыстар түзетін қандай да бір заттарды қосумен реэкстракция үшін қайта сулы ерітінділер қолданылады. Егер үшінші компоненттің бастапқы массасы m_0 болса, онда сулы фазадағы органикалық фазамен тұңғыш экстракциясынан кейін үшінші компоненттің массасы m_1 қалады, ал V_1 және V_2 сәйкесінше, экстрагенттің және сулы ерітіндінің көлемдері, онда тепе-теңдік барысында:

$$K = \frac{x_3^2}{x_3^1} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad (4.53)$$

Бұдан

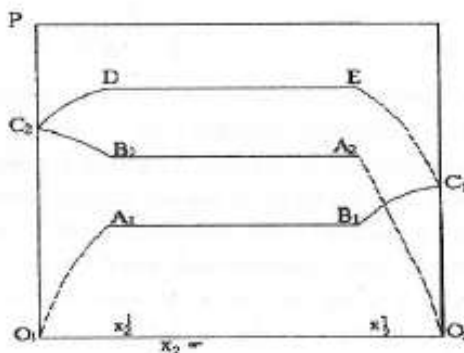
$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_2 + KV_2} \quad (4.54)$$

Егер экстракция n рет қайталанып отырса, онда сулы ерітіндіден органикалық фазаға $m_1 = m_0 \left(\frac{V_1}{V_2 + KV_2} \right)^n$ экстракцияланатын заттар өтеді. Қажетті

алу коэффициентімен беріле отырып, дәйекті экстракция саның есептеуге болады. Бір ретті экстракция барысында экстрагент көлемінің соммалық қолдануының тиімділігі төмен екендігін көрсету жеңіл, себебі бұл жағдайда сулы фазадан органикалық фазаға $m_1 = m_0 \left(\frac{V_1}{V_2 + KnV_2} \right)$ экстракцияланатын заттар өтеді. Техникада көп ретті экстракцияны қарама-қарсы ағынмен алмастырады: төменнен органикалық фазаны, жоғарыдан сулы ерітіндіні бағыттайды. Бұл жағдайда ерітінді әр жолы үшінші компоненті бойынша қанықпаған экстрагентпен жанасуға түседі.

4.3.6 Су буымен айдау

Органикалық синтезде қайнау температуралары соншалықты жоғары көптеген қосылыстарды алады, оларды реакциялық қоспадан бөліп алу және тазалау мақсатында айдау мүмкін емес, себебі қосылыстар қайнау температурасына дейін жеткенше ыдырайды. Үлгілі мысал – нитробензолды тотықсыздандырумен (Зинилин реакциясы) алынатын анилинді тазалау және бөліп алу. Стандартты қысымда анилиннің қайнау температурасы $189,9^\circ\text{C}$. Бұл температурада анилин ыдырай бастайды. Анилинді вакуумда тазалауға болады, бірақ қалай оны реакциялық қоспадан ажыратуға болады? Ол үшін су буымен айдауды қолданады. Шектеулі еритін бөлшектері бар ерітінді бетіндегі бу қысымы түсірілген 4.10 – суретте диаграмма көрсетілген.



4.10 – сурет. Шектеулі еритін екі сұйықтығы бар жүйедегі бу қысымы.

Су буының қысымына $x_2^{(1)}$ құрамы бар анилиннің судағы ерітінді және $x_2^{(2)}$ құрамы бар судың анилиндегі ерітінді нүктелері жауап береді. Су буының парциалды қысымы B_2A_2 мәніне дейін түседі, ал анилиннің парциалды бу қысымы B_1A_1 мәніне дейін төмендейді. Осылайша, егер қоспаға су буы берілсе, онда $98,6^\circ\text{C}$ барысында су буының және анилиннің қоспасы айдалады да, конденсациядан кейін екі қабатқа ажыратылады, және де анилин қабатын бөліп әрі кептіруге болады, ал құрамында анилин бар су қабатын бумен қайта айдауға болады. Бумен айдалатын бөлшектің мөлшерін келесі тендеу арқылы есептеуге болады:

$$m_2 = \frac{p_2 M_2}{p_1 M_1} m_1 \quad (4.55)$$

мұндағы m_1 және p_1 – су фазасымен айналатын будың массасы және парциалды қысымы.

4.4.1 Анықтамалар

Рауль заңы: Барлық концентрацияда ($0 < x_i < 1$) идеалды ерітіндідегі i -ші бөлшектің парциалды бу қысымы p_i сұйық фазадағы x_i оның молярлы үлесіне пропорционалды, сондай-ақ пропорционалдылық коэффициенті жеке бөлшектер бетіндегі қаныққан бу қысымына p_i^0 тең.

Идеалды ерітінді: Бетіндегі бу қысымы барлық компоненттер концентрациялары үшін Рауль заңына сәйкес келетін ерітінді идеалды ерітінді деп аталады.

Химиялық потенциал: Химиялық потенциал бұл Гиббстің парциалды молярлы бос энергиясы.

Генри заңы: Шексіз сұйытылған ерітінділерде еріген компоненттің қаныққан будың парциалды қысымы оның концентрациясына пропорционалды.

Ерігіштік: Қаныққан ерітіндінің түзілуімен сұйықтықта еріген компонент концентрациясын ерігіштік деп атайды.

Қаныққан ерітінді: Берілген компоненттің қаныққан ерітіндісі деп – ерітіндіден және берілген компоненттің ары қарай берілген температурада ерімейтін тепе-теңдіктегі гетерогенді жүйені айтады.

Эбулиоскопия, криоскопия: Берілген бөлшектің еруі барысында қайнау температурасының жоғарлауын зерттеу эбулиоскопия деп аталады, ал берілген бөлшектің еруі барысында еріткіштің қату температурасының төмендеуін криоскопия деп атайды.

Мембрана: Ерітінді компоненттерінің бірі үшін таңдамалы өткізгіш және де басқалары үшін өткізгіш емес ерітіндідегі қалқа жартылай өткізгішті мембраналар деп аталады.

Осмос: Жартылай өткізгішті мембрана арқылы ажыратылған ерітіндіден заттардың жүйеге өту үрдісін осмос деп аталады.

Коноваловтың I заңы: Ерітінді бетіндегі қаныққан бу сол компонентпен байиды, қайсысының концентрациясының артуы жүйедегі будың жалпы қысымын арттырады.

Коноваловтың II заңы: Егер ерітінді бетіндегі қаныққан бу қысымы $P = f(x_2)$ кей x_2 барысында экстремалды нүктеге ие болса, онда осы нүктеде сұйық ерітіндінің және тепе-тең будың құрамы бірдей.

Критикалық нүкте: Температуранан жоғары екі сұйықтықтың шектеусіз еруін (араласуын) ерігіштіктің жоғары критикалық нүктесі деп аталады, ал температуранан төмен екі сұйықтықтың шектеусіз бір-бірінде еруін (араласуын) ерігіштіктің төменгі критикалық нүктесі деп аталады.

Үйлестіру заңы: Екі шектеулі еритін сұйықтықтардан құралған жүйедегі үшінші компонент үлестіру коэффициентімен анықталатын қатынасында үйлестіріледі.

Экстракция: Экстракция деп біріншісімен қабатталуын, басқа еріткіштің (экстрагенттің) көмегімен еріген затты алуды айтады.

5 ТАРАУ АДСОРБЦИЯ

5.1 Гиббстің адсорбция заңы

Жүйенің екі фазаларының беттік бөлу шекарасында өздігінен үшінші компоненттің концентрациясының өзгерісі жүреді. Бұл үрдіс адсорбциялық үрдіс деп аталады. Адсорбциялық үрдістер бос энергияның төмендеуімен жүреді. Гиббс адсорбция түсінігіне келесі анықтаманы берді:

Анықтама 5.1 (Адсорбция): *Екі фазаларды бөлу шекарасында қандай да бір компоненттің адсорбциясы деп егер де оларды бөліп тұратын, оның жүйедегі мөлшері фазаларда концентрациясы бірге болатын кейбір геометриялық беттерге дейін тұрақты болғанда және де жүйеде іс жүзінде бұл компонент мөлшерінің арасындағы айырмашылықты айтады.*

Г әрпімен (бас әріп гамма) белгіленетін бұл айырмашылық оң да, сондай-ақ теріс те бола алады. Адсорбцияның өлшем бірлігі моль/м³. Гиббс адсорбция теңдеуін беттік керілу σ^1 функциясы және фазалардың біреуінде компоненттің концентрациясы ретінде енгізген. s ауданымен беттік бөлу шекарасы ажыратылған, екі 1 және 2 компоненттерден және екі α және β фазаларынан құралған жүйені қарастырайық. Әрбір фазалардан әрбір компоненттің моль санын n_1^α , n_1^β , n_2^α , n_2^β арқылы белгілейік. Жүйеде бастапқы моль саны, сәйкесінше, n_1^0 және n_2^0 тең болсын. Анықтама бойынша:

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^0 - n_1^\alpha - n_1^\beta}{s},$$

$$\Gamma_2 = \frac{n_2^0 - n_2^\alpha - n_2^\beta}{s}.$$

α және β фазалары үшін Гиббстің бос энергиясы келесі теңдеулермен өрнектеледі:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + v^\alpha dp + \mu_1 dn_1^\alpha + \mu_2 dn_2^\alpha,$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + v^\beta dp + \mu_1 dn_1^\beta + \mu_2 dn_2^\beta,$$

$$dG^0 = -S^0 dT + v^0 dp + \sigma ds + \mu_1 dn_1^0 + \mu_2 dn_2^0.$$

Бұл Гиббстің бос энергия теңдеулерінен, Гиббс-Дюгем теңдеулері келесідей болады:

$$n_1^\alpha d\mu_1 + n_2^\alpha d\mu_2 = 0, \tag{1}$$

$$n_1^\beta d\mu_1 + n_2^\beta d\mu_2 = 0, \tag{2}$$

$$s d\sigma + n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0, \tag{3}$$

Бастапқы екі теңдеуді қосып, алынған сомманы үшінші теңдеуден шегерейік. Мына өрнекті аламыз:

$$-d\sigma = \frac{n_1^0 - n_1^\alpha - n_1^\beta}{s} d\mu_1 + \frac{n_2^0 - n_2^\alpha - n_2^\beta}{s} d\mu_2 = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2.$$

Егер жүйе қатты дене және оның бетіндегі газ болса, онда қатты дененің көлемінде газ ерімейді, сондықтан да, қатты дененің (фаза 1) химиялық потенциалы көлем бірлігінде тұрақты болып қала береді. Демек, $d\mu_1 = 0$ және

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (5.1)$$

(5.1) теңдеуін Гиббстің адсорбция теңдеуі деп атады. Ол табиғаты әртүрлі жүйелер үшін жалпы болып табылатындығын көрсетуге болады. Нақты ерітінділердің химиялық потенциалы $\mu = \mu_0 + RT \ln a$ теңдеуімен анықталады, онда $d\mu = RT d \ln a$. Бұл мәнді Гиббстің адсорбция теңдеуіне қойсақ, келесі өрнекті аламыз:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} \quad (5.2)$$

Сол жолмен нақты газдар үшін адсорбция теңдеуін мына күйде аламыз:

$$\Gamma = -\frac{f}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{df} \quad (5.3)$$

Сұйылтылған ерітінділер үшін $a \approx c$ (c – ерітінді концентрациясы), және бұл жағдайда:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (5.4)$$

Нәтижесінде, сиретілген газ үшін, идеалдыға жуық:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp} \quad (5.5)$$

Әртүрлі заттар ерітіндіде әртүрлі адсорбциялық қасиет көрсетеді. Егер беттік керілу σ еріген заттың концентрациясының артуымен кемісе, яғни, $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, онда заттар беттік белсенді деп аталады, егер де беттік керілу концентрациямен бірге артса, онда мұндай заттар беттік инбелсенді деп аталады.

5.1.1 Физикалық және химиялық адсорбция

Адсорбция шамасы сорбент пен сорбцияланатын заттың арасындағы өзара әрекеттесуіне тәуелді. Адсорбцияны физикалық және химиялық болып бөледі. Физикалық адсорбция бағытталмаған молекула аралық күштеріне (Ван-дер-Ваальс күштері) байланысты. Бұл өзара әрекет температураға тәуелсіз және кез-келген жүйеде болады. Физикалық адсорбция күштері аддитивті (екі молекулалар арасындағы өзара әрекеті басқа молекулалардың қатысуына тәуелсіз деп жорамалданады). Адсорбент беті үлкен болған сайын ол аса белсенді. Кеуекті адсорбенттер аса белсенді болғандықтан және аса жоғары адсорбциялық сыйымдылыққа ие. Егер адсорбент құрамында полярлы молекулалар болса, онда оның адсорбцияланатын затпен өзара әрекеті тек ғана Ван-дер-Ваальс күштерімен емес, сондай-ақ адсорбцияланатын заттар молекулаларында индукцияланған дипольдердің түзілуі нәтижесінде индуктивті күштермен де байланысты. Бұл күштердің бағыты бар және аддитивті емес. Егер адсорбенттің беттік топтары да, адсорбцияланатын заттың молекулалары да полярлы болса, онда молекулалар дипольдерінің арасында және Ван-дер-Ваальс күштерімен индукциялық өзара әрекеттесуімен қатар дипольдердің бағытталған өзара әрекеттесу күштері пайда болады. Көбінесе өзара әрекеттесу энергиясы аталған барлық өзара әрекеттесулердің соммасымен өрнектеледі. Физикалық адсорбцияның жылулары, әдетте, 20 кДж/моль аспайды. Химиялық адсорбция адсорбцияланатын заттар молекулаларының адсорбент бетімен химиялық реакцияға түскенде байқалады. Химиялық адсорбцияның жылулары физикалық адсорбция жылуларынан 5 – 10 есе артық және 100 – 200 кДж/моль құрайды. Дегенмен, химиялық адсорбция жылдамдығы анағұрлым физикалық адсорбция жылдамдығынан төмен. Сондықтан да, газқорғанда (противогаздарда) физикалық адсорбция басым қолданылады. Көпшілік қолданылатын адсорбенттер физикалық, сондай-ақ химиялық адсорбцияға ие, себебі физикалық адсорбция нәтижесінде адсорбент бетінде адсорбцияланатын зат концентрациясы артады да, химиялық адсорбцияның үдеуіне әкеледі. Адсорбцияның әртүрлі күштерінің көпшілігі, әлде де барлық адсорбция үрдістерін жалпы математикалық өрнегі арқылы жасауға мүмкіндік беретін біркелкі теорияны жасау мүмкін емес.

Бөлу мақсатында адсорбция үрдістері газ тәрізді қоспаларды және сұйық ерітінді бөлшектерін бөлу үшін техникада кеңінен қолданылады. Радиохимияда ерітінділерден адсорбция радиоактивті изотоптарды концентрлеу және бөлу үшін қолданылады. Жақсы белгілі мысал, улы заттар (отравляющие вещества)-ОВ сіңіргіш көмірде ОВ адсорбцияланатын – газқорған. Адсорбциялық әдістер, металлургия саласына қажетті ауаны оттегімен байытуда, кеңінен қолданыла бастауда.

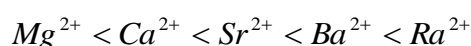
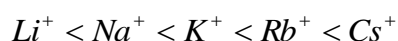
Адсорбция үрдісінің анағұрлым басты маңызы ерітінді бөлшектерін бөлу үшін зор. Ерітінділерден адсорбцияны қарастыруда молекулярлық адсорбция және иондардың адсорбциясы бөліп ажыратылады. Молекулярлық адсорбцияда жүйеде үш заттар: адсорбент және екі бөлшек болады. Ерітінді бөлшектерінің адсорбциялануы барлық үш бөлшектердің бір-бірімен өзара әрекеттесуімен анықталады. Ребиндер ережесі:

Ереже 1 (Ребиндер): *Адсорбент және еріткіш полярлықтары арасында полярлылығы аралықта орналасқан компонент ерітіндіден көбінесе адсорбцияланады.*

Полярлы адсорбент, мысалы, силикагель полярлы емес еріткіштен полярлығы аз заттарды жақсы адсорбциялайды, ал полярлы заттар полярлы емес адсорбентпен, мысалы, су сияқты полярлы еріткіштен сіңіргіш көмір өте жақсы адсорбцияланады. Адсорбент пен еріткіш арасында айырмашылық анағұрлым көп болса, онда соғұрлым еріткіш адсорбентте адсорбциялық орындар үшін әлсіз бәсекелеседі. Еріткіш пен еріген зат полярлықтарында айырмашылық анағұрлым көп болған сайын, соғұрлым еріген заттың адсорбциясы өте жақсы жүреді. Еріген зат пен еріткіш полярлықтарының айырмашылығы артқан сайын ерігіштік төмендейтін болғандықтан, онда ерігіштік төмендегенде еріген заттың адсорбциясы жақсарады. Сондықтан, мысалы, судан полярлы органикалық заттар сіңіргіш көмірмен өте жақсы адсорбцияланады, ал спирттен силикагельмен. Суды мұқият тазалау үшін оны сіңіргіш көмірмен және силикагельмен жүйелі өндеуді қолдану қажет.

5.1.2 Иониттер

Еріген зат иондарға диссоциацияланатын ерітінділерде ионды адсорбция жүреді. Сонымен адсорбция физикалық күштердің әсерімен де, сондай-ақ адсорбентпен аниондардың немесе катиондардың өзара кулондық әсеріне байланысты да жүреді. Кулондық өзара әсер күштері байқалу үшін ерітіндіде диссоциацияланатын адсорбент бетінде функционалды топтардың болуы қажетті. Мысалы, көмір ион алмасу қасиетіне ие емес, бірақ сульфирлеу нәтижесінде протондарды беріп, өздері теріс зарядқа ие болып, ерітіндіде диссоциацияланатын оның бетінде сульфотоптар пайда болады. Иондардың адсорбциялануының негізгі заңдылықтары олардың қасиеттерімен: зарядына, өлшеміне, сольватталуына байланысты. Анағұрлым жоғары зарядталған және үлкен радиусты иондар заряды мен радиусы кішкентей иондарды ығыстырады. Сулы ерітінділерде иондардың адсорбциялану мүмкіндігіне байланысты лиотропты немес Гофмейстер деп аталатын қатарларды түзеді.



Жүйеге адсорбцияланған иондармен аттас зарядталған басқа иондарды қосқанда, адсорбент бастапқы адсорбцияланған иондардың эквивалентті бөлігін қосылғанға айластыратын жүйеде тепе-теңдік орнайды. Бұл үрдіс ионды алмасу деп атайды.

Анықтама 5.2 (Иониттер): *Ерітіндідегі өздерінің иондарын еріген иондармен алмастыра алатын адсорбенттер ионалмастырғыштар немесе иониттер деп аталады.*

Анықтама 5.3 (Катиониттер немесе аниониттер): *Алмастырушы катиондар иониттер катиониттер деп, ал алмастырушы аниондар – аниониттер деп аталады.*

Ерімейтін қышқылдарға айналатын катиониттер катиондарын сутегі иондарына алмастыра алады, және де, ереже бойынша, күшті қышқылдарға. Көбінесе, олардың құрамына сульфотоптар – SO_3H , карбоксильді – $COOH$ немесе фенильді – C_6H_4OH кіреді. Аниониттер аниондармен гидроксилдерге алмастыра алады да, негіз сипаттамасына ие, мысалы, аммоний² негіздерді орынбасу, құрамында ион алмасу топтары бар ерімейтін күшті сілтілерге айналады. Сонымен алмастырылатын иондардың мөлшері қатаң эквивалентті екендігін әрдайым есте сақтау қажет.

Иониттің басты сипаттамасы – оның толықтай алмасу сыйымдылығы (иондардың максималды алмасу мөлшері иониттің мг-экв/г). Иониттердің сыйымдылығы олардың құрылымына, ерітінді температурасына, ерітінді концентрациясына және оның рН тәуелді. Белгілі иониттердің ішінде анағұрлым жоғары сыйымдылық иониттің 10 мг-экв/г шамасында.

Адсорбция және ионды алмасу табиғатта маңызды рөл атқарады. Сазды және минералды цеолиттер судың адсорбенттері және ион алмастырғыштары болып табылады, дегенмен олардың иондық сыйымдылығы көп болмағанымен, бірақ бұл минералдардың үлкен массасы ионды диссоциацияға мүмкіншілігі бар көп мөлшердегі минералды заттардың алмасуына әкеледі. Бұл үрдістердің арқасында табиғи сулардың белгілі бір химиялық құрамын ұстап тұрады. Саздар өздерінің қабатты құрылымына байланысты орасан мөлшерде суды адсорбциялайды, олардың молекулалары саздың алюмосиликатты қабаттар арасына енеді (интеркалирленеді). Бұл, өсімдіктердің кеуіп кетуден сақтайтын, топырақтардың суды жоғалту үрдістерін тегістеуге әкеледі. Екінші жағынан, керамика және форфор өндірісі үшін маңызы зор, судың және катиондардың әсерінен саздар иілгішті болады. Сондай-ақ, өсімдік және жан-жануарлар қалдықтарының ыдырауының аралық өнімі ретінде топырақта пайда болатын, гумин қышқылдары табиғи иониттер болып табылады. Гумин қышқылдарын топырақта жүретін ион алмасу үрдістері анықтайды. Сондықтан да, топырақтың құнарлығы олардың құрамында гумустың болуына тәуелді. Топырақта гумустың мөлшерін тұрақтандыру және арттыру басты агрохимиялық міндет болып табылады.

Әртүрлі тыңайтқыштар топырақпен әртүрлі адсорбцияланады. Мысалы, калий иондары сазды топырақтарда ұзақ ұстап тұрмайды, сонда хлор саздармен ұсталмай, жеңіл жуылады. Сондықтан хлорлы калий сазды топырақтарға қыста енгізіледі, себебі көктемге жақын топырақ өсімдікке зиянды хлор иондарынан арылады. Құмды топырақтарда бұл жүзеге асырылмайды, себебі калий топырақпен адсорбцияланбай, жеңіл жуылады. Сондықтан да, құрамында хлоры жоқ құмды топырақтарға калий тыңайтқыштары қолданылады, және

олар күзде енгізіледі. Тұрмыста, техникада және химиялық технологияда адсорбент ретінде сіңіргіш көмір, силикагель және органикалық ион алмасу шайырлары қолданылады. Аса жоғары таза жартылай өткізгіштерді алу үшін немесе тұрмыстық мақсатта суды тазалау оны әртүрлі адсорбенттер арқылы өткізу: органикалық қоспаларды жою үшін жүйелі сіңіргіш көмір және силикагель арқылы, одан ары қарай иондарды жою үшін жүйелі катионит және анионит арқылы жүзеге асыралады. Тұрмыстық мақсатта суды жұмсарту үшін судан кальций, магний, темір катиондарын және ерекшеліксіз улы барлық ауыр металдардың катиондарын жою маңызды. Бұл натрий иондарымен оқталған (ас тұзы ерітіндісін катионит арқылы алдын ала өткізу жолымен) суды катионит арқылы өткізгенде қол жеткізеді. Көптеген технологиялық үрдістер адсорбенттерді және иониттерді қолданумен бөлу үрдістерін енгізеді. Мысалы, шекер, дәрі-дәрмек және басқа да көптеген өндірістер. Нәтижесінде, сирек және радиоактивті элементтер технологиясы бөлу, концентрлеу және адсорбенттер мен иониттерді қолданумен тазалау үрдістерін міндетті түрде енгізеді.

5.1.3 Хроматография

Анықтама 5.4 (Хроматография): *Жылжымалы фаза компоненттерін бөлу оның жылжымайтын басқа фаза бойымен қозғалысы барысында екі фазалардың арасында олардың әртүрлі орналастыруын хроматография деп атайды.*

Заттарды хроматографиялық бөлу әдісі орыс ғалымы М. С. Цвет ашқан болатын. Егер алюминий оксидімен толтырылған бағанға құрамында әртүрлі табиғи пигменттері бар ерітіндіні құйса, онда ерітінді бағананың белгілі бір аймақтарында өткен сайын бөлек пигменттер адсорбцияланып, бұл аймақтарды әртүрлі түстерге бояйтының ол алғашқы байқаған болатын. Енді хроматография аналитикалық химияда күрделі қоспаларды бөлу және бөлшектерді анықтау үшін, биохимияда – әртүрлі ақуызды денелерді, нуклеинді қышқылдарды және биологиялық белсенді заттарды (витаминдер, гормондар және т.б.) бөліп алу үшін, химиялық технологияда – ерітінділерден сирек элементтерді бөліп алу және элементтерді (мысалы, сирек-жер металдар) бөлу үшін қолданады. Бұл кезде тек ғана алынатын аймақтардың түстері емес, сондай-ақ бөлінген заттарды әртүрлі физико-химиялық ұқсастыру және талдау әдістері қолданылады. Сондықтан хроматография термині көнерген, себебі хроматографиялық анықталады түссіз заттар да бөлінуі мүмкін. Қатысатын фазалардың агрегатты күйіне байланысты әртүрлі текті хроматографияларды ажыратады. Газ хроматографиясында жылжымалы фаза – газ, жылжымайтын – қатты дене. Бұл молекулярлы-адсорбциялық хроматография түрі. Газ-сұйықтық хроматографиясында жылжымалы фаза – газ, жылжымайтын – жоғары температурада қайнайтын сұйықтық. Сұйықтықта әртүрлі газдардың ерігіштігіне байланысты бөлу жүреді (үйлестіруші хроматография). Сұйықтық хроматографиясында екі фаза да сұйықтық болып табылады. Сондай-ақ механизмі де үйлестіруші. Жылжымайтын фаза ерекше әдіспен дайындалған гидрофильді немесе гидрофобты қағаз болып табылатын, қағаз хроматографиясы кең қолданысқа ие. Бөлінетін заттардың ерітіндісі тамшы

ретінде қағазға түсіріледі. Тамшының қозғалысы барысында оның құрамындағы заттар адсорбция және капиллярлы күштерге байланысты аймақтарға бөлінеді. Жұқа қабатты хроматография ұсақ кеуекті емес тімседе бекітілген дисперсті ұнтақтарда бөлшектерді бөлуде қолданылады. Ғылыми зерттеулерде күрделі қоспаларды бөлу, ұқсастыру және заттарды тазалау үшін, сондай-ақ заттардың химиялық өзара әсерін бақылаудың тез әрі ыңғайды әдісі ретінде және олардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеуде (комплектстүзу жылуын, белсенділік коэффициентін және т.с.с. аңқтау) хроматография қолданылады.

5.2.1 Анықтамалар

Адсорбция: Екі фазаларды бөлу шекарасында қандай да бір компоненттің адсорбциясы деп егер де оларды бөліп тұратын, оның жүйедегі мөлшері фазаларда концентрациясы бірге болатын кейбір геометриялық беттерге дейін тұрақты болғанда және де жүйеде іс жүзінде бұл компонент мөлшерінің арасындағы айырмашылықты айтады.

Ребиндер ережесі: Адсорбент және еріткіш полярлықтары арасында полярлығы аралықта орналасқан сол компонент ерітіндіден көбінесе адсорбцияланады.

Иониттер: Ерітіндідегі өздерінің иондарын еріген иондармен алмастыра алатын адсорбенттер ионалмастырғыштар немесе иониттер деп аталады.

Катиониттер немесе аниониттер: Алмастырушы катиондар иониттер катиониттер деп, ал алмастырушы аниондар – аниониттер деп аталады

Хроматография: Жылжымалы фаза бөлшектерін бөлу оның жылжымайтын басқа фаза бойымен қозғалысы барысында екі фазалардың арасында олардың әртүрлі орналастыруын хроматография деп атайды (232 – бет).

5.2.2 Өзін-өзін тексіруге арналған сұрақтар

- Сулы ерітіндіден индиго сырының ерітіндісі неге жақсы адсорбцияланады – сіңіргіш көмірде немесе силикагельде?
- Неліктен газқорғанда силикагель емес, көмір қолданылады?
- Неліктен бақшада құм топырақтарына сазды құм мен шымтезек емес, сазды топырақты қосу пайдалы?
- Неліктен орман және қара топырақ жерлері соншалықты құнарлы?
- Қалайша жасанды бүйрек қанды тазартады?
- Фенолмен ластанған суды қалай тазалайды?
- Ауыр металдармен ластанған суды қалай талайды?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Ипполитов Е.Г. Химическая термодинамика. Курс лекций для студентов химических факультетов. Москва, 2000.-242 с.
- 2 Стромберг А. Г., Сенченко Д. П.. Физическая химия. – М.: Высш. Школа, 1999. – 557 с.
- 3 Добычин Д. П., Каданер Л. И., Серпинский В. В., Буркат Т. М., Ганелина Е. Ш., Лобов Б. И.. Физическая и коллоидная химия. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.
4. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. -изд. 4-е. – М-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 560 с.
5. Физическая химия. –/К. С. Краснов, Р. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. Школа, 1995. – Т.1. – 512 с., – Т2. – 319 с.
6. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Недра.– 1978,– с. 564
- 7 Соколов И.Д., Галургия. Теория и практика. Л.: Химия. – с. 368
- 8 Ксензенко В.Н., Кононова Г.Н. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья. М.: Химия.– 1982, – с. 328
- 9 Позин М.Е. «Технология минеральных солей» Т.1 Л., Химия, с 792

Пішімі 60x84 1/12
Көлемі 91 бет 7,6 шартты баспа табағы
Таралымы 20 дана.
Ш.Есенов атындағы КМТЖИУ
Редакциялық - баспа бөлімінде басылды.
Ақтау қаласы, 32 ш/а.