

Б. Мурзубраимов

Ж. Сагындыков

**ФИЗИКАЛЫК ЖАНА
КОЛЛОИДДИК ХИМИЯ**

Ош—2000

ББК 24.5

М-91

*Жоопту редактор Кыргыз Республикасынын
мамлекеттик сыйлыгынын лауреаты химия илимдеринин
доктору, профессор Сатывалдиев А.*

Б. Мурзубраимов

Ж. Сагындыков

Физикалык жана коллоиддик химия: Жогорку окуу жайларынын студенттери үчүн окуу китеби. -Ош: ОшМУ, 2000-ж.-356б

ISBN 9967-03-024-0

Жогорку окуу жайлардын студенттери үчүн даярдалган бул китеп Университеттердин химия, биология, экология медицина жана технология багытындагы адистиктердин программасына ылайык түзүлгөн. Китепте төрт бөлүктөн турган материалдарды авторлор эң негизги, керектүү жактарын алышып, ал материалдарды студенттерге түшүнүктүү бере алышкан. Азыркы талапка ылайык, китептеги ар бир темадагы теориялык негиздерди, закондорду жана алардын түшүндүрмөлөрүн авторолор окуучуларга жөнөкөйлөштүрүп түшүндүрүүгө аракет кылышкан.

М 1708000000 - 2000

ББК 24.5

ISBN 9967-03-024-0

© «ОшМУ» басма борбору

© Б. Мурзубраимов., Ж. Сагындыков.

Заттардын жана алардын бири-бирине айланыштарынын закон ченемдүүлүктөрүн химия окутса, ал эми физика негизинен энергиялардын бир түрүнөн экинчи түрлөрүнө айланыштарын окутат. Бул илимдердин ортосунда турган физикалык химияны, физикалык жана химиялык кубулуштардын ортосундагы байланыштарды окутуучу илим катарында караса болот.

Химиялык реакция жүргөндө ар кандай физикалык процесстер байкалат: мисалы, отун жылуулукту жана жарыкты пайда кылуу менен күйөт; гальваникалык элементте жүргөн химиялык реакция, электрдик энергияны пайда болушуна себеп болсо, ал эми тескерисинче электролиздин негизинде электрдик энергия химиялык энергияга айланат; күндүн нурларынын таасири астында өсүмдүктөрдө жүргөн татаал реакциялардын негизинде, суу менен көмүр кычкыл газынан углеводдор пайда болот; суунун кычкылдуулугуна жараша индикаторлордун түстөрү өзгөрөт.

Демек, жылуулуктун, жарыктын, электрдик энергиянын ж.б.у.с. кубулуштардын булагы болгон химиялык реакция менен физикалык кубулуштардын тыгыз байланышта тургандыгы көрүнүп турат.

Физикалык химия, химиялык айланыштардын теориялык бардык маселелерин өз ичине камтып, физикалык чоңдуктардын химиялык процесстерге жана заттардын химиялык составынын физикалык касиеттерине тийгизген таасирлерин окутат.

Физикалык химия физиканын фундаменталдык закондорун жана эксперименттердин физикалык-химиялык маалыматтарын заттардын касиеттерин изилдөө үчүн колдонот.

Химиялык реакцияны керектүү багытта жүргүзүүнүн ыктымалдуулугунун закон ченемдүүлүгү, анын ылдамдыгы, процесстин шартына жана ага катышкан заттардын касиеттерине жараша продукталардын алынышы физикалык химиянын максаты болуп саналат. Мисалы, кошулмалардын тажрыйбада табылган күйүү жылуулуктары менен жылуулук сыйымдуулуктары химиялык реакциялардын жылуулук эффектери менен химиялык тең салмактуулуктарын эсептөө үчүн колдонулат. Кээ бир системалар үчүн мындай маалыматтар гальваникалык элементтердин электр кыймылдаткыч күчтөрүн өлчөө менен жетишилет. Бизди тең салмактуулуктагы абалдар эле кызыктырбастан, жана анын орноо убактысы да кызыктырат.

Ошондуктан, реакциянын механизми менен ылдамдыктарын окуткан химиялык кинетика, химиялык термодинамика жана электрохимия сыяктуу эле физикалык химиянын негиздери болуп саналат.

Азыркы мезгилде университеттер менен коллеждерде физикалык жана коллоиддик химиянын негизги төмөндөгүдөй төрт бөлүгү окутулат.

Химиялык термодинамика - заттардын термодинамикалык касиеттеринин, алардын составынан, түзүлүшүнөн болгон көз карандылыгын изилдөөчү, химияга таандык кубулуштарды термодинамиканын закондорунун жана закон ченемдүүлүктөрүн негизинде кароочу физикалык химиянын бөлүгү. Мындай кубулуштарга - химиялык реакциялар, фазалык өтүүлөр (эрүү, тоңуу, буулануу) адсорбция кирет. Химиялык термодинамиканын негизги тармактары: термохимия, химиялык жана фазалык тең салмактуулуктар жөнүндөгү окуу, эритмелердин теориясы, беттик кубулуштардын термодинамикасы. Химиялык термодинамика термодинамиканын закондору менен эрежелерине таянат.

Электрохимия - иондук системалардын физикалык химиялык касиеттерин жана эки фазанын чегиндеги заряддалган бөлүкчөлөрдүн (иондордун, электрондордун) катышуусу менен жүргөн кубулуштарды изилдөөчү физикалык химиянын бөлүгү. Эки фазалуу системанын бир фазасы көпчүлүк учурда металл же жарым өткөргүч экинчиси -эритме. Электрохимия энергиянын химиялык жана электрдик формаларынын бири-бирине өз ара айланыш закон ченемдүүлүктөрүн изилдейт.

Химиялык кинетика -химиялык реакциялардын жүрүү механизмдеринин, ылдамдыктарынын жана химиялык тең салмактуулуктардын ар кандай факторлордон болгон көз карандылыктарын окуутучу физикалык химиянын тармагы.

Коллоиддик химия - беттик кубулуштар менен дисперстик системалардын түзүлүшү жана алардын физикалык -химиялык касиеттерин үйрөтүүчү физикалык химиянын бөлүгү. Коллоиддик химия коллоиддик абалдагы заттардын физикалык химиялык касиеттерин дисперстик даражасын, бөлүкчөлөрдүн түзүлүшүн изилдейт.

Сагындыков Ж

ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКА

1. Термодинамиканын биринчи башталышы

1.1.1. Негизги түшүнүктөр

Система. Айлана-чөйрөнү изилдөө же окуп үйрөнүү үчүн бөлүнүп алынган заттар же заттардын жыйындысы термодинамикалык система же жөн эле система деп аталат.

Системанын кабыгынан сырткары жайгашкан заттар айлана чөйрө же сырткы чөйрө деп аталат. Сырткы чөйрө менен система энергиялык жана зат алмашуу боюнча байланышта болот. Системанын кабыгы системанын энергиясынын жана көлөмүнүн өзгөрүшүнө, андагы заттардын санынын жана башка касиеттеринин өзгөрүшүнө жол бериши же бербеси мүмкүн. Ошондуктан, система сырткы чөйрө менен өз ара аракеттениши боюнча ачык, жабык жана обочолонгон деп бөлүнөт. Система менен айлана чөйрөнүн ортосундагы кабык энергиянын да, заттардын да өтүшүн камсыз кылса, анда мындай система ачык система деп аталат. Мисалы, стакандагы суу бууланганда системанын массасы менен энергиясы өзгөрөт. Система менен сырткы чөйрөнүн өз ара аракеттенишүү учурунда системанын кабыгы алардын ортосунда бир гана энергиялык жактан байланышта болууга мүмкүнчүлүк берсе, система жабык система деп аталат. Мисалы, пробка менен жабылган пробиркадагы суу. Системанын кабыгы система менен сырткы чөйрөнүн ортосунда эч кандай байланышта болууга (механикалык жумуштун аткарылышына, заттардын алмашуусуна жана ошондой эле энергиялык жактан) мүмкүнчүлүк бербесе, анда мындай система обочолонгон система деп аталат. Мисалы, термостун ичине куюлган ысык суу көп убакытка чейин өзүнүн жылуулугун сактай алат.

Агрегаттык абалдары боюнча система гомогендик жана гетерогендик деп бөлүнөт. Гомогендик система бир фазадан турса, ал эми гетерогендик система эки же андан көп фазалардан түзүлөт. Музу бар суу гетерогендик системага мисал боло алат.

Системанын абалын анын физикалык жана химиялык касиеттери мүнөздөйт. Системанын абалына таасирин тийгизген чоңдуктарды сырткы чоңдуктар дейбиз.

Системанын касиеттерин мүнөздөөчү чоңдуктар экстенсивдүү жана интенсивдүү деп экиге бөлүнөт. Экстенсивдүү чоңдуктар заттардын санынан көз каранды, аларга жалпы көлөм, энтальпия, ички энергия жана башкалар кирет. Ал эми заттардын санынан көз карандысыз болгон басым, температура, тыгыздык ж.б. системанын интенсивдүү чоңдуктарына кирет.

Системада кандайдыр бир процесс жүргөндөн кийин, анын касиеттерин баштапкы абалына келтирсе, системанын абалы да баштапкы абалга келет. Баштапкы абалдан алып чыккан жана кайрадан баштапкы абалга алып келген процесстердин жыйындысы цикл же туюк процесс деп аталат.

1.1.2. Ички энергия

Системанын ички энергиясы, системаны түзгөн бардык бөлүкчөлөрдүн кинетикалык жана потенциалдык энергиялардын суммасына барабар. Ички энергия системанын энергиясынын жалпы запасын мүнөздөп, аны түзгөн бөлүкчөлөрдүн кыймылдуулуктарынын мүнөздүү чени болуп саналат. Бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенүү жана башка бардык кыймылдардын (алга умтулуу, айлануу, термелүү энергиялары, бөлүкчөлөрдүн тартылуу жана түртүлүү күчтөрү ички молекулалык химиялык реакциялар, ички ядролук жарык жана электрондук дүүлүгүү энергиялары ж.б.) энергиялары системанын ички энергиясын түзөт. Анын жалпы запасын аныктоого мүмкүн эмес. Системанын ички энергиясынын өзгөрүшү жылуулук же ар кандай түрдөгү жумуш түрүндө байкалат.

Эгерде система сырттан жылуулукту (Q) алуу менен сырткы чөйрөгө каршы жумуш (W) аткарса, анда $Q-W$ системанын ички энергиясынын өзгөрүшүнө барабар:

$$\Delta U = Q - W \quad (1.1.1)$$

Теңдемеге кирген бардык чоңдуктар Дж менен өлчөнөт. Термодинамиканын биринчи башталышы же энергиянын сакталуу закону төмөнкүнү айкындайт:

Ички энергиянын өсүшү (ΔU) системанын баштапкы жана акыркы абалдарынан гана көз каранды, ал эми бир абалдан экинчи абалга өтүү жолунан көз карандысыз, б.а. ички

энергиянын өсүшү системанын акыркы (U_2) жана баштапкы (U_1) ички энергияларынын айырмасына барабар:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.1.2)$$

(1.1.1) теңдеме термодинамиканын биринчи законунун математикалык туюнтмасы болуп эсептелинет. Ички энергиянын өзгөрүшү системанын бир абалдан (баштапкы абал) экинчи абалга (акыркы абал) өтүү жолунан көз карандысыз.

Демек, ички энергия системанын абалдык функциясы болуп саналат, б.а. системанын энергиялык запасын мүнөздөйт. Ал эми Q менен W процессти мүнөздөөчү чоңдуктар боло албайт.

Чексиз кичине процесс үчүн (1.1.1) теңдеме төмөндөгүдөй жазылат:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.1.3)$$

dU -чексиз кичине процесс учурундагы системанын ички энергиясынын чексиз кичине өсүшү; δQ -процесс учурунда системага жутулган чексиз кичине жылуулук; δW -система тарабынан сырткы чөйрөгө каршы аткарылган чексиз кичине жумуш.

Процесс учурундагы аткарылган жумушту механикалык жана башка пайдалуу жумуш деп экиге бөлүп алуу ыңгайлуу:

$$\delta W = pdV + \delta W^1 \quad (1.1.4)$$

Мында, p -сырткы басым; V -системанын көлөмү; pdV -механикалык кеңейүү жумушу; δW^1 -пайдалуу жумуш (Мисалы, системадан алынган электрдик жумуш). Ошондуктан, термодинамиканын биринчи закону төмөндөгүдөй жазылат.

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W^1 \quad (1.1.5)$$

Көлөмдүн өзгөрүшү менен жүргөн процессте пайдалуу жумуш аткарылбаса, анда аткарылган жумуш механикалык жумушка барабар болот:

$$\delta W = pdV \quad (1.1.4a)$$

же аткарылган механикалык жумуш үчүн төмөнкүдөй болот:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV, \quad (1.1.4b)$$

мында V_1 менен V_2 системанын баштапкы жана акыркы көлөмдөрү; p - сырткы басым.

1.1.2 Энтальпия

Энтальпия Гиббс тарабынан киргизилген. Ал абалдык функция жана төмөнкү теңдеменин жардамы менен аныкталат:

$$H \equiv U + pV \quad (1.1.6)$$

Ар кандай чексиз кичине процесстеги энтальпиянын өсүшү төмөндөгүдөй болот:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (1.1.7)$$

анда (1.1.5) теңдемени эске алуу менен төмөнкү алынат:

$$dH = \delta Q + Vdp - \delta W' \quad (1.1.7a)$$

Система туруктуу басымда сырттан жылуулукту алуу менен өзгөрүүгө учурап, пайдалуу жумуш аткарбаса, анда изобардык процесстеги энтальпиянын өсүшү жылуулукка барабар болот.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q \quad \text{жана} \quad dH = \delta Q \quad (1.1.8)$$

Ушундай эле жол менен $V = \text{const}$ жана $W' = 0$ болгон шартта (1.1.5) теңдемеден төмөнкүдөй теңдештик алынат:

$$dU = \delta Q \quad \text{жана} \quad \Delta U = Q \quad (1.1.9)$$

Изобардык $p = \text{const}$ жана адиабаттык ($Q = 0$) шартта процесс жүрсө, анда

$$dH = 0 \quad \text{болот,} \quad (1.1.10)$$

ал эми изохордук-адиабаттык шартта процесс жүрсө, б.а. система толук сырткы чөйрөдөн обочолонгон учурда системанын ички энергиясы өзгөрбөйт.

$$dU = 0 \quad (1.1.11)$$

Бул теңдеме обочолонгон система үчүн, энергиянын сакталуу законунун туюнтулушу болуп саналат.

1.1.4. Жылуулук сыйымдуулук

Системага берилген жылуулуктун таасиринен анын температурасы да өзгөрөт. Ошол системага берилген жылуулук санынын Q температуранын өзгөрүшүнө болгон катышы жылуулук сыйымдуулук деп аталат. 1 г затты бир градуска ысытууга жумшалган жылуулукту салыштырма жылуулук сыйымдуулук, 1 моль затка туура келген молярдык, ал эми 1 г атомго туура келген жылуулук атомдук жылуулук сыйымдуулук

деп аталат. $C = \frac{Q}{t_2 - t_1}$ - орточо жылуулук сыйымдуулук, ал эми

чексиз кичине өзгөрүүгө туура келген жылуулук сыйымдуулук чыныгы жылуулук сыйымдуулук деп аталат:

$$C = \frac{\delta Q}{dt} \quad (1.1.12)$$

Чыныгы жана орточо жылуулук сыйымдуулуктардын байланышы төмөндөгүдөй аныкталат:

$\delta Q = C dt$ жана $Q = \int_{t_1}^{t_2} C dt$ болсо, анда

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C dt \quad (1.1.13)$$

Жылуулук сыйымдуулук процесстин осүү жолунан көз каранды болгондуктан, системанын касиетин мүнөздөй албайт. Эгер системанын температурасы адиабаттык процесстин негизинде өссө, анда $Q=0$ болуп $C=0$ болот. Ал эми изотермикалык шарттарда (мисалы, тоңуу, эрүү, буулануу) $Q > 0$ же $Q < 0$ болуп $C = \pm \infty$ болот. Ошондуктан, жылуулук сыйымдуулуктун өзгөрүшүн так аныктоо үчүн, температуранын өзгөрүү жолун билүү зарыл; р же V турактуу болгон шарттардагы жылуулук сыйымдуулуктар төмөндөгүдөй аныкталынат:

$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_p$ -басым турактуу болгон шарттагы жылуулук сыйымдуулук;

$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_v$ -көлөм турактуу болгон шарттагы жылуулук сыйымдуулук; анда (1.1.8.), (1.1.9) жана (1.1.12) теңдемелерден төмөнкүлөр келип чыгат:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_p \quad (1.1.14) \quad \text{жана} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v \quad (1.1.15)$$

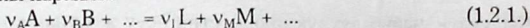
Ошентип, C_p басым турактуу болгон учурдагы жылуулук сыйымдуулук, энтальпиянын температурасынын өзгөрүшү боюнча жекече туундусу катарында аныкталып, системанын абалдык функциясы болуп эсептелет.

Ошондой эле изохордук процесстин жылуулук сыйымдуулугу C_v да абалдык функция болот. (1.1.14) жана (1.1.15) теңдемелер C_p менен C_v нын аныктамалары катарында каралып, энтальпия менен ички энергиянын температурадан болгон көз карандылыгын көрсөтөт. Бул теңдемелердин жардамы менен ар кандай температурадагы ички энергия менен энтальпия эсептелинет. Жылуулук сыйымдуулуктун термодинамикадагы чоң мааниси ушунда.

1.2. Термодинамиканын биринчи законунун колдонулушу

1.2.1. Химиялык реакциялар

Төмөндөгүдөй химиялык реакция жүргөн материалдык системаны карайлы:



мында v_A, v_B, v_L, v_M - стехиометриялык коэффициенттер; A, B, L, M - реакцияга катышкан заттар.

Реакция $t, p = \text{const}$ болгон шартта пайдалуу жумуш аткарбастан жүрсө, анда (1.1.8) теңдеме боюнча $\Delta H = Q$ болот, б.а. көрсөтүлгөн шартта химиялык реакциянын негизинде системанын энтальпиясынын өсүшү сырттан алынган жылуулукка барабар. Бул чоңдук реакциянын жылуулугу же реакция учурундагы энтальпиянын өзгөрүшү (реакциянын жылуулук эффектиси) деп аталат. Реакциянын жылуулугун $p = \text{const}$ болгон шартта көбүнчө Q_p белгиси менен белгиленет. Реакциянын энтальпиясын ($\Delta H = Q_p$) ар дайым баштапкы (1) жана акыркы (2) заттардын бирдей температурасына келтирилет:

$$\Delta H = (H_2)_t - (H_1)_t$$

ΔH - экстенсивдүү чоңдук болгондуктан, энтальпия пайда болгон заттардын 1 мольна келтирилип эсептелинет. Ушундай эле жол менен $V, t = \text{const}$ жана $W^1 = 0$ болгон шартта, системанын ички энергиясынын өсүшү сырттан алынган жылуулукка барабар ($V = \text{const}$ болгон шартта реакциянын жылуулук эффектиси) $\Delta U = Q_V$.

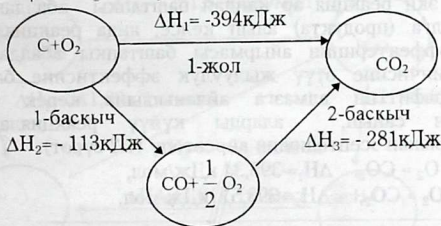
Көпчүлүк реакцияларды $p = \text{const}$ болгон шартта жүргүзүүгө туура келгендиктен, ички энергияга караганда энтальпиянын химиядагы мааниси чоң. $V = \text{const}$ болгон шарттагы реакцияларды негизинен газдык чөйрөдө жүргүзүүгө болот, ал эми катуу же суюк заттардын катышуусу менен жүргөн реакциялардын көлөмүн турактуу кармоого кыйын.

1.2.2. Гесстин закону

Гесстин законун 1.1-сүрөттө көрсөтүлгөн реакцияларды колдонуу менен түшүндүрүүгө аракет кылабы. Эгерде системанын баштапкы абалы катарында 12 г көмүртек менен 32 г кычкылтекти алсак, анда 1 моль көмүр кычкыл газы пайда болгондо 394 кДж жылуулук бөлүнүп чыгат. Демек, реакциянын

жылуулук эффектиси 394 кДж. Ушул эле реакцияны 2-жол менен жүргүзсөк, реакциянын 1-баскычында 1 моль ис газы пайда болгондо 113 кДж жылуулук бөлүнүп чыгат. 2-баскычында ис газын андан ары күйгүзсөк, реакциянын 1-баскычында реакциялык системада ашыкча калган кычкылтек менен кычкылдануунун натыйжасында 281 кДж жылуулук бөлүнүп чыгат. Демек, реакцияны 1-жол менен жүргүзгөндө система 394 кДж энергияны бөлүп чыгарса, ал эми 2-жол менен жүргүзгөндө да жалпы жолунан ошончо энергия (113 кДж+281 кДж) бөлүнүп чыгат:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -113 \text{ кДж} + (-281) \text{ кДж} = -394 \text{ кДж}$$



1.1-сүрөт

Гессин законуна төмөндөгүдөй аныктама берүүгө болот:

Энтальпия абалдык функция болгондуктан, анын өзгөрүшү реакцияга кирген заттардын баштапкы жана акыркы абалдарынан гана көз каранды, ал эми реакциянын жүрүү жолунан көз карандысыз.

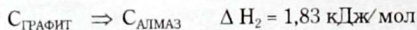
Ушундай эле аныктаманы ΔU жөнүндө айтса болот, бирок Гесс өз аныктамасында башка терминди “реакциянын жылуулук санын” колдонгон. Реакция $t, p = \text{const}$ жана $W^1 = 0$ болгон шартта системанын энтальпиясынын азайышы менен жүрсө $\Delta H < 0$, анда мындай шарттарда реакция жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүрөт ($Q > 0$). Эгерде, мындай реакция $p = \text{const}$ жана $Q = 0$ (адиабаттык) болгон шартта жүрсө, анда системанын температурасы чоңоюп, ал эми энтальпиясы өзгөрүүсүз калат $(H_1)_{t_1} = (H_2)_{t_2}$, $t_1 < t_2$. Мындай реакциялар экзотермикалык реакциялар деп аталат. Ал эми $t, p = \text{const}$ жана $W^1 = 0$ болгондо, энтальпиянын өзгөрүшү нөлдөн чоң

$[\Delta H = (H_2)_{i_2} - (H_1)_{i_1} > 0]$ болсо, анда реакция сырттан жылуулукту сиңирүү менен жүрөт. $Q=0$ жана $p = \text{const}$ болгон шартта мындай реакция жүргөндө, системанын температурасы төмөндөп, энтальпиясы өзгөрүүсүз калат. Мындай реакция эндотермикалык реакция деп аталат.

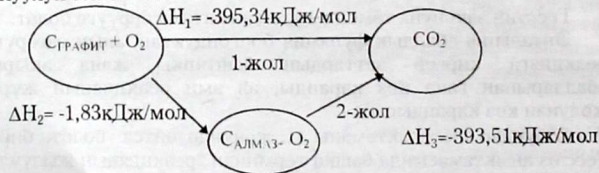
Гесстин законунан термохимиялык эсептөөлөр үчүн зарыл болгон төмөндөгүдөй тыянактар келип чыгат:

1. Кандайдыр бир химиялык кошулманын пайда болуу жана ажыроо жылуулук эффектери бири-бирине барабар жана белгиси боюнча карама каршы.

2. Эгер эки реакция ар кандай баштапкы абалдан бир акыркы абалга (продукта) алып келсе, анда реакциялардын жылуулук эффекттеринин айырмасы баштапкы абалдарынын биринен экинчисине өтүү жылуулук эффектисине барабар. Мисалы, графиттин алмазга айланышына керек болгон жылуулуктун санын, аларды күйүү реакцияларынын жылуулуктарынан эсептелишин көрсөтөлү (1.2-сүрөт).

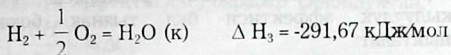
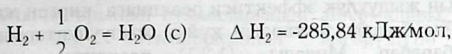
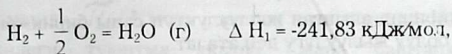


Демек, графиттин алмазга өтүү процессинде анча чоң эмес жылуулук талап этилет.

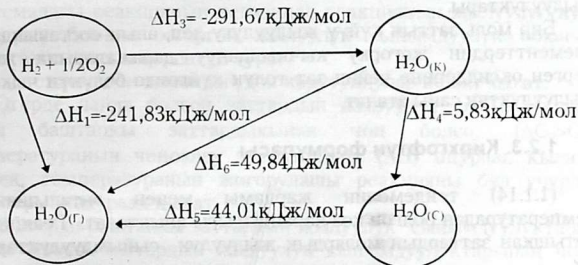


1.2-сүрөт

3. Эгер эки реакция баштапкы бирдей абалдардан акыркы ар кандай абалдарга (продукталарга) алып келсе, анда реакциялардын жылуулук эффектилеринин айырмасы акыркы бир абалынан экинчисине өтүүлөрүнүн жылуулук эффектилерине барабар. Мисалы, суутектин (баштапкы абал) күйүүсүнөн пайда болгон суунун агрегаттык абалдарынан көз каранды ар кандай санда жылуулук бөлүнүп чыгат (1.3-сүрөт).



мында жана мындан кийин г-газ, с-суюк, к-катуу - фазалардын агрегаттык абалдарын белгилөө үчүн колдонулат.



1.3-сүрөт

Демек,



4. Реакциянын жылуулук эффектиси акыркы (пайда болгон заттар) жана баштапкы (реакцияга кирген) заттардын пайда болуу жылуулуктарынын айырмасына барабар (заттардын стехиометриялык коэффициенттери эске алынат). Мисалы, (1.2.1) реакциянын жылуулук эффектиси төмөндөгүдөй аныкталат:

$$\Delta H = (v_L \Delta H_L^{n.l.} + v_M \Delta H_M^{n.m.}) - (v_A \Delta H_A^{n.a.} + v_B \Delta H_B^{n.b.}) \quad (1.2.2)$$

мында, v_A , v_B , v_L , v_M жана А, В, L, М - реагенттердин стехиометриялык коэффициенттери; $\Delta H_i^{n.b.}$ - бирикмелердин

бир молунун пайда болуу энтальпиялары (жылуулуктары). Бир моль бирикменин жөнөкөй заттардан пайда болушунда бөлүнүп

чыккан же сиңирилип алынган жылуулуктун саны бирикменин (заттын) пайда болуу жылуулугу деп аталат.

5. Реакциянын жылуулук эффектиси реакцияга кирген жана реакциядан пайда болгон заттардын күйүү жылуулуктарынын айырмасына барабар. Мисалы, (1.2.1) реакциясы үчүн, реакциянын жылуулук эффектиси бул тыянак боюнча төмөндөгүдөй аныкталат:

$$\Delta H = (v_A \Delta H_A^{күй} + v_B \Delta H_B^{күй}) - (v_L \Delta H_L^{күй} + v_M \Delta H_M^{күй})$$

мында, $\Delta H_i^{күй}$ - бирикмелердин бир молунун күйүү жылуулуктары.

Бир моль заттын күйүү жылуулугу деп, анын составындагы элементтердин жогорку кычкылдануу даражаларына жооп берген оксиддерине чейин зат толук күйгөндө бөлүнүп чыккан жылуулуктун саны аталат.

1.2.3. Кирхгофтун формуласы

(1.1.14) тендеменин жардамы менен энтальпиянын температурадан болгон көз карандылыгы аныкталат. Реакцияга катышкан заттардын молярдык жылуулук сыйымдуулуктарын \tilde{C}_{P_i} ($p = \text{const}$) менен белгилейли. Анда (1.2.1) реакция жүргөндө баштапкы заттардын жалпы жылуулук сыйымдуулугун C_{P_1} менен белгилесек:

$C_{P_1} = v_A \tilde{C}_A + v_B \tilde{C}_B \dots$, ал эми $C_{P_2} = v_L \tilde{C}_L + v_M \tilde{C}_M \dots$ пайда болгон заттардын жылуулук сыйымдуулугу десек, анда реакциянын негизиндеги системанын жылуулук сыйымдуулугунун өсүшү төмөндөгүдөй болот:

$$\Delta C_p = C_{P_2} - C_{P_1} = (v_L \tilde{C}_L + v_M \tilde{C}_M + \dots) - (v_A \tilde{C}_A + v_B \tilde{C}_B \dots) \quad (1.2.4)$$

(1.1.14) тендемени эске алуу менен төмөнкү алынат:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \left[v_L \left(\frac{\partial \tilde{H}_L}{\partial \alpha} \right)_p + v_M \left(\frac{\partial \tilde{H}_M}{\partial \alpha} \right)_p + \dots \right] - \left[v_A \left(\frac{\partial \tilde{H}_A}{\partial \alpha} \right)_p + \left(\frac{\partial \tilde{H}_B}{\partial \alpha} \right)_p + \dots \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[(v_L \tilde{H}_L + v_M \tilde{H}_M + \dots) - (v_A \tilde{H}_A + v_B \tilde{H}_B + \dots) \right]_p \end{aligned}$$

мында, \widetilde{H}_i - 1 моль i заттын энтальпиясы. Чарчы кашаанын ичиндеги туюнтма акыркы жана баштапкы заттардын энтальпияларынын суммаларынын айырмалары, б.а. химиялык реакциянын энтальпиясынын өзгөрүшүнө (реакциянын жылуулук эффе́ктивдигине) барабар. Ошондуктан,

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial t}\right)_p = \Delta C_p \quad (1.2.5)$$

Бул теңдеме Кирхгофтун закону деп аталып, реакциянын жылуулугунун температурадан болгон көз карандылыгы, системадагы реакциянын негизинде реакциянын жылуулугунун өзгөрүшү боюнча өзгөргөн жылуулук сыйымдуулук боюнча аныкталгандыгын көрсөтүп турат.

(1.2.5) теңдемеден төмөндөгүдөй корутундулар келип чыгат:

1. Эгерде пайда болгон заттардын жылуулук сыйымдуулуктары баштапкы заттардыкынан чоң болсо, ($\Delta C_p > 0$) температуранын чоңоюшу энтальпияны (ΔH) оңураак кылат. Демек, температуранын жогорулашы реакцияны бул учурда эндотермикалуураак кылат.

2. Эгерде баштапкы заттардын жылуулук сыйымдуулуктары пайда болгон заттардын жылуулук сыйымдуулуктарынан чоң болсо $\Delta C_p < 0$, анда температуранын жогорулашы реакцияны экзотермикалуураак кылат.

3. Ал эми баштапкы жана пайда болгон заттардын жылуулук сыйымдуулуктары бири-бирине барабар болсо, анда температуранын өзгөрүшү энтальпияга таасирин тийгизбейт.

Эгерде энтальпиянын кандайдыр бир температурадагы t_0 мааниси жана баштапкы заттар менен пайда болгон заттардын жылуулук сыйымдуулуктарынын температурадан болгон көз карандылыгы белгилүү болсо, анда Кирхгофтун теңдемесинин жардамы менен ар кандай температурага чейинки энтальпиянын өзгөрүшүн эсептеп алууга болот.

$$\Delta H = \int_{t_0}^t \Delta C_p dt + \Delta H_0 \quad (1.2.6)$$

Ушундай эле жол менен $V = \text{const}$ болгон учурда жүргөн реакциялар үчүн төмөндөгүдөй туюнтмалар жазылат:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial a} \right)_{i'} = \Delta C_{i'} \quad (1.2.7)$$

$$\Delta U = \int_0^i C_{i'} dt + \Delta U_0 \quad (1.2.8)$$

1.3. Биологиялык процесстерди изилдөөдөгү термодинамиканын биринчи законун мааниси

Термодинамиканын биринчи закону жаратылыш-тын универсалдуу закону болуп саналат жана жандуу организм үчүн да толук колдонулат. Жандуу организмде жүргөн бардык процесстер сырттан энергияны талап кылат. Азык катарында алынган заттардын организмде ажыроосунун негизинде пайда болгон энергия, булчуңдардын, жүрөктүн иштешине жана туруктуу температураны кармап турууга керек болот. Организмдин жашоосу жана өсүшү үчүн, анын бир жеринен экинчи жерине заттардын ташылышы, энергиянын эсебинен жүрөт. Ошондой эле организмде нервдик импульстардын берилиши үчүн жумшалган электрдик жумуштар да энергиянын эсебинен алынат. Массасы 60 кг болгон адам, бир күнүнө айлана чөйрөгө болжол менен 900 ккал жылуулукту берет. Муну текшерүү үчүн обочолонгон камерада адам сыналып, бөлүнүп чыккан жылуулуктун саны, жутулган O_2 жана CO_2 менен N_2 бөлүнгөн мочевина ж.б. текшерилген. Организмде күйгүзүүдөн бөлүнгөн жылуулуктун саны менен бул заттардын коллориметрде күйгүзүүдөн бөлүнгөн жылуулуктун сандары бири-биринен 1% тик тактыкта дал келгендиги аныкталган (1.1-таблица).

Алынган маалыматтардын негизинде белоктордун, майлардын жана углеводороддор метаболизминин (зат алмашуу) толук балансы эсептелинген (1.2-таблица).

Организм менен коллориметрде 1 г тамак азыктары ажырагандагы бөлүнүп чыккан жытуулуктардын саны.		
Тамак азыктары	заттардын организмдеги күйүү жытуулуктары, ккал менен	заттардын коллориметрдеги күйүү жытуулуктары, ккал менен
Углеводдор	4,2	4,2
Майлар	9,3	9,3
Белоктор	4,2	5,7

1.2-таблица

Адамдын бир күндөгү жытуулук балансы			
керектелиши	ккал менен	Сарпталышы	ккал менен
белок 58,6 г	246	дене боюнча бөлүнгөн жытуулук саны....	1374
май 140г	1302	дем алуу боюнча бөлүнгөн газдар менен.....	43
углевод 79,9г	335	заң жана мочевина менен кошо бөлүнгөн жытуулук саны.....	23
		дем алуу боюнча буулануу менен кошо бөлүнгөн жытуулук саны....	180
		тери аркылуу буулануу менен кошо бөлүнгөн жытуулук саны....	227
		ар кандай түзөтүүлөр	11
бардыгы	1883	бардыгы	1858

Бул таблицалардын эксперименталдык маалыматтардын бири-биринен 1 % тик тактыкта дал келгендиги көрүнүп турат.

Демек, азык заттарды каллориметрде күйгүзгөндө канча энергия бөлүнсө, ошончо өлчөмдөгү энергия аларды тамактанууда организмде пайда болот. Майлар менен белокторду күйгүзгөндө толук кычкылданса, ал эми организмде өзгөчөлүктөрүнө жараша толук эмес кычкылданат: мисалы, белоктордун организмде толук эмес кычкылдануусуна мочевина пайда болот. Ошондуктан, организмде пайда болгон энергия коллориметрден алынган энергиядан кичине. Азык

БИБЛИОТЕКА
Ошского государственного
университета
ИНВ № 907545

заттар коллориялуулугу боюнча гана айырмаланбастан алардын физиологиялык касиеттери боюнча да бааланат. Мисалы, организмде жүрүүчү синтездик процесстер үчүн керек болгон лизин, триптофан, метионин ж.б. аминокислоталар белоктордон пайда болот. Жандуу организмдердеги энергиялык баланс көрсөткөндөй, организм жаңы энергиянын булагы боло албайт жана термодинамиканын 1-законуна баш иет. Демек жаныбарлардын жашоо тиричилиги үчүн зарыл болгон "тамак аш" энергиянын булагы болуп саналат.

2. ТЕРМОДИНАМИКАНЫН ЭКИНЧИ БАШТАЛЫШЫ

2.1. Кайталанма процесстер

Сырткы чөйрө менен жумуш аткаруу же жылуулук алмашуу боюнча байланышта турган, заттардын туруктуу санын сактаган жабык системаны элестетели. Мындай системада кандай гана кубулуш жүрбөсүн, аны сырттан таасир этүү менен баштапкы абалга келтирүүгө болот. Мисалы, туруктуу температурада азот менен кычкылтектеги аралаштыралы дейли. Пайда болгон аралашманы терең муздатуу менен аларды бири-биринен бөлүп алып, мурунку температурага чейин ысытып, системаны баштапкы абалына чейин калыбына келтирүүгө болот. Бул мисалда системада кайталанма процесс жүрдү десе болот. Бирок сырткы чөйрөнүн өзгөрүшүн эске алган жокпуз, анткени анын абалы дагы өзгөрөт. Эгерде системада кандайдыр бир процесс жүрүп, анын абалы кайра баштапкы абалына келгенде, аны менен чогуу процесске катышкан сырткы чөйрөдөгү заттардын да абалдары баштапкы абалдарына келсе, анда мындай кубулушту кайталанма процесс дейбиз. Ал эми система же сырткы чөйрөнүн бири баштапкы абалына келбесе, анда процесс кайталанма эмес болот. Сүрүлүүсү жок маятниктин термелүүсү, тартылуу жана түртүлүү күчтөрүнүн негизинде турган телолор кайталанма процесстерге мисал болсо, ал эми ар кандай температурадагы турган заттардын биринен экинчисине энергиянын өтүшү же боштукта газдардын кеңейүү жумуштары кайталанма эмес кубулуштарга мисал боло алат.

Тең салмактуулукта жүргөн процесстер кайталанма процесстерге кирет. Мисалы, жылуулукту берген зат менен жылуулукту кабыл алган заттын температуралары бири-

жылуулукту кабыл алган заттын температуралары бири-биринен чексиз кичинеге айырмаланса жылуулук кайталанма шартта берилет. Система менен сырткы чөйрөнүн басымдары бири-бирине жакын болсо, кеңейүү же кысылуу жумуштары кайталанма абалда аткарылат. Демек, кайталанма процесстер чексиз акырын жүрөт. Убакыт термодинамикалык параметрге кирбейт. Классикалык термодинамикада бул кубулуштардын мааниси абдан чоң, себеби системаны бир абалдан экинчи абалга кайталанма шартта алып келүүгө мүмкүнчүлүк берет.

2.2. Энтропия

2.2.1. Карнонун теоремасы

Ар кандай тынымсыз мезгилдүү иштеген машинанын максималдуу пайдалуу аракет коэффициентинин (*п.а.к.*) мааниси жылуулук булагы менен муздаткычтын гана температурасынан көз каранды болгондугун, ал эми алардан энергияны жылуулук катарында алып жумуш аткарган “жумушчу телонун” жаратылышынан көз карандысыз болгондугун Француз инженери Карно 1824-жылы далилдеп, термодинамиканын 2-башталышына изилдөөгө жол ачкан. Кийинчерээк төмөндөгү постулаттарды кошумча түрдө кабыл алса, Карнонун негизги корутундулары туура экендигин Клаузиус менен Томсон көрсөтүшкөн:

1.Клаузиустун постулаты:

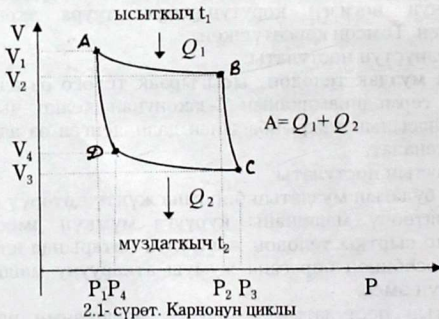
Жылуулук муздак телодон ысыгыраак телого өз алдынча өтпөйт. Бул термодинамиканын 1-законунан келип чыкпайт жана адам баласынын тажрыйбасынан далилденген өз алдынча закон болуп саналат.

2.Планктын постулаты:

Жылуулук булагын муздатып бир гана жүктү көтөрүү менен мезгилдүү иштөөчү машинаны курууга мүмкүн эмес, б.а. кандайдыр бир сырткы телодон жылуулук катарында алынган энергиянын эсебинен бир гана жумуш аткаруучу машинаны курууга мүмкүн эмес.

Планктын постулатын жылуулук машинанын негизин түзгөн Карнонун циклы деп аталган айланма туюк процеске колдонуп көрөлү. Бул машинада P_1 басымдагы V_1 көлөмгө ээ болгон кандайдыр бир “жумушчу тело” (Карно идеалдык газды колдонгон) P_2 басымдагы V_2 көлөмгө чейин кеңейүү менен W_1 жумушун аткарат. Бул процесстин учурунда жумушчу телонун температурасына барабар болгон, кандайдыр бир “ысыткычтан”

тело энергияны Q_1 жылуулук түрүндө кайталанма шартта сиңирүү менен жумушчу телонун температурасы туруктуу сакталат. Каралган процесс АВ изотермасы менен көрсөтүлгөн. А чекити телонун баштапкы, ал эми В изотермикалык кеңейүүнүн акыркы абалына туура келет. Андан кийин жумушчу телонун жылыткыч менен байланышы токтолуп, адиабаттык шартта ($Q=0$) кеңейүүсү улантылып, W_2 жумушун аткаруу менен тело кеңейет. Адиабаттык кеңейүүдө телонун басымы P_3 кө чейин төмөндөп, көлөмү V_3 кө чейин чоңойот (С чекити), ал эми температурасы t_2 ге чейин төмөндөйт. Андан соң жумушчу телонун температурасы t_2 , ($t_2 < t_1$) болгон муздаткыч менен байланышка келип, изотермикалык шартта тело кысылат. Кысылуу А чекити жаткан адиабаттын Д чекитине чейин жүрүп, нөлдөн кичине болгон W_3 жумушун аткарат жана муздаткычка Q_2 жылуулугун берет. Д чекитинде телонун көлөмү менен басымы V_4 жана P_4 болот. Акырында адиабаттык кысылуу жумушчу телону баштапкы абалына (P_1, V_1 , А-чекити) алып келет. Бул адиабаттык процессте жумушчу тело W_4 терс жумушун аткарат. Карнонун циклин түзгөн бардык төрт процесс тең кайталанма шартта иштейт деп божомолдонот.



Анда $W_1+W_2+W_3+W_4=W$ бардык кайталанма циклда жумушчу тело аткарган жумуш. Мисалы, бул аткарылган жумуштун W негизинде жумушчу тело кандайдыр бир жүктү белгилүү бийиктикке көтөргөн (же түшүргөн) болот. Ошентип, жумушчу телону система катарында, ал эми ага салыштырмалуу ысыткыч, муздаткыч жана машинанын калган бөлүгү сырткы

чөйрө катарында кабыл алынат. Аткарылган жумуш эки изотерма жана эки адиабат менен чектелген беттин ABCDA аянтына барабар (2.1-сүрөт). $Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ сырткы телолордон (ысыткыч, муздаткыч) система алган жылуулуктун жалпы саны. Жумушчу тело айланып кайра баштапкы абалына келгендиктен термодинамиканын биринчи башталышынын негизинде системадагы жалпы ички энергиянын өзгөрүшү нөлгө барабар (процессте жылуулук түрүндө ысыткычтан алган энергия $Q_1 > 0$, ал эми муздаткычтан алганы $Q_2 < 0$, б.а. Q_2 чоңдугу терс мааниге ээ.). Ошондуктан,

$$Q_1 + Q_2 - W = \Delta U = 0 \quad \text{же} \quad Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2 = W$$

б.а Карнонун циклындагы жумушчу тело аткарган жумуш, система тарабынан ысыткычтан алган жана муздаткычка берген жылуулуктардын айырмасына барабар. Карнонун машинасынын пайдалуу аракет коэффициенти (п.а.к.) төмөнкүдөй аныкталынат:

$$\eta_{\text{кай}} = \frac{(Q_1 - |Q_2|)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$$

Бул чоңдук, W жумушун аткаруу үчүн, жумушчу телонун сырткы телолордон алган жылуулуктун үлүшүн көрсөтөт. Бул тендеме көрсөткөндөй Карнонун кайталанма циклынын п.а.к.ы нөл менен бирдин ортосундагы сан маанилерди алат: $0 \leq \eta \leq 1$. Q_1 дин бирдей маанисинде, муздаткычка берилген жылуулуктун санын азайтуу менен п.а.к. тин маанисин чоңойтууга болот.

Карнонун циклин түзгөн бардык циклдер кайталанма болгондуктан, аны тескери багытта АДСВА жолу боюнча да кайталанма шартта жүргүзүүгө болот. Карнонун циклин түз багытта (ABCDA), андан кийин АДСВА багыты боюнча тескери багытта жүргүзсө, бул процесстерге катышкан бардык заттар б.а. система да сырткы чөйрө да баштапкы абалга келет. Ар бир изотерма жана адиабат боюнча тескери багытта аткарган жумуш, түз багыттагы аткарылган жумушка барабар жана белгиси боюнча карама-каршы. Ошондой эле тескери багытта, жумушчу тело Q_2 жылуулугун муздаткычтан алып, Q_1 жылуулугун кайра ысыткычка берет, б.а. түз багытта жумушчу тело тарабынан аткарылган жумуштун негизинде белгилүү бийиктикке көтөрүлгөн кандайдыр бир жүк, тескери багытта кайра ордуна келет. Ошентип, Карнонун машинасын түз андан соң тескери багытта иштетип, баштапкы абалына келтиргенде

сырткы чөйрөдө эч кандай өзгөрүү байкалбаса, процесс Карнонун кайталанма циклынын шартына жооп берет.

Эми жалпы ысыткычы жана муздаткычы, бирок ар кандай жумушчу телосу бар кайталанма иштөөчү эки Карнонун машинасын карап көрөлү (2.2-сүрөт). Биринчи машинанын жумушчу телосу кандайдыр бир газ, ал эми экинчисиники кандайдыр бир суюк болсун.



2.2-сүрөт. Карнонун теоремасын түшүндүрүү үчүн чийме

Бул эки машинанын муздаткычка берген жылуулуктары барабар болсун дейли; $-Q_2' = -Q_2''$. Биринчи машинаны Карнонун циклы боюнча түз багытта, ал эми экинчи машинаны тескери багытта иштөөгө мажбурлайлы; анда жылыткыч биринчи машинанын жумушчу телосуна Q_1' жылуулугун берип, экинчи машинанын жумушчу телосунан $-Q_1''$ жылуулугун алат, б.а. жылыткыч $Q_1' - (-Q_1'') = Q_1' + Q_1''$ жылуулугун берет ($Q_1'' < 0$).

Шарт боюнча муздаткыч да бирдей жылуулукту Q_2' алып, кайра берип баштапкы абалына келет; $Q_1' + Q_1'' = W$ жумушу аткарылат (жүктү көтөрүү).

Эгерде $Q_1' > |Q_1''|$ болсо, анда $W > 0$ дөн, б.а. эки машина тең бир гана ысыткычтан алынган жылуулуктун негизинде оң жумуш (жүктү көтөрүү) аткарат. Бул корутунду Планктын постулатына, б.а. термодинамиканын экинчи башталышына карама-каршы келет. Ошондуктан, $Q_1' > |Q_1''|$ тендештик мүмкүн эмес. Ошондой эле $Q_1' < |Q_1''|$ тендешсиздиги да мүмкүн эмес, себеби бул учурда эки машинаны тең биринчи учурга салыштырмалуу карама-каршы иштөөгө мажбурлап, жогоруда айтылган термодинамиканын экинчи башталышына

каршы болгон корутундуга келебиз. Мындан бир гана $Q_1^1 = Q_1^2$ болгон шарт гана туура болот деген тыянак келип чыгат, б.а.

$$\eta_1 = \frac{(Q_1^1 + Q_2^1)}{Q_1^1} = \frac{(Q_1^2 + Q_2^2)}{Q_1^2} = \eta_2 \quad (2.2.1)$$

η_1 жана η_2 - 1- жана 2- машиналардын *п.а.к.* тери.

Демек, термодинамиканын экинчи башталышынан келип чыккан негизги корутундуга келебиз:

Температуралары t_1 болгон бирдей ысыткычтары жана температуралары t_2 болгон бирдей муздаткычтары бар Карнонун циклы боюнча иштеген кайталанма бардык машиналардын *п.а.к.* ры жумушчу телолордун жаратылышынан көз карандысыз бири-бирине барабар.

Бул термодинамиканын экинчи башталышынан келип чыккан Карнонун теоремасы болуп саналат. Демек, Карнонун машинасынын *п.а.к.*ти ысыткыч менен муздаткычтын гана температурасынан көз каранды, (телолордун жаратылышынан көз карандысыз), б.а. температуралардан универсалдуу функция болуп саналат:

$$\eta_{\text{кай}} = f(t_1, t_2) \quad (2.2.2)$$

мында, f - бардык кайталанма Карнонун машинасы үчүн бирдей болгон функция (2.2.1) жана (2.2.2) теңдемелерден төмөнкүлөр алынат:

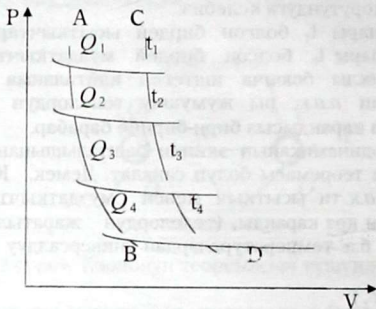
$$\eta = \frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) \quad \text{же}$$

$$\frac{Q_1}{-Q_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{1}{[1 - f(t_1, t_2)]} = \varphi(t_1, t_2) \quad (2.2.3)$$

φ - t_1 жана t_2 ден көз каранды болгон универсалдуу функция. Күндөлүк турмушта t тамгасы менен ар кандай термометрлердин (сымаптык, спирттик, газдык, электрдик ж.б) жардамы менен өлчөнгөн температураны түшүнөбүз. Эми (2.2.3) туюнтмасын колдонуу менен термометрлердин түзүлүшүнөн көз карандысыз болгон температураны өлчөө үчүн колдонулган шкаланы тандайлы. Температуралары t_1 , t_2 жана t_3 болгон үч термостат катышкан үч кайталанма Карнонун циклын элестетели (2.3-сүрөт).

Бардык циклдер эки жалпы адиабаттар (АВ, СД) менен чектелген. Биринчи цикл t_1 жана t_2 ; экинчиси t_1 жана t_3 ; үчүнчүсү t_2 жана t_3 изотермаларынын ортосунда аракеттенет.

Q_1 , Q_2 жана Q_3 менен жумушчу тело (бардык үч цикл үчүн жалпы) алган жылуулук сандарын белгилейли. Биринчи циклде t_2 термостат муздаткычтын ролун аткарс (ал үчүн $Q_2^I < 0$), үчүнчү цикл үчүн ысыткычтын ролун аткарат $Q_2^{III} > 0$. Ар бир цикл үчүн (2.2.3) теңдемесин жазалы:



2.3-сүрөт. Карнонун тутумдаш циклдери

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \varphi(t_1, t_2); \quad \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \varphi(t_1, t_3); \quad \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \varphi(t_2, t_3) \quad (2.2.4)$$

φ - жумушчу телонун жаратылышынан көз карандысыз болгон универсалдуу функция (2.3.4) теңдемеден төмөнкү алынат:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} \cdot \frac{|Q_3|}{|Q_2|} = \varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)} \quad (2.2.5)$$

$\varphi(t_1, t_3) = \psi(t_1)\xi(t_3)$ жана $\varphi(t_2, t_3) = \psi(t_2)\xi(t_3)$ болгон учурда гана (2.2.5) теңдеме орун алышы мүмкүн. Мында ψ жана ξ бирдей изотермалар үчүн, температурадан болгон функциялар. Анда (2.2.5) теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\psi(t_1)}{\psi(t_2)} \quad (2.2.6)$$

мында, ψ - Карнонун ар кандай циклдеры үчүн универсалдуу функциялар; анын түрү температураны өлчөөчү шкаладан көз карандысыз.

(2.2.6) теңдеме температураны өлчөөчү прибордун өзгөчөлүгүнөн көз карандысыз болгон, температуранын абсолюттук шкаласын аныктоого мүмкүнчүлүк берет. Универсалдык функцияны T менен белгилесек $T = \psi(t)$, (2.2.6) теңдеме төмөндөгүдөй жазылат:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2.2.7)$$

(2.2.1) жана (2.2.7) теңдемелерден төмөнкү келип чыгат:

$$\eta_{\text{карн.}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Демек, Карнонун машинасынын *п.а.к.* ысыткыч менен муздаткычтын температурасынан гана көз каранды, ал эми машинанын жумушчу телосунун жаратылышынан көз карандысыз. Эгерде $T_1 - T_2 = 0$ болсо, *п.а.к.* = 0, б.а. муздаткыч менен ысыткыч бир эле термостат болуп калат. Ысыткыч менен муздаткычтын температураларынын айырмасы канчалык чоң болсо, *п.а.к.* ошончолук чоң болот. Ысыткычтын температурасы чоңойгон сайын *п.а.к.* чоңоет (бирге жакындайт).

Телонун энергиясы жылуулук түрүндө биринен экинчисине, термодинамикалык температурасы чоңураагынан кичинерээгине берилет, ал эми бул эки телонун термодинамикалык температуралары бирдей болсо, тең салмактуулук орноп, жылуулук берилүү токтойт.

Эгерде Карнонун машинасынын муздаткычынын температурасын төмөндөтсө, ага жараша Q_2 нин мааниси да $Q_2 = 0$ болмоюнча T га пропорциялаш ((2.2.7) теңдеме) төмөндөйт: $Q_2 = 0$ болгондо $T_2 = 0$ болот. Бул температуранын төмөнкү чеги, абсолюттук нөл деп аталат жана 0К (Келвиндин нөлү) деп белгиленет. Ал термодинамикалык температуранын шкаласынын төмөнкү чеги болуп эсептелинет.

2.2.2. Энтропияны киргизүү

Энтропия - процесстин багытын аныктоо үчүн Клаузиус тарабынан (1865) термодинамикага киргизилген түшүнүк. Эгерде, адиабаттык же изотермикалык процесстердин эч

болбосо бири кайталанма эмес болсо, анда Карнонун циклы кайталанма эмес болот. Система менен сырткы чөйрөнүн басымдары бири-биринен айырмаланып турса кайталангыс кубулуштарга алып келет. Мисалы, боштукта же чөйрөдө газдын кеңейиши же машинанын поршени сүрүлүү күчү менен кыймылдаса, жумуш аз аткарылат. Мындай бардык кайталанма эмес процесстердеги аткарылган жумуштар кичине: $W_{\text{кап}} > W_{\text{кап.э}}$. Демек, кайталанма эмес процесстердеги $Q_1 + Q_2$ чоңдугу кайталанма процесстердегиден кичине. Демек,

$$\eta_{\text{кап}} > \eta_{\text{кап.э}} \quad \text{же} \quad \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} = \eta_{\text{кап}} > \eta_{\text{кап.э}}$$

жалпы жолунан төмөндөгүдөй жазып алса болот:

$$\frac{(Q_1 + Q_2)}{Q_1} = \eta \leq \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$$

$$\text{андан} \quad \frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_2}{T_1} \quad \text{же} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Каалагандай n жылуулук термостаттары боюнча өткөн ар кандай Карнонун циклдери үчүн төмөнкүнү жазып алса болот:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Ар кандай туюк процессти Карнонун чексиз кичине циклдеринин суммасы катарында кароого болот. Анда, каалаган цикл үчүн төмөндөгүдөй теңдеме орун алат:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (2.2.8)$$

мында, \oint - туюк процесстин бардык чеги боюнча алынган интеграл; δQ - Карнонун чексиз кичине циклиндеги температурасы T болгон термостаттан, жумушчу тело алган чексиз кичине жылуулуктун саны.

Тең салмактуулуктагы системанын үзгүлтүксүз катарларын көрсөткөн, кайталанма туюк процесс үчүн төмөнкүнү жазып алабыз:

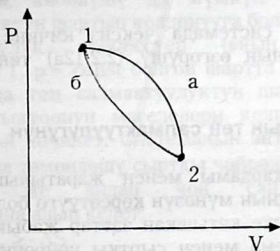
$$\oint \frac{\delta Q_{\text{кап}}}{T} = 0 \quad (2.2.9)$$

Система туюк кайталанма процесстин негизинде баштапкы абалына келсе, бул теңдемеден системанын абалынан көз каранды болгон интеграл алдындагы кандайдыр бир чоңдук да баштапкы абалына келди дегенди билдирет. Демек, бул чоңдук абалдык функция, ошондуктан $Q_{кайт} / T$ -бул функциянын толук дифференциалы.

Ошентип, термодинамиканын экинчи башталышы, мурун белгисиз болгон касиети (2.2.9) теңдеме менен аныкталынган функциянын болушун аныктайт. $Q_{кайт} = \int \delta Q_{кайт}$ абалдык функция эмес. Ошондой эле $\delta Q_{кайт}$ чоңдугу кандайдыр бир абалдык функциянын дифференциалы боло албайт, бирок $1/T$ -чоңдугуна болгон көбөйтүндүсү кандайдыр бир абалдык функциянын дифференциалы боло алат. Бул функцияга энтропия деген ат берилген жана анын дифференциалы төмөнкүдөгүдөй аныкталынат:

$$dS = \frac{\delta Q_{кайт}}{T} \quad (2.2.10)$$

Эми кандайдыр бир абалда (1) турган жабык материалдык системаны карайлы (2.4-сүрөт).



2.4-сүрөт. Кайталанма эмес (а) жана кайталанма (б) процесстерден турган цикл

Бул система а жолу боюнча 2-абалга кайталанма эмес жана кайра б жолу менен кайталанма шартта 1-абалга келсин. Системанын 1-абалдагы энтропиясын S_1 , ал эми 2-абалдагысын S_2 менен белгилейли. Анда кайталанма процесс үчүн (2.2.9) теңдеменин негизинде төмөнкүнү жазып алабыз:

$$\int_2^1 dS = S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q_{кал}}{T} \quad (2.2.11)$$

Бул жерде интегралдоонун пределдери шарттуу түрдө системанын абалдары боюнча көрсөтүлгөн. (2.2.8) теңдемени эске алуу менен 1а, 2б туюк чеги боюнча алынган интегралды сумма түрүндө жазып алабыз:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{кал\ э}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{кал}}{T} < 0$$

(2.2.11) теңдемени эске алуу менен төмөнкүнү алабыз:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{кал\ э}}{T} + S_1 - S_2 < 0 \text{ же } S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{кал\ э}}{T}$$

Жалпы жолунан кайталанма жана кайталанма эмес процесстер үчүн төмөндөгүдөй жазылат:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2.12)$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2.12a)$$

Демек, жабык системада чексиз кичине кайталанма процесстеги энтропиянын өзгөрүшү (2.2.12a) теңдеме менен мүнөздөлөт.

2.2.3 Системанын тең салмактуулугунун шарты

Энтропиянын жардамы менен жаратылышта жүргөн кубулуштардын багытынын мүнөзүн көрсөтүүгө болот. Мисалы, кандайдыр бир процеске катышкан заттар жабык системаны түзсүн жана бул система менен сырткы чөйрөнүн ортосунда жылууулук жактан орун алмашуу жок болсун дейли б.а., адиабаттык система. Анда (2.2.12a) теңдеменин негизинде төмөндөгүдөй теңдеме алынат:

$$dS \geq 0 \quad (2.2.13)$$

Обочолонгон системада, кайталанма процесс учурунда энтропия өзгөрүүсүз калса, ал эми кайталанма эмес процесстерде энтропия ар дайым өсөт. Эч бир шартта обочолонгон системада энтропия төмөндөбөйт, себеби ал термодинамиканын экинчи башталышына каршы келмек.

Демек, системанын энтропиясынын өсүшүнө алып келген процесстин жүрүү мүмкүнчүлүгү бар. Эгер обочолонгон системада кандайдыр бир процесс жүргөндө энтропия өзгөрбөсө ($dS = 0$), анда мындай процесстин түз жана тескери багытта жүрүү мүмкүнчүлүгү термодинамиканын 2-законуна каршы келбейт. Бул процеске салыштырмалуу, мындай системанын абалы тең салмактуулукта десе болот. Бул тең салмактуулуктун шартын төмөндөгүдөй түрдөгү теңдеме катарында көрсөтсө болот:

$$\delta S = 0 \quad (2.2.14),$$

Эгер бул шарт орун алса, анда обочолонгон система тең салмактуулукта болуп, системада бир гана кайталанма процесс жүрөт дегенди көрсөтөт. Эгер система тең салмактуулукта болбосо, анда кайталанма эмес процесстер жүрүп, системанын энтропиясы өсөт. Бул процесстер системанын энтропиясы максимумга келмейинче улана берет да, системанын энтропиясы максимумга жеткенде тең салмактуулук орнойт.

Демек, (2.2.14) теңдештигинин негизинде, термодинамиканын экинчи башталышы процесстин багытын аныктайт.

Ал эми система менен сырткы чөйрөнүн ортосунда жылуулук алмашуу орун алса ($Q \neq 0$), системанын энтропиясы азайышы да, көбөйүшү да мүмкүн. Мындай учурда тең салмактуулуктун шартын колдонууга болбойт.

Көпчүлүк процесстер (анын ичинде химиялык реакциялар) $T, p = \text{const}$ болгон шартта жүргөндүктөн, мындай учурларда да тең салмактуулуктун шарттын же процесстин багытын аныктоонун маселелери келип чыгат. Бул маселе төмөндөгүдөй чечилет: Системанын энтропиясынын ар кандай ΔS чоңдугуна төмөндөшү сырткы чөйрөдө жайгашкан заттардын ошончолук же андан чоң сандагы энтропиясынын жогорулашына алып келет:

$$\Delta S_{\text{сырт}} \geq -\Delta S$$

мында, $\Delta S_{\text{сырт}}$ - сырткы чөйрөнүн энтропиясынын өсүндүсү. (1.1.7a) теңдемеге ылайык, ар кандай кайталанма же кайталанма эмес чексиз кичине процесстер үчүн, система алган жылуулук төмөнкүгө барабар:

$$\delta Q = dH - Vdp + \delta W'$$

Бул туюнтманы (2.2.12) теңдемеге койсо, төмөнкү алынат:

$$TdS \geq dH - Vdp + \delta W' \quad (2.2.15)$$

Ошондой эле (1.1.7) теңдемеден:

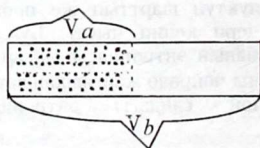
$$TdS \geq dU + pdV + \delta W' \quad (2.2.16)$$

алынат. Барабардык белгиси менен алынган (2.2.15) жана (2.2.16) туюнтмалар кайталанма абалда өзгөргөн системалардын энтропияларын эсептөөдө колдонулат.

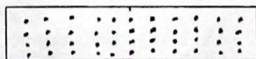
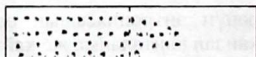
2.2.4 Энтропиянын статистикалык мүнөзү

Аз сандагы бөлүкчөлөрдөн түзүлгөн системаларга термодинамикалык методду колдонууга болбойт. Анткени, мындай шартта көпчүлүк чоңдуктардын, мисалы, басым менен температуранын мааниси жоголот, ошондой эле жылууулук менен жумуштун айырмачылыгы жоюлат. Мындай системаларда процесстин багытын аныктоонун маселелери келип чыгат. Бул маселени чечүү үчүн бир атомдон турган идеалдык газды карап көрөлү, анткени анын алга умтулуу кыймылынын кинетикалык энергиясын гана эсепке алуу жетиштүү. Атом кандай гана жайгашпасын, анын кинетикалык энергиясы аныкталынат. Атомдун таралышы боюнча, энергиянын таралышын элестетелиз.

2.5-сүрөттө бири-бири менен байланышкан эки идиш көрсөтүлгөн. Биринин көлөмү V_a , ал эми экинчиники биринчи менен биригип V_B көлөмдү түзсүн. Газдын V_a көлөмдү ээлегенге караганда сейректелип бардык көлөмдү V_B ээлөө мүмкүнчүлүгү чоң.



Төмөнкү ыктымалдуулук



Максималдуу ыктымалдуулук (тең салмактуулук абал)

2.5-сүрөт. Бири-бири менен байланышкан идиштеги газдардын өз алдынча таралуу багыты

Бул мааниде тең салмактуулуктагы абал эң ыктымалдуу абал болуп саналат. Өз алдынча жүргөн процесс V_a көлөмдү ээлеген газдын абалынан, V_b көлөмдү ээлеген абалды көздөй болот. Демек, өз алдынча жүргөн процесстерде система ыктымалдуулугу аз абалдан ыктымалдуулугу чоң абалга өтөт.

Бир атомдун V_a көлөмүндө болуу ыктымалдуулугу: V_a нын өлчөмүнө пропорциялаш. Бул мүмкүнчүлүктү $W(V_a)$ менен белгилеп, төмөндөгүдөй жазып алалы:

$$W(V_a) = C^1 V_a$$

$W(V_a)$ бир атомдун V_a көлөмүндө болуу ыктымалдуулугу: Суурактуу чоңдук. Эки атомдун бир көлөмдө болуу ыктымалдуулугу, ар бир атомдун ыктымалдуулуктарынын көбөйтүндүсүнө барабар: $W(V_a)^2$. Эгер көлөмдө ν атом кармалса, анда ар бир атомдордун V_a көлөмүндө болуу ыктымалдуулуктары - $W(V_a)$, жекече көз карандысыз ыктымалдуулуктарынын көбөйтүндүсүнө барабар:

$$W(V_a) = W(V_a)^\nu = C^\nu V_a^\nu$$

$W(V_a)$ - ν атомдун V_a көлөмүндө болуу ыктымалдуулугу. Ушундай эле эсептөөлөрдү V_b көлөмү үчүн жүргүзсө төмөкүнү берет:

$$W(V_b) = C^\nu V_b^\nu$$

$V_b > V_a$ болгондуктан $W(V_b) > W(V_a)$ болот.

Системанын энергиясынын өз алдынча таралышы сейректелген жагына көздөй жүрүү мүмкүнчүлүгү бар экендигин аныктадык. Ошондой эле өз алдынча жүргөн процесстин багыты, системанын абалынын ыктымалдуулугунун өсүш багытына дал келээрин көрсөттүк. Демек, системанын энтропиясы сыяктуу эле, абалдын ыктымалдуулугун өз алдынча жүргөн процесстердин багытын көрсөтүп тургандыгын көрдүк. Мындан абалдын ыктымалдуулугу менен энтропиянын параллелдүүлүгү келип чыгат. Бул параллелдүүлүктү $S = W$ деп жазууда кээ бир кыйынчылыктар бар, себеби энтропия экстенсивдүү чоңдук болгондуктан көлөмдүн ичиндеги бөлүкчөлөрдүн саны эки эсе чоңойгондо W чоңдугунун квадратына алып келмек. Жана өзгөрүп жаткан системанын энтропиясы же ички энергиясы жөнүндө сөз козгогондо кээ бир татаалданууларды пайда кылмак. Энтропияны ыктымалдуулуктун логарифмасы түрүндө көрсөтсө бул кыйынчылыктардан чыгууга болот:

$$S(V) = K \ln W(V) \quad (2.2.17)$$

K - пропорционалдык турактуулук. Мисалы, эгер системадагы заттын саны ν дан 2ν га өзгөрсө, анда W W^2 ка чейин өзгөрүп, ал эми энтропиянын өзгөрүшү төмөндөгүдөй болот:

$$S(V) = K \ln W(V)^2 = 2K \ln W(V)$$

Бул теңдемеден энтропия заттын санына пропорциялаш өзгөргөндүгү көрүнүп турат. Эми идеалдык газдын V_a көлөмдөн V_b көлөмгө чейин кеңейүү учурундагы энтропиянын өзгөрүшүн эсептөөгө болот.

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(V_b) - S(V_a) = K \ln(CV_b)^\nu - K \ln(CV_a)^\nu = \\ &= \nu K (\ln CV_b - \ln CV_a) = \nu K \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \end{aligned}$$

Бул жерде C турактуулугунун жоюлуп кеткендигин көрдүк жана бизди энтропиянын өзгөрүшү кызыктырса C тин маанисин билүүнүн кереги жок. Эгер $\nu = nN$ десек, анда изотермикалык шартта көлөм V_a дан V_b га кеңейгендиги энтропиянын өзгөрүшү төмөндөгүгө барабар болот:

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \quad (2.2.18)$$

K - Больцмандын турактуулугу экендиги көрүнүп турат; n - идеалдык газдын молунун саны. Бул теңдеме Больцмандын теңдемеси деген ат менен белгилүү.

Бул мисалда идеалдык газдын кичине көлөмдөгү энтропиясына караганда чоң көлөмдөгү энтропиясы чоң экендиги көрүнүп турат.

Идеалдык газдан айырмаланган татаал системалардын энтропиясын эсептөө абдан кыйын, мында системаны пайда кылган малекулалардын касиеттерин жана түзүлүшүн билүүнүн зарылчылыгы келип чыгат. Мисалы, бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишүүсүнүн натыйжасында системанын энергиясы да өзгөрөт. Экинчиден татаал системаларда бөлүкчөлөрдүн термелүү жана айлануу кыймылдары да эсепке алынуу керек. Демек, энтропия сейректелиүүчү энергиянын өлчөмү болуп эсептелинет жана андан сырткары, минималдуу энтропияга алып келүүчү өз алдынча жүргөн процесстин багытын аныктайт.

2.3. Энтропиянын өзгөрүшүн эсептөө

Кайталанма процесстердин жылуулук сандарынын негизинде (2.2.11) теңдемени колдонуу менен энтропиянын өзгөрүшү эсептелинет:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{кай}}}{T} \quad (2.3.1)$$

2.3.1. Адиабаттык процесстеги энтропия

Адиабаттык процесстерде $\delta Q = 0$ болгондуктан (2.3.1) теңдеменин негизинде, энтропия да нөлгө барабар болот. Ошондуктан, кайталанма шартта жүргөн адиабаттык процессти изоэнтропиялык деп атоого болот.

2.3.2 Изотермикалык процесстеги энтропия

Заттардын агрегаттык абалдарына жараша, аларды түзгөн бөлүкчөлөрдүн иреттүүлүгү да өзгөргөндүктөн, ага жараша системанын энтальпиясы да өзгөрөт. Фазалык өтүүлөрдө (тоңуу, эрүү, кайноо ж.б.) температура турактуу калгандыктан, энтропиянын өзгөрүшү үчүн (2.3.1) теңдемеден төмөнкү алынат:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{кай}} = \frac{Q_{\text{кай}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{ф.ө}}}{T_{\text{ф.ө}}} \quad (2.3.2)$$

$\Delta H_{\text{ф.ө}}$ жана $T_{\text{ф.ө}}$ - фазалык өтүүлөрдүн энтальпиясы менен температурасы.

Мисалы.

1. Бензол үчүн $t_{\text{кай.}} = 80,1^\circ\text{C}$ болгондо, $\Delta H_{\text{кай.}} = 30,8$ кДж/моль болсо, буулануу энтропиясын эсептегиле?

Чыгаруу:

$$\Delta S_{\text{кай.}} = \frac{30800 \text{ Дж} / \text{моль}}{353,25 \text{ К}} = 87,1 \text{ Дж} / \text{К} \cdot \text{моль} = 20,81 \text{ ккал} / \text{К} \cdot \text{моль}$$

2. Эгер бензолдун салыштырма эрүү жылуулугу $Q_C = 29,92 \text{ ккал} / \text{г}$ болсо, $[t_{\text{эр.у}} = 5,5^\circ\text{C}]$, анда эрүү энтропиясын тапкыла?

$$\text{Чыгаруу: } \Delta S = 78,1 \frac{29,92}{278,65} = 8,36 \text{ кДж / К.моль}$$

Эрүү жана кайноо кубулуштары белгилүү бир ирээтте жайгашкан болүкчөлөрдүн ирээттүүлүгүн начарлатат. Бул кубулуштарда энтропия өскөндүктөн аны системадагы баш аламандыктын чени катарында колдонсо болот.

2.1-таблицада фазалык өтүүлөрдөгү энтропиянын өзгөрүштөрү көрсөтүлгөн. Бул таблицадан эрүү энтропияларына караганда, кайноо энтропиялары чоң экендиги көрүнүп турат.

2.1-таблица

Фазалык өтүүлөрдүн энтропиясы менен температуралары, P=1атм. ΔS_m =[Дж./К.моль]				
	T _{эрүү}	$\Delta S_{эрүү}$	T _{кайн}	$\Delta S_{кайн}$
He		6,3	4,21	19,7
Ar	87,29	14,2	87,44	71,7
H ₂	13,95	8,4	20,38	44,4
N ₂	63,15	11,4	77,32	73,16
O ₂	54,39	8,16	90,18	75,6
Cl ₂	172,15	37,22	239,09	85,0
Br ₂	265,90	39,8	331,8	85,4
H ₂ O	273,15	22,0	373,15	109,0
H ₂ S	187,61	12,7	212,8	87,8
NH ₃	195,39	28,9	239,72	97,4
CH ₃ OH	175,25	18,1	337,22	104,0
CH ₃ COOH	289,76	40,4	391,45	61,9
C ₂ H ₂	278,68	35,3	353,25	87,1

Кадимки температурадагы суюктуктар үчүн, суюк жана буу фазаларында бирикмелерди пайда кылбаса, Трутондун тажрыйбалык эрежеси сакталат, б.а., бул суюктуктар үчүн эрүү энтропиялары: $\Delta S = 21 - 29_{кайн} / \text{моль.К}$. Суюк фазада ассоциаттарды пайда кылган суюктуктар үчүн $\Delta S_{кайн} > \Delta S_{трютон}$ (мисалы, суу үчүн $\Delta S_{кайн} = 27 \text{ кДж.моль.К}$), ал эми ассоциаттар буусунда пайда болгон заттар үчүн $\Delta S_{кайн} < \Delta S_{трютон}$ (мис: уксус кислотасы үчүн $\Delta S_{кайн} = 15 \text{ кДж.моль.К}$)

Ошондой эле идеалдык газдардын изотермикалык шарттарда кайталанма кеңейүү учурундагы энтропиясы эсептелинет. Мында, $Q = W$ жана

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nk \ln \frac{V_2}{V_1} = nk \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.3.3)$$

Демек, газдардын кеңейүү учурунда энтропия чоңоет.

2.3.3 Изобардык процесстеги энтропияны эсептөө

$p = \text{const}$ болгондо $\delta Q = nC_p dT$ жана

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (2.3.4)$$

Эсептөөлөрдө, жулуулук сыйымдуулуктун температурадан көз карандылыгын билүү зарыл. Жылуулук сыйымдуулуктун температурадан болгон көз карандылыгы даражалардын катарлары түрүндө (мисалы: $C = a + bT + cT^2 \dots$ а, в, с, ар бир зат үчүн тажрыйба жолу менен аныкталуучу коэффициенттер (2.2-таблица) берилсе, анда энтропия эсептик жол менен табылат. Ошондой эле C_p/T -Т дан болгон же C_p нын - $\ln T$ дан болгон көз карандылык дагы белгилүү болсо, график жолу менен эсептелинет.

2.2-таблица

Кээ бир газдар үчүн C_p нын температурадан болгон көз карандылыктары

газдар	C_p , Дж/моль · К
бир атомдуу газдар	20,79
H_2	$29,08 - 0,84 \cdot 10^{-3} T + 2,01 \cdot 10^{-6} T^2$
HCl	$28,17 - 1,81 \cdot 10^{-3} T + 1,55 \cdot 10^{-6} T^2$
Cl_2	$31,70 - 10,14 \cdot 10^{-3} T - 4,04 \cdot 10^{-6} T^2$
N_2	$27,30 + 5,23 \cdot 10^{-3} T - 0,0042 \cdot 10^{-6} T^2$
H_2S	$26,71 + 23,87 \cdot 10^{-3} T + 5,06 \cdot 10^{-6} T^2$
O_2	$25,73 + 12,98 \cdot 10^{-3} T - 0,44 \cdot 10^{-6} T^2$
CO	$26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} T - 1,17 \cdot 10^{-6} T^2$
CO_2	$26,76 + 42,26 \cdot 10^{-3} T - 14,25 \cdot 10^{-6} T^2$
CH_4	$14,32 + 74,67 \cdot 10^{-3} T - 17,43 \cdot 10^{-6} T^2$

Анчалык чоң эмес температуралык интервалда б.а. жылуулук сыйымдуулук туруктуу болгон учурларда, энтропия төмөндөгүдөй (2.3.5) теңдеменин жардамы менен эсептелинет:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2.3.5)$$

2.3.4. Изохордук процестеги энтропиянын өзгөрүшүн эсептөө

Бул учурда $\delta Q = nC_v dT$ жана

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad (2.3.6)$$

Эсептөөлөр жогоруда 2.3.3-бөлүмдө көрсөтүлгөндөй эсептелинет.

2.3.5. Идеалдык газдардын энтропиясынын өзгөрүшү

Идеалдык газдардын катышуусу менен жүргөн кайталанма процесстерде бир гана кеңейүү жумуштары аткарылса, анда энтропиянын өзгөрүшү төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\delta Q = dU + pdV \Rightarrow \delta Q = C_v dT + pdV \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{RdV}{V}$$

$$\Delta S = nC_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3.7)$$

$C_p - C_v = R$ экендиги эске алынса, төмөндөгүдөй теңдемелер келип чыгат:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.3.8)$$

жана

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3.9)$$

Бул теңдемелердин бардыгы газдар стандарттык шартка келтирилгенде, энтропиянын өзгөрүшүн эсептөөдө колдонулат.

2.3.6. Кайталанма эмес процесстердеги энтропиянын өзгөрүшү

Энтропиянын өзгөрүшү системанын баштапкы жана акыркы абалдарынан гана көз каранды, ал эми өтүү жолдорунан

көз карандысыз. Ошондуктан, кайталанма эмес процесстердеги энтропиянын өзгөрүшүн эсептөө үчүн баштапкы абалдан акыркы абалга алып келген жолдордун ичинен кайталанма процесстерден гана турган жолду тандап алуу зарыл. Мисалы, суунун эрүү чекитинен төмөнкү температурадагы (-10°C) тоңуу процессиндеги энтропиянын өзгөрүшүн б.а.

$$\Delta S = S_{[H_2O(K), T=263]} - S_{[H_2O(C), T=263]} \text{ эсептейли; мында } k\text{- катуу, } c\text{- суюк,}$$

б.а. заттардын агрегаттык абалын билгизет. 1 моль өтө муздаган суунун -10°C да тоңушу кайталанма эмес процесс, бирок сууну өтө муздаган абалынан катуу абалына кайталанма шартта төмөнкү стадиялардын жардамы менен келтирүүгө болот:

1) Сууну $T=263\text{ K}$ ден $T=273\text{ K}$ ге чейин кайталанма шартта ысытуу:

$$H_2O(c, 263\text{ K}) \rightarrow H_2O(c, 273\text{ K}). \Delta S_1 = \int_{263}^{273} C_{(c)} \frac{dT}{T};$$

2). 273 K де кайталанма шартта тоңдуруу:

$$H_2O(c, 273\text{ K}) \rightarrow H_2O(k, 273\text{ K}), \Delta S_2 = C \cdot \frac{Q_{\text{кал}}}{T};$$

3) Музду 273 K ден 263 K ге чейин кайталанма шартта муздатуу:

$$H_2O(k, 273\text{ K}) \rightarrow H_2O(k, 263\text{ K}), \Delta S_3 = \int_{273}^{263} C_{(k)} \frac{dT}{T}$$

273 K де сууну кристаллаштырууда $-79,9$ кол/г жылуулук бөлүнөт. Каралып жаткан температуралык интервалдарда суу менен муздун, жылуулук сыйымдуулуктары турактуу жана төмөндөгүдөй болот:

$$C_{(c)} = 1 \text{ кал} / \text{г} \cdot \text{K}, \quad C_{(k)} = 0,5 \text{ кал} / \text{г} \cdot \text{K}$$

Бул үч процесстеги энтропиянын өзгөрүшү 1 моль суу үчүн төмөндөгүдөй эсептелинет:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$18(1 \cdot 2,31 \lg \frac{273}{263} + \frac{-79,9}{273} + 0,5 \cdot 2,31 \lg \frac{263}{273}) = -4,93 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}$$

3. ТЕРМОДИНАМИКАЛЫК ФУНКЦИЯЛАР

3.1. Термодинамиканын негизги теңдемеси

Термодинамиканын 1-законун төмөндөгүдөй жазып алса болот:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3.1.1)$$

Эгерде процесс кайталанма шартта жумуштардын ичинен бир гана pV жумушун аткаруу менен жүрсө, анда (3.1.1) жана (2.2.10) теңдемелерден термодинамиканын 1- жана 2-закондорун бириктирип турган жалпы теңдеме алынат:

$$dU = TdS - pdV \quad (3.1.2)$$

dU процесстин жүрүү жолунан көз карандысыз болгондуктан, кайталанма жана кайталанма эмес шарттарда жүргөн процесстерге бирдей колдоно берет, б.а. $dU_{\text{кай}} = dU_{\text{кай } \varepsilon}$. Бул корутунду үстүртөн караганда туура эместей көрүнөт. Кайталанма шарттагы өзгөрүүлөрдө TdS менен δQ жана $-pdV$ менен dW теңдеш. Ал эми кайталанма эмес шартта жүргөн процесстерде $TdS > \delta Q$ жана $pdV > dW$ дан болуп, δQ менен dW нын суммасы TdS менен $-pdV$ нын суммасына барабар болот. Демек, (3.1.2) теңдеме кайталанма же кайталанма эмес шарттарда жүргөн процесстерге бирдей колдоно берет, ошондуктан U -абалдык функция.

(3.1.2) теңдемеден S жана V өзгөргөндө U -функциясы жөнөкөй закон ченемдүүлүк менен ($dU-dS$ жана $dU-dV$) өзгөргөндүгү көрүнүп турат. Ошондуктан, U ну S менен V дан функция катарында көрсөтүү маанилүү болуп эсептелинет жана $U(S, V)$ -символу менен белгиленет. Ошондой эле U ну S менен p дан же T менен V дан функция катарында көрсөтүүгө болот, бирок S менен V дан функция катарында көрсөткөндө, негизги теңдеме (3.1.2) жөнөкөй көрүнөт. (3.1.2) теңдемеден V туруктуу болгондо термодинамикалык функциялар менен туюнтулган температуранын мааниси алынат:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (3.1.3)$$

мында индекс v көлөм туруктуу дегенди билдирет. Демек, системанын көлөмү туруктуу болгондо, анын составынан жана жаратылышынан көз карандысыз энергиянын өзгөрүшүнүн (термодинамиканын 1-закону) энтропиянын өзгөрүшүнө (термодинамиканын 2-закону) болгон катышы, системанын температурасына барабар.

Ошондой эле негизги теңдемеден энтропия туруктуу болгондо, системанын көлөмү боюнча ички энергиянын жекече туундусу системанын басымын көрсөтөт:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (3.1.4)$$

Ошондой эле (3.1.2) теңдемеден кайчылаш алынган экинчи туундулары бири-бирине барабар болот:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (3.1.5)$$

себеби

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{жана} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

(3.1.5) теңдеме Максвелдин байланышкан теңдемелери деп аталат. (3.1.1) теңдеме, системалардагы бардык өзгөрүлөрдү эске алса төмөндөгүдөй жазылат:

$$dU = TdS - pdV - \phi dq - \sigma ds - mgdh \dots \quad (3.1.6)$$

ϕ - электрдик потенциал; q - заряд; σ - беттик тартылыш; s - беттик аянт. (3.1.6) теңдеме Гиббстин негизги теңдемеси деген ат менен белгилүү.

3.2. Максималдуу жана максималдуу пайдалуу жумуштар

Кайталанма шартта иштеген системадан максималдуу жумуш алса болот. Ал эми кайталанма эмес шарттагы жумуш сөзсүз кичине. (2.2.15) жана (2.2.16) теңдемелерден төмөнкүлөр алынат;

$$\delta W^1 \leq T dS - dH + Vdp \quad (3.2.1)$$

$$\delta W^1 \leq TdS - dU - pdV \quad (3.2.2)$$

Химиялык практикада $T, p = \text{const}$ (изобардык-изотермикалык процесс) жана $T, V = \text{const}$ (изохордук-

изотермикалык процесс) болгон шарттагы жүргөн процесстер эң маанилүү болуп эсептелинет.

(3.2.1) теңдемеден $T, p = \text{const}$ болгон шартта, кайталанма процессте аткарылган жумуш эң чоң болот:

$$\delta W^1 = d(TS) - dH = -d(H - TS) \quad (3.2.3)$$

же жалпы жолунан

$$\delta W^1 \leq -d(H - TS) \quad (3.2.4)$$

Изобардык-изотермикалык процессте система аткарган максималдуу жумуш, бул процессте өзгөргөн кээ бир абалдык функциянын $H - TS$ төмөндөшүнөн чоң болбойт. (3.2.4) теңдемеде кайталанма процесс үчүн (=) ал эми кайталанма эмес процесс үчүн (<) белгиси коюлат. Ушундай эле жол менен (3.2.2) теңдемеден $T, v = \text{const}$ болгон шартта жүргөн процесстер үчүн төмөндөгүдөй теңдемелер алынат:

$$\delta W^1 = -d(U - TS) \quad (3.2.5)$$

$$\delta W^1 \leq -d(U - TS) \quad (3.2.6)$$

(3.2.4) жана (3.2.6) теңдемелерди салыштыруудан төмөндөгүдөй теңдеме алынат:

$$\delta W^1 \leq -d(U - TS + pV) \quad (3.2.7)$$

(3.3.3), (3.2.5) теңдемелердеги кашанын ичиндеги абалдык функциялар Гиббстин (G) жана Гельмгольстун (F) функциялары деп аталат:

$$G = H - TS, \text{ Гиббстин функциясы} \quad (3.2.8)$$

$$F = U - TS, \text{ Гельмгольстун функциясы} \quad (3.2.9)$$

$H \equiv U + pV$ болгондуктан, (3.2.7) - (3.2.9) теңдемелерден төмөндөгүлөр алынат:

$$G = U - TS + pV \quad (3.2.10)$$

$$G = F + pV \quad (3.2.11)$$

көбүнчө G менен F Гиббстин жана Гельмгольстун энергиялары деп аталат.

(3.2.3), (3.2.5), (3.2.8) жана (3.2.9) теңдемелерден төмөнкүлөр алынат:

$$\delta W^1_{\max} = -dG \quad \text{же} \quad W^1_{\max} = -\Delta G \quad (3.2.12)$$

$$\delta W^1_{\max} = -dF \quad \text{же} \quad W^1_{\max} = -\Delta F \quad (3.2.13)$$

Демек, максималдуу жумуш туруктуу басымда жана температурада Гиббстин энергиясынын азайышына, ал эми

туруктуу көлөмдө жана температурада Гельмгольцтун энергиясынын азайышына барабар. Ошондуктан, Гиббстин энергиясы системанын изобардак-изотермикалык потенциалы (кыскача изобардык потенциал) же туруктуу басымдагы системанын эркин энергиясы, ал эми Гельмгольстун энергиясы системанын изохордук-изотермикалык потенциалы (изохордук потенциалы) же туруктуу көлөмдөгү системанын эркин энергиялары деп аталат.

3.3. Процесстин (реакциянын) багыты жана тең салмактуулук

Изобардык-изотермикалык шартта турган система пайдалуу жумуш аткарбаса (3.2.12) теңдеме, анда кандайдыр бир процесс учурунда системанын эркин энергиясы төмөндөшү же туруктуу калышы мүмкүн:

$$dG \leq 0 \quad (3.3.1)$$

б.а. мындай шартта системада кайталанма эмес процесс жүрсө, мисалы, кандайдыр бир химиялык реакция, анда системанын Гиббстик энергиясы азайат. Эгер $T, p = \text{const}$ болгон шартта реакция тескери багытта жүрсө, анда системанын Гиббстин энергиясы чоңоймок жана (3.3.1) барабарсыздыкка каршы келмек же термодинамиканын 2-законуна да каршы келмек дегендикке жатат.

Демек, (3.3.1) теңдемеге жооп берген гана кайталанма эмес процесстин багыты термодинамиканын 2-законуна туура келет. Эгерде изобардык-изотермикалык системада процесс же реакция учурунда эркин энергия өзгөрүүсүз калса, анда (3.3.1) теңдемедеги барабардык орун алат, б.а. бул учурда түз жана тескери багытта жүргөн процесстин жүрүү мүмкүнчүлүгү бирдей. Бул, ушул процеске карата система тең салмактуулук абалда болот дегендикти билдирет:

$$dG = 0 \quad (3.3.2)$$

Тең салмактуулуктун жалпы шарты төмөндөгүдөй түрдөгү теңдемелер боюнча жазылат:

$$T = \text{const}, p = \text{const} \text{ жана } \delta W^1 = 0 \text{ болгондо, } dG = 0 \quad (3.3.3)$$

Ошентип, $\delta W^1 = 0$ болгон шартта системанын абалынын изобардык-изотермикалык өзгөрүшү үчүн төмөндөгүдөй жоболор мүнөздүү:

$$\text{Эгер,} \quad dG < 0 \quad (3.3.4)$$

болсо, процесс (реакция) түз багытта жүрөт, эгер,

$$dG > 0 \quad (3.3.5)$$

болсо, процесс түз багытта жүрбөйт (бирок тескери багытта жүрүшү мүмкүн);

$$\text{эгер, } dG = 0 \quad (3.3.6)$$

болсо, бул процесске салыштырмалуу система тең салмактуулукта болот. Ушундай эле кортундуларды $\delta W^1 = 0$ болгон шартта изохордук-изотермалык потенциал үчүн айтса болот. $T, V = \text{const}$ жана $\delta W^1 = 0$ болгон шартта системанын изохордук-изотермикалык потенциалынын өзгөрүшү (3.2.13) теңдеме боюнча кайталанма процесс үчүн нөлгө барабар, ал эми кайталанма эмес процесс үчүн нөлдөн кичине болот:

$$dF \leq 0 \quad (3.3.6)$$

Демек, изобардык-изотермикалык шартта Гиббстин энергиясы (3.3.1), ал эми изохордук-изотермикалык шартта Гельмгольстун энергиялары (3.3.6) процесстердин багытынын жана системанын тең салмактуулуктарынын ченемі болот.

3.4. Гиббстин функциясынын касиеттери

3.4.1. Гиббс менен Гельмгольцтун дифференциалдык теңдемелери

Ички энергия менен энтальпия энтропиянын өзгөрүшүнөн багынычтуу болгондуктан, энтропиянын көз карандысыз чоңдук катарында колдонуу ыңгайсыз. Себеби, энтропияны түздөн түз өлчөөгө мүмкүн эмес. Гиббстин энергиясы (3.2.8) H , T , жана S тин өзгөрүшү менен өзгөрөт. Бул чоңдуктар абдан кичине мааниге өзгөргөндө Гиббстин энергиясы да абдан кичине мааниге өзгөрөт:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$H \equiv U + pV \text{ болгондуктан:}$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Анда термодинамиканын 1-жана 2- закондорун бириктирип турган теңдемени (3.1.2) эске алсак, Гиббстин энергиясы үчүн төмөнкү алынат:

$$dG = (TdS - PdV) + (pdV + Vdp) - TdS - SdT$$

же

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3.4.1)$$

Бул жаңы негизги теңдеме болуп саналат. G , p менен T дан функция болгондуктан, $G(p, T)$ деп жазылат. Басым менен температуранын өзгөрүшүнү көзөмөлдөөгө мүмкүн

болгондуктан, химияда G эн манилүү чоңдук болуп саналат. (3.1.3), (3.1.4) теңдемелер сыяктуу эле (3.4.1) теңдемден, басым жана температуранын өзгөрүшү менен Гиббстин функциясынын өзгөрүшүн көрсөткөн теңдемелер алынат:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (3.4.2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3.4.3)$$

G толук дифференциал болгондуктан 2-тартиптеги кайчылаш алынган туундулары да барабар болуу керек:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

же

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (3.4.4)$$

Бул теңдеме энтропиянын басымдан болгон көз карандылыгын, көлөмдүк кеңейүүнүн коэффициенти менен байланыштырып турат.

(3.2.9) теңдемени дифференциалдап, (3.1.2) теңдемени эске алса Гельмгольстун энергиясы үчүн төмөндөгүдөй теңдеме алынат:

$$dF = -SdT - pdV \quad (3.4.5)$$

Гельмгольстун функциясы $F(T, V)$ деп белгиленет.

Жогоруда Гиббстин функциясынын өзгөрүшүнө колдонулган методду Гельмгольцтун функциясы үчүн да колдонсок, анда (3.4.8) теңдемеден төмөндөгүлөр алынат:

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

Гельмгольцтун функциясы, Гиббстин функциясындай эле чоң мааниге ээ. Көлөмдүн жана температуранын өзгөрүшү менен

жүргөн процестерди мүнөздөөдө Гельмгольцтун энергиясынын мааниси чоң.

3.4.2 Гибстин энергиясынын температурадан көз карандылыгы. Гиббс-Гельмгольцтун теңдемеси

Энтропия дайыма оң болгондуктан, басым туруктуу болгондо температуранын өсүшү менен G нын төмөндөшүн (3.4.2) теңдеме көрсөтүп турат. Эгер абалдын энтропиясы чоң болсо G күчтүү төмөндөйт. (3.2.8) жана (3.4.2) тедемелерден Гиббстин энергиясынын температурадан болгон көз карандылыгын көрсөткөн, химияда бирден-бир негиздүү болгон Гиббс-Гельмгольцтун теңдемеси алынат:

$$G = H + T \left(\frac{dG}{dT} \right)_p \quad (3.4.6)$$

Же колдонууга ыңгайлуу болгон төмөндөгүдөй түрдөгү Гиббс-Гельмгольцтун теңдемеси тажрыйбада көп колдонулат.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = - \frac{H}{T^2} \quad (3.4.7)$$

Бул теңдеменин сол жагынан дифференциал алуу менен бул акыркы эки теңдеменин бирдей экендиги далилденет. (3.4.7) теңдемени, химиялык реакцияларга колдонгон учурда ыңгайлуу түргө келет:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

мында, G_1 - реагенттердин (баштапкы абал), ал эми G_2 - продукталардын (акыркы абал) эркин энергиялары.

(3.4.6) теңдемени G_1 менен G_2 ге колдонсок, алынган тедемелердин айырмасы төмөнкүнү берет:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_2}{T} - \frac{G_1}{T} \right) \right] = - \left(\frac{H_2}{T^2} - \frac{H_1}{T^2} \right) \quad (3.4.7a)$$

же

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

Гиббс-Гельмгольцтун теңдемеси химиялык реакциянын багыты менен, тең салмактуулукту аныктайт.

3.4.2. Гиббстин функциясынын басымдан болгон көз карандылыгы

(3.4.3)-теңдемеден системанын көлөмү белгилүү болсо, Гиббстин энергиясынын басымдан болгон көз карандылыгын алдын ала айтууга болот. V оң болгондуктан, системанын басымы өскөн сайын G чоңойот.

Энергиясы G_1 ден G_2 ге чейин өзгөргөн процесс үчүн (3.4.3) теңдемеден төмөнкү келип чыгат:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V \quad (3.4.8)$$

$\Delta V = V_2 - V_1$ -процесс учурундагы көлөмдүн өзгөрүшү.

Эркин энергиянын кандайдыр бир басымдагы (P_1) мааниси $G(P_1)$ белгилүү болсо, анда каалаган басымдагы (P_2) мааниси $G(P_2)$ (3.4.8) теңдемени интегралдоо менен аныкталынат:

$$G(P_2) = G(P_1) + \int_{P_1}^{P_2} V dp \quad (3.4.9)$$

Суюк жана катуу заттардын көлөмдөрү басымдан көз карандысыз (абдан чоң басымдан сырткары) болгондуктан, алар үчүн:

$$G(P_2) \approx G(P_1) \quad (3.4.10)$$

Газдар үчүн басымдын өзгөрүшүнүн кичине маанисинде да (3.4.9) теңдеменин оң жагындагы түзөтүүчү сумманы эске алуу керек. Ал үчүн интегралдын алдына абалдын теңдемеси $V = nRT / P$ киргизилет:

$$G(P_2) = G(P_1) + nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P}$$

анда

$$G(P_2) = G(P_1) + nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (3.4.11)$$

3.4.5 Идеалдык газдын химиялык потенциалы

Идеалдык газдын стандарттык абалы катарында, анын 1атм басымдагы абалы алынган. Анда 1атм басымдагы идеалдык газдын Гиббстин энергиясын G^0 деп белгилесек, башка каалаган

басымдагы энергия (3.4.11) теңдеме боюнча ($P_1=1\text{атм}$) аныкталат, б.а:

$$G(P) = G^0 + nRT \ln P$$

Бул теңдеме бир моль газ үчүн төмөндөгүдөй жазылат:

$$G_m(P) = G_m^0 + RT \ln P$$

Гиббстин молдук функциясы (G_m) атайын өзүнчө бир түшүнүккө ээ. Аны мындан баштап $G_m = \mu$ деп белгилесек, акыркы теңдеме төмөндөгүдөй жазылат:

$$\mu(P) = \mu^0 + RT \ln P \quad (3.4.12)$$

Гиббстин молдук функциясы: μ -химиялык потенциал, ал эми μ^0 - стандарттык химиялык потенциал деп аталат. μ^0 -белгилүү температурада турактуу мааниге ээ, ошондуктан аны кээде $\mu^0(T)$ - деп да белгилешип жүрүшөт.

Ал эми идеалдык газдардын аралашмасындагы i газынын химиялык потенциалы төмөндөгүдөй аныкталат:

$$\mu_i(p) = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (3.4.13)$$

мында, P_i - i компонентинин газдык аралашмадагы парциалдык басымы. $P_i = P N_i$ болгондуктан акыркы теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\begin{aligned} \mu_i(p) &= \mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln N_i, \\ \text{же} \\ \mu(P) &= \mu_i^0(p) + RT \ln N_i, \end{aligned} \quad (3.4.14)$$

мында p аралашманын жалпы басымы; N_i -аралашмадагы i компонентинин молдук үлүшү.

(3.4.14) теңдемедеги стандарттык химиялык потенциал - $\mu_i^0(p)$ температурадан гана көз каранды болбостон, басымдан да көз каранды. Кээ бир адабияттарда $\mu_i^0(t, p)$ -деп белгиленүүдө.

Реалдык газдардын химиялык потенциалы идеалдык газдарга колдонулган теңдеме боюнча аныкталынат. Бирок, мында басымдын ордуна фугитивдүүлүк - f деген өзгөрүлмө чоңдук колдонулат:

$$\mu(p) = \mu^0 + RT \ln f \quad (3.4.15)$$

f - басымга эквиваленттик болгон чоңдук бирдиги [атм]. Чоң эмес басымдагы реалдык газдардын химиялык потенциалын (3.4.14) теңдеме боюнча аныктаса болот. Кээ бир газдардын идеалдуулуктан четтөөсү кадимки шарттарда эле башталат. Ошондуктан, p басымдагы реалдык газдын химиялык потенциалын аныктоо үчүн, басым менен фугитивдүүлүктү байланыштырган түзөтүүнүн болушун талап кылат.

Фугитивдүүлүк менен басым төмөндөгүдөй бири-бири менен байланышкан:

$$f = \gamma \cdot p \quad (3.4.16)$$

γ -фугитивдүүлүктүн коэффициенти, ал температура менен басымдан көз каранды, бирок абдан төмөнкү басымда, басым фугитивдүүлүк бири-бирине барабар болгондо, бирге барабар болот. Фугитивдүүлүктүн коэффициентин химиялык потенциалдын теңдемесине койсок, төмөнкү алынат:

$$\mu(p) = \mu^0 + RT \ln p + RT \ln \gamma$$

Бул теңдеменин оң жагындагы биринчи эки мүчөсү идеалдык газдын химиялык потенциалына барабар, ошол себептен идеалдуулуктан четтөөнүн ченеми $RT \ln \gamma$ болуп эсептелинет.

3.5. Ачык системалар

Жогоруда айтылган корутундуларды химиялык реакцияларга колдонууга болбойт. Мисалы, (3.4.1) теңдеме боюнча, эгер $dp=0$ жана $dT=0$ болсо, Гиббстин функциясы (G) өзгөрүүсүз калат. Гиббстин функциясы экстенсивдүү чоңдук болгондуктан, системанын составы өзгөргөндө G өзгөрөт. Ал эми (3.4.1) теңдемеде G нын өзгөрүшү басым менен температуранын өзгөрүшү боюнча гана шартталат. Ошондуктан, химиялык реакциянын ж.б. процесстердин негизинде G нын кандайча өзгөрүшүн билүүнүн маселелери келип чыгат. Системанын абалын аныктоодо эки чоңдуктан сырткары

системанын составынын өзгөрүшүн да билүү зарыл. Демек, G ны $G(p, T)$ функциясы деп жазуунун ордуна, $G(p, T, n_1, n_2, \dots)$ деп жазуу керек. Мында n_1 -биринчи заттын саны, n_2 -экинчи заттын саны ж.б.у.с.

G нын жалпы өзгөрүшүн төмөндөгүдөй көрсөтүүгө болот:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, \dots} \cdot dn_2 + \dots \quad (3.5.1)$$

Бул теңдемеден $G - p, T, n_1, n_2 \dots$ чоңдуктарынын өзгөрүшүнө жараша G функциясы өзгөрөт дегендикти билдирет. Мисалы, биринчи заттын саны dn_1 ге өзгөргөндө, G Гиббстин

энергиясы $\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ - коэффициентти менен аныкталган

чоңдукка жараша өзгөрөт.

Эгер процесс учурунда системанын басымы менен температурасы өзгөрүп, составы өзгөрбөсө, анда (3.5.1) теңдеме жөнөкөйлөнөт:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT \quad (3.5.2)$$

Системада мындай өзгөрүүлөр орун алганда, анын Гиббстик функциясынын өзгөрүшү (3.4.1) теңдемесине жараша болот. Анда төмөндөгүдөй теңдештиктерди жазып алууга болот.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} = V \quad (3.5.2) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} = -S \quad (3.5.3)$$

Бул теңдемелер (3.4.2) жана (3.4.3) теңдемелер сыяктуу, айырмасы мында системанын составынын туруктуулугу ачык көрсөтүлгөн.

Система бир гана заттан турса G экстенсивдүү чоңдук болгондуктан анын өзгөрүшү заттын санына пропорциялаш өсөт, б.а.

$$G = n_1 G_{1m} = n_1 \mu_1$$

Мында G_{1m} - Гиббстин молдук функциясы же 1-заттын химиялык потенциалы. Мындан төмөнкү келип чыгат:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T} = \mu_1$$

Демек, эгерде системада 1 гана зат болсо, ошол заттын химиялык потенциалы (μ_1) системадагы ошол заттын өзгөрүшүнө жараша, ошол зат үчүн Гиббстин функциясынын өзгөрүшүн чагылдырат.

Ал эми системада бир нече зат болсо, бул учурда да химиялык потенциал μ_1 , 1-затты системага кошкондо системанын Гиббстик энергиясынын өзгөрүшүн чагылдырат. Бирок мында μ_1 - системанын составынан көз каранды болот. Эгерде системанын басымы, температурасы жана 1-компоненттен башка заттардын составы турактуу кармалса, анда төмөнкү коэффициенттин чоңдугу n_1, n_2, \dots составдагы системага абдан аз санда 1-зат кошулганда, анда G чоңдугунун кандайча өзгөрүшүн көрсөтөт.

$$\mu_1(p, T, n_1, n_2, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \quad (3.5.4)$$

Демек, i компонентинин химиялык потенциалы системанын составынан көз каранды. Мисалы, эгерде 1 л 10% этанолдун суудагы эритмесине 1 тамчы этанолду кошкондогу dG нын чоңдугу менен, ушундай эле өлчөмдөгү этанолду 70% этанолдун суудагы эритмесине кошкон учурдагы dG нын чоңдугунан айырмаланат.

(3.5.1) теңдеме, (3.5.2)-(3.5.4) теңдемелердин негизинде жөнөкөйлөнөт:

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$\text{же} \quad dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.5.5)$$

Мында, \sum - (гректин сигма тамгасы) системанын бардык i компоненттери боюнча суммасын белгилөө үчүн колдонулат.

(3.5.5) теңдеме химиялык термодинамиканын негизги теңдемеси болуп саналат жана термодинамиканын химиядагы көпчүлүк колдонулуштарынын негизи катарында кызмат кылат.

4. ЭРИТМЕЛЕР

4.1. Жалпы түшүнүктөр

Эки же андан көп компоненттерден турган, составы эригичтигине жараша өзгөрүлмөлүү жана термодинамикалык жактан туруктуу гомогендик система **эритме** деп аталат. Агрегаттык абалдары боюнча эритмелерди газ (г), суюк (с), жана катуу (к) эритмелер деп бөлүнөт:

1. Газ абалындагы эритмелерге, газдардын газдардагы эритмеси же газдык аралашмалар кирет, мисалы, аба.

2. Суюк эритмелерге, суунун же ар кандай органикалык эриткичтердин негизинде жасалган жана ошондой эле жаратылышта кездешкен эритмелер кирет.

3. Катуу эритмелерге куймалар, кээ бир кристаллдар менен жаратылыштагы минералдар мисал боло алат.

Эритмелер эриген заттардан жана эриткичтерден турат. Концентрациясы ашыкча алынган компонент **эриткич** деп аталат. Каныккан эритмелердеги эриген заттардын концентрацияларын, заттардын ошол эриткичтердеги эригичтиги деп аталат. Электролиттик диссоциация кубулушунун байкалышы боюнча электролиттердин жана электролит эместердин эритмелери деп бөлүнөт. Полимерлердин эритмелери кээ бир касиеттери боюнча чыныгы эритмелерге кошулса, ал эми кээ бир касиеттери боюнча коллоиддик эритмелерге кошулат. Эритмелер белгилүү шарттарда гомогендиги бузулганда, коллоиддик эритмелерди пайда кылышы мүмкүн, мисалы, туман, булут, түтүн, чаң, аэрозолдор, золдор, эмульсиялар.

Ошондуктан, эритме дегенде биз көлөмдүн бардык чекиттеринде физикалык жана химиялык касиеттери бирдей болгон гомогендик системаны түшүнөбүз.

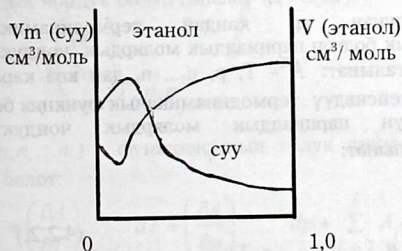
Эритмелер химиялык бирикмелерден составынын белгилүү чекте үзгүлтүксүз өзгөрүшү боюнча айырмаланат. Адам баласынын турмуш-тиричилигинде суюк эритмелердин мааниси абдан чоң, мисалы, медицинада дары-дармектердин суюк эритмелери көп колдонулат. Эритмелерди эриген заттын санына жараша; суюлтулган жана концентрацияланган; эриткичке карата: суу эритмелери, органикалык эриткичтердеги эритмелер ж.б.; суутек ионунун концентрацияларына байланыштуу, кислоталык, нейтралдык жана щелочтуу деп бөлүнөт. Эритмелердин касиеттери эриткичтин касиеттеринен бир топ айырмаланат; мисалы,

эритмелердин кайноо температуралары жогору болсо, ал эми тоңуу температуралары төмөн болот.

4.2. Парциалдык молярдык чоңдуктар

Парциалдык молярдык чоңдуктар деген эмне? Бул чоңдук тууралуу химиялык потенциалды түшүндүрүүдө бир аз токтолгонбуз. Парциалдык молярдык чоңдукту көлөм боюнча түшүндүрүп көрөлү: абдан чоң көлөмдөгү сууга 1 моль сууну кошсок, фазанын көлөмү 18 см^3 ка чоңоет. Бул чоңдук таза суунун молдук көлөмү болуп саналат. Чоң өлчөмдөгү таза этанолго 1 моль сууну кошкондо, анын көлөмү 14 см^3 ка өскөндүгү аныкталган. Бул мисалда суунун молекулаларына салыштырмалуу спирттин молекулалары абдан көп болгондуктан, 14 см^3 суунун бир молекуласы абдан көп сандагы спирттин молекуласы менен курчалган учурдагы көлөм болуп саналат. Спирт-спирттин ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөргө салыштырмалуу, суу менен спирттин молекулалары башкача өз ара аракеттенишкендиктен көлөм 18 см^3 ка эмес 14 см^3 ка өстү. Бул таза этанолдогу суунун парциалдык молдук көлөмү болуп саналат (4.2.1-сүрөт). Заттын парциалдык молярдык көлөмү, заттын бир молуну абдан чоң көлөмдөгү эритмеге кошкондогу өзгөргөн көлөмдүн өлчөмү боюнча аныкталат:

$$\Delta V = V_A (X_A \cdot X_B) \Delta n_A$$



4.2.1-сүрөт. Эритмедеги суу менен этанолдун парциалдык молярдык көлөмү

Парциалдык молярдык чоңдуктарды өлчөөдө, эритменин составы бир моль затты кошкондо өзгөрүүсүз калуу керек. Ошондуктан, абдан чоң көлөмдөгү эритмеге, бир моль зат кошулуп өлчөнөт.

Эгер белгилүү өлчөмдөгү аралашмага, абдан аз сандагы А заты кошулса, анда акыркы теңдеме төмөндөгүдөй жазылат:

$$dV = V_A(X_A \cdot X_B) dn_A$$

X_A жана X_B составдагы эритмеге абдан аз өлчөмдө А затын кошкондо, көлөм $V_A(X_A \cdot X_B) dn_A$ га өзгөрөт. Ал эми ошол эле составдагы эритмеге В затын кошкондо, көлөм $V_B(X_A \cdot X_B) dn_B$ га өзгөрөт. Ошондуктан, абдан аз санда А жана В затын кошкондо жалпы өзгөрүү төмөндөгүдөй болот:

$$dV = V_A(X_A \cdot X_B) dn_A + V_B(X_A \cdot X_B) dn_B$$

Бул учурда V А жана В заттарынын санынан көз каранды болгон абалдык функциясы болот. Ошол себептен, dV-толук дифференциал жана төмөндөгүдөй жазылышы мүмкүн:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B$$

Акыркы эки теңдемеден, парциалдык молдук көлөм жекече туунду катарында көрсөтүлүшү мүмкүн:

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B}; \quad V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} \quad (4.2.1)$$

Жалпы жолунан ар кандай термодинамикалык функцияларга таандык болгон парциалдык молярдык чоңдуктары төмөндөгүдөй аныкталынат: А – T, p, $n_1 \dots n_k$ дан көз каранды болгон ар кандай экстенсивдүү термодинамикалык функция болсо, анда А чоңдугунун парциалдык молярдык чоңдуктары төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\bar{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.2.2.)$$

мында, $n_{j \neq i}$ - i компонентинен башка бардык компоненттердин составы, i затын кошууда өзгөрүүсүз калат дегенди билдирет. \bar{A}_i

чоңдугу T , p жана i ден башка бардык компоненттердин составы турактуу болгон шартта абдан чоң системага 1 моль i заттын кошкон учурдагы A функциясынын өзгөрүшүн мүнөздөйт.

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} ; \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} ; \quad \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

i компоненттин химиялык потенциалы төмөндөгүдөй аныкталган (3.5.4)-теңдеме:

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

Ар кандай термодинамикалык функциялар боюнча аныкталынган химиялык потенциалдардын ичинен акыркысы гана парциалдык молярдык чоңдук болуп саналат ($\mu_i = G_{i,m}$):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = G_{i,m}$$

$A(T, p, n_1, \dots, n_i)$ - функциясынын толук дифференциалы төмөндөгүдөй болот:

$$dA_i = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \sum_{i=1}^i A_i dn_i \quad (4.2.3)$$

Мында, n_j же $n_{j \neq i}$, i компонентинен башка компоненттердин составы туруктуу болот дегенди билдирет. Экинчиден A Эйлердин теоремасы боюнча төмөнкүгө барабар:

$$A = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} n_i + \sum_{i=1}^k A_i n_i \quad (4.2.4)$$

мисалы:

$$H = \sum_{i=1}^k H_{i,m} n_i; \quad V = \sum_{i=1}^k V_{i,m} n_i; \quad G = \sum_{i=1}^k G_{i,m} n_i; \quad \text{ж.б.}$$

А функциясынын толук дифференциалы;

$$dA = \sum_{i=1}^k A_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i dA_i$$

(4.2.3) менен (4.2.5) теңдемелерди барабарласа, Гиббс-Дюгемдин жалпы теңдемеси алынат:

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p,n_j} dT - \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T,n_j} dp + \sum_{i=1}^k n_i dA_i = 0 \quad (4.2.6)$$

$$T, p = \text{const болгондо:} \quad \sum_{i=1}^k n_i dA_i = 0$$

$$A=G \quad \text{болгон} \quad \text{учурда} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_j} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} = V$$

болгондуктан төмөндөгү алынат:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (4.2.7)$$

(Гиббс-Дюгемдин теңдемеси); абалдын изотерма-изобардык өзгөрүү учурунда:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (4.2.8)$$

Акырында бир эскертип кетчү нерсе. Молдук көлөм оң сан, бирок парциалдык молдук көлөм терс болушу да мүмкүн. Мисалы, абдан чоң көлөмдүгү сууга 1 моль MgSO_4 кошулганда, жалпы көлөм $1,4 \text{ см}^3$ ка азайгандыгы далилденген. Демек, аныктама

боюнча таза суудагы $MgSO_4$ тузунун парциальдык молярдык көлөмү $-1,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ туз кошулганда суунун структурасы бузулуп, сольватташуу процессинин негизинде жалпы көлөм азаят.

4.3. Идеалдык жана суюлтулган эритмелер Раул жана Генринин закондору

Өзүнүн буусу менен тең салмактуулукта турган суюктукту элестетели. Системанын бардык чекитинде химиялык потенциал бирдей болгондуктан $\mu_{(c)} = \mu_{(r)}$, суюктуктун химиялык потенциалын буунун химиялык потенциалы боюнча, б.а. буунун басымы менен туюндурууга болот [(3.4.12-теңдемени кара)]:

$$\mu(c) = \mu(z) = \mu^0 + RT \ln(P, \text{атм}).$$

Бууну идеалдык касиетке ээ десек, анда таза эриткичтин химиялык потенциалы $[\mu_A^*(c)]$ төмөндөгүдөй болот:

$$\mu_A^*(c) = \mu_A^0 + RT \ln(P_A^0),$$

P_A^0 - таза эриткичтин буусунун басымы; $\mu_A^*(c)$ - таза компоненттин химиялык потенциалы.

Эгер система бир нече компоненттен турса, анда А суюктугунун химиялык потенциалы баштагыдай эле буусунун химиялык потенциалына барабар:

$$\mu_A(c) = \mu_A(z) = \mu_A^0 + RT \ln(P_A, \text{атм})$$

Акыркы эки теңдемеден төмөнкү алынат:

$$\mu_A(c) = \mu_A^*(z) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^0}\right) \quad (4.3.1)$$

Акыркы маселе $\left(\frac{P_A}{P^0}\right)$ -катышын өзгөртүп алууда турат. Эгер А компоненти эритмеде жок болсо ($P_A=0$), бул катыш нөлгө барабар, ал эми суюктук бир эле А затынан турса $P_A=P_A^0$ болуп бул катыштын мааниси 1 болот.

Раул идеалдык эритменин үстүндөгү буунун басымы үчүн төмөндөгүдөй закон ченемдүүлүк болорун аныктаган.

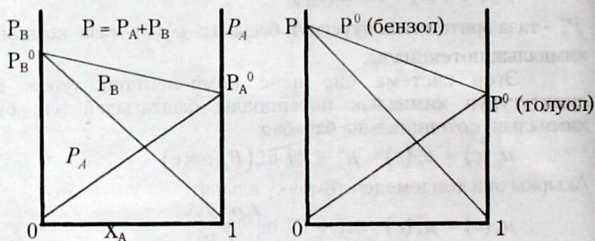
$$P_A = X_A P_A^0 \quad \text{Раулдун закону} \quad (4.3.2)$$

мында, X_A А затынын молдук үлүшү, P_A нын мааниси 0 дөн P_0 чейин өзгөрөт (4.2а-сүрөт).

А эриткич, ал эми В эриген зат болсо, анда X_A ны эриген заттын молдук үлүшү X_B боюнча туюндуруп, Раулдун законун төмөндөгүдөй өзгөртүп жазып алууга болот:

$$P_A = (1 - X_B) P_A^0; \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B \beta \quad (4.3.2)$$

Химиялык жактан бири-бирине жакын болгон компоненттерден пайда болгон кээ бир эритмелер Раулдун законуна канааттандырыларлык баш ийет. Мисалы, 4.2-сүрөттө бензол менен толуолдон турган эритменин үстүндөгү бензолдун P_A ; толуолдун P_B ; парциалдын басымдары, ошондой эле буунун басымдарынын ($P = P_A + P_B$) компоненттердин составынан болгон көз карандылыгы көрсөтүлгөн. Эритменин составынын бардык интервалында Раулдун законуна баш ийген эритмелер **идеалдык эритмелер** деп аталат (4.2-сүрөт).



4.2-сүрөт. а-идеалдык эритменин буусунун басымы; б-бензол-толуол аралашманын үстүндөгү буунун басымы

Окшош эмес заттардын эритмелеринде Раулдун законунан четтөө болот, бирок мында да абдан суултулган эритмелерде $X \approx 1$ (4.3-а сүрөт) бул закон орун алат.

Идеалдык эмес эритмелердин үстүндөгү экинчи компоненттин буусунун басымы, өтө аз концентрацияда болгон заттын санынан түз сызыктуу көз карандылыкта болоору байкалган, бирок бул көз карандылык Раулдун законуна жооп берген түз сызыкка дал келбейт. (4.3.6-сүрөт). Демек, эриген зат менен эритменин үстүндөгү эриген заттын буусунун басымы төмөндөгүдөй теңдемеге баш ийет:

$$P_B = X_B K_B \quad \text{Генринин закону} \quad (4.3.3)$$

мында, X_B - эриген заттын молдук үлүшү, ал эми K_B -басымдын бирдигине ээ болгон турактуулук.

Генринин законуна баш ийген системалар, Раулдун законуна баш ийген эритмелерден идеалдуулугу боюнча төмөн болуп, идеалдык суюлтулган эритмелер деп аталат.

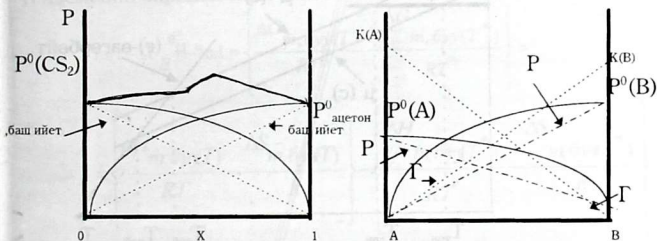
Раулдун законун жыйынтыктаган тажрыйбалык маалыматтардын негизинде (4.3.1) теңдемени төмөндөгүдөй жазып алууга болот:

$$\mu_A(C) = \mu_A^0 + RT \ln(X_A) \quad (4.3.4)$$

Суюк эритмедеги заттардын санына жараша, компоненттердин химиялык потенциалын туюнтуп турган бул теңдеме эритменин идеалдыгын көрсөткөн экинчи маанилүү теңдеме болуп саналат.

а) Раулдун (P) закону

б) Генринин (Г) закону



4.3-сүрөт. Раул менен Генринин закондору колдонулган об­ластар: а) CS_2 -ацетон аралашмасындагы Раулдун закону­нун четтелиши; б) Раул (P) менен Генринин (Г) закондоруна баш ийген об­ластары

4.4. Учма эмес эриген заттардын эритмелери Коллигативдик касиеттер

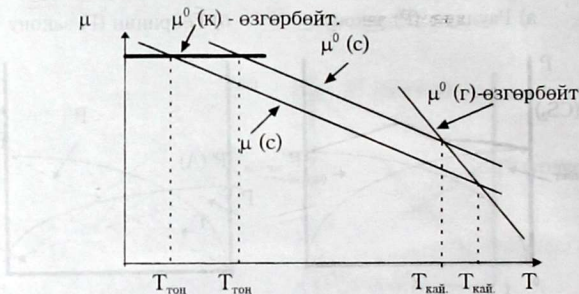
Идеалдык эритмелердин тоңуу температурасынын төмөндөшү, кайноо температурасынын жогорулашы жана осмостук басымына окшогон касиеттери эриген заттардын санынан гана көз каранды, ал эми алардын жаратылышынан көз

каранды эмес. Ушул себептен бул касиеттер коллигативдүү деп аталат жана молекуланын санынан көз каранды болот.

Коллигативдүү касиеттердин заттардын санынан болгон көз карандылыгын чечүүдө төмөндөгүдөй эки божомол кабыл алынган:

1. эриген зат учма эмес болсун, б.а. бул бууда (газ фазасында) бир гана эриткичтин молекулалары бар дегендикке жатат;

2. катуу эритмеде эриген зат эрибесин. (4.3.4) тендеменин негизинде: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln X_A$ - эриткичтин (A) химиялык потенциалы, эриген затты кошкондо $RT \ln X_A$ - (X_A - эриткичтин молдук үлүшү) чоңдугуна азаят (4.4-сүрөт). Ошондой эле бул сүрөттөн суюктуктун химиялык потенциалынын азайышы менен кайноо температуранын жогорулашы жана тоңуу температураларынын төмөндөшү көрүнүп турат.



4.4-сүрөт. Эриткичтин химиялык потенциалынын эриген заттын санына X_A жараша азайышы. $\mu^0(к)$, $\mu^0(с)$, жана $\mu(г)$ - катуу, суюк, газ абалдарындагы эриткичтин химиялык потенциалдары

4.4.1. Эритменин кайноо температурасынын жогорулашы

Эритмедеги эриткичтин химиялык потенциалы $\mu_A(с)$, буудагы потенциалына $\mu_A^0(г)$ (эриген зат учма эмес

болгондуктан $\mu_A(c) = \mu_A^0(z)$ барабар болгондо эритме менен буунун ортосунда тең салмактуулук орнойт:

$$\mu_A^0(z) = \mu_A(c) = \mu_A^0(c) + RT \ln X_A \quad (4.4.1)$$

мындан төмөнкү алынат:

$$\ln(1 - X_B) = \left\{ \mu_A^0(z) - \mu_A^0(c) \right\} / RT = \Delta G_{m, \text{буу}, (T)} / RT$$

X_B -эриген учма эмес, экинчи компоненттин молдук үлүшү; $\Delta G_{m, \text{буу}, (T)}$ -таза эриткичтин бууланышы үчүн Гиббстик молдук функциясы. Эритменин кайноо температурасы $X=0$ болгон учурда T^* болот, ошондуктан бул учурда жогорку теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\ln 1 = \Delta G_{m, \text{буу}, (T)} / RT^* .$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ барабардыгын эске алуу менен бул акыркы эки теңдеменин биринен экинчисин кемитсе төмөнкү алынат:

$$\begin{aligned} \ln(1 - X_B) - \ln 1 &= \left\{ \frac{\Delta G_{m, \text{буу}}(T)}{RT} - \frac{\Delta G_{m, \text{буу}}(T^*)}{RT^*} \right\} = \\ &= \left\{ \frac{\Delta H_{m, \text{буу}}(T)}{RT} - \frac{\Delta S_{m, \text{буу}}(T)}{R} \right\} - \left\{ \frac{\Delta H_{m, \text{буу}}(T^*)}{RT^*} - \frac{\Delta S_{m, \text{буу}}(T^*)}{R} \right\} \end{aligned}$$

$1 - X_B = Y$ деп, $\ln Y$ - функциясын катарга ажыратса төмөнкү алынат:

$$\ln Y = 1/Y + 1/Y^2 + \dots$$

же X_B абдан кичине болгондо теңдеменин оң жагы X_B болот:

$$\ln(1 - X_B) = -X_B$$

Эгер, $X_B \ll 1$ болсо, кайноо температуранын өсүшү абдан кичине болот. Ошондуктан, буулануунун энтальпиясы менен энтропиясын тундуу деп кароого болот:

$$\Delta H(T) \approx \Delta H(T^*) \text{ жана } \Delta S(T) \approx \Delta S(T^*) .$$

Муну акыркы теңдемеге койсо, энтропиялык кошулуучулар жоюлушуп, энтальпиялык кошулуучулары калат:

$$X_B = -\frac{\Delta H_{m, \text{буу}}}{R} \left(-\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) = -\frac{\Delta H_{m, \text{буу}}}{R} \left(\frac{T^* - T}{T \cdot T^*} \right)$$

$T \approx T^*$, $T^* - T = \Delta T$ белгилесек, анда кайноо температуранын чоңоюшу үчүн төмөндөгүдөй теңдеме алынат:

$$\Delta T_{\text{кай}} \approx \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{m, \text{буу}}} \right) X_B \quad (4.4.2)$$

Суюлтулган эритмелер үчүн, молдук үлүштөн молялдуулукка өтсө төмөнкү алынат:

$$\Delta T_{\text{кай}} \approx \left(\frac{RT^{*2} M_A}{\Delta H_{m, \text{буу}} 1000} m \right) = Em \quad (4.4.3.)$$

M_A -эриткичтин молекулалык массасы, $E = RT^{*2} M_A / \Delta H_{m, \text{буу}} 1000$

- эбулиоскопиялык турактуулук же кайноо температуранын молдук жогорулашы деп аталат. Алынган теңдемелерде (4.4.2) жана (4.4.3) эриген заттын жаратылышын көрсөткөн чоңдуктар жок, бир гана анын саны эсепке алынган. Ошондуктан, «коллигативдик» деген термин колдонулду. Кайноо температуранын жогорулашы эриткичтин касиетинен көз каранды.

Кайноо температуранын жогорулашы, учма эмес кошулмалардын салыштырма молекулалык массаларын аныктоодо колдонулат:

$$\Delta T_{\text{кай}} = Em = E \frac{1000 g_B}{g_A M_B} \quad (4.4.4)$$

g_B менен g_A - эриген зат менен эриткичтин массалары грамм менен; M_B - эриген заттын молекулалык массасы.

4.4.2. Тоңуу температурасынын төмөндөшү

Эритменин тоңуу температурасынын чекитинде, таза катуу заттын (эриген зат катуу эриткичте эрибейт деп божомолдонот)

химиялык потенциалы, эриген затты (B) кармаган эриткичтин химиялык потенциалына барабар:

$$\mu_A^0(\kappa) = \mu_A(C) = \mu_A^0 + RT \ln X_A \quad (4.4.5)$$

Бул теңдеменин (4.4.1)-теңдемеден айырмасы: буунун химиялык потенциалынын ордуна, эритмеде эриткичтин химиялык потенциалы жазылгандыгында. Демек, (4.4.2) теңдемеге окшош теңдеме жазып алса болот:

$$\Delta T_{\text{мон}} \approx \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta \bar{H}_{m, \text{мон}}} \right) X_B \quad (4.4.5a)$$

Мында $\Delta T = T^* - T$ - тоңуу температуранын төмөндөшү; T^* - таза катуу эриткичтин тоңуу чекити; $\Delta \bar{H}_{m, \text{мон}}$ - эрүүнүн молдук энтальпиясы; Суюлтулган эритмелер үчүн, молдук үлүштөн молялдуулукка өтсө төмөнкү алынат:

$$\Delta T_{\text{мон}} \approx \left[\frac{RT^{*2} M_A}{\Delta \bar{H}_{m, \text{мон}} 1000} \right] m = Km$$

мында, M_A - эриткичтин молекулалык массасы;

$$\left[\frac{RT^{*2} M_A}{\Delta \bar{H}_{m, \text{мон}} 1000} \right] = K \text{ эритменин тоңуу температурасынын}$$

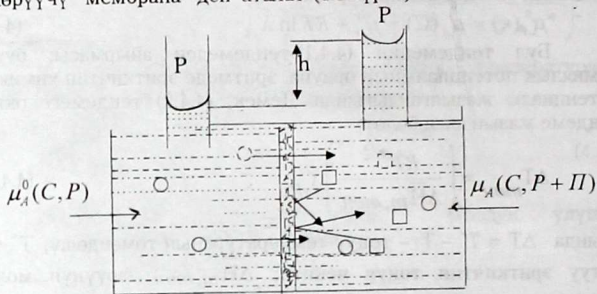
молялдык төмөндөшү же криоскопиялык турактуулук деп аталат. Ал ушул эриткич үчүн эриген заттын жаратылышынан көз карандысыз жана формалдуу түрдө $m=1$ болгондо $\Delta T_{\text{мон}} = K$ болот. Тажрыйбада, тоңуу температурасынын төмөндөшү боюнча (4.4.4 теңдемедей эле), учма эмес заттардын салыштырма молекулалык массаларын аныктоого болот:

$$\Delta T_{\text{мон}} = Km = K \frac{1000 g_B}{g_A M_B} \quad (4.4.6)$$

4.4.3. Осмос

Эриткичтин молекуласын өткөрүп, эриген заттын молекуласын өткөрбөгөн мембрана аркылуу эриткичтин эритмеге

өтүшү *осмос* деп аталат. Мындай мембрана жарым өткөрүүчү мембрана деп аталат (4.5-сүрөт).



4.5-сүрөт. Осмос ө-эриткичин молекуласы;
□-эриген заттын молекуласы.

Эриген заттын баш аламан таралышынын негизинде аралашмадагы эриткичин химиялык потенциалы таза эриткичтикіне караганда аз (энтропиялык эффект), ошондуктан мембрананын эки жагындагы суюктуктардын химиялык потенциалдары теңелмейинче, эриткичин эритмеге өтүшү күтүлөт. Басымдын өсүшү менен химиялык потенциал өскөндүктөн төмөндөгүдөй барабардык орун алганда тең салмактуулук орнойт:

$$\mu_A^0(C.; \text{басым}=P) = \mu_A(C.; X_B; \text{басым}=P+\Pi) \quad (4.4.7)$$

П-системаны тең салмактуулука алып келүү үчүн эритмеге таасир эткен кошумча осмостук басым. Эриген зат төмөндөгүдөй эсепке алынат:

$$\mu_A(C.; X_B; P+\Pi) = \mu_A^0(C.; P+\Pi) + RT \ln X_A \quad (4.4.8)$$

басымдын өзгөрүшү төмөндөгүдөй эске алынат:

$$\mu_A^0(C.; P+\Pi) = \mu_A^0(C.; P) + \int_P^{P+\Pi} V_M^0 dP \quad (4.4.9)$$

(4.4.7)-(4.4.9) теңдемелерден тең салмактуулуктун шарты үчүн төмөнкү алынат:

$$\mu_A(C.; X_B; P+\Pi) = \mu_A^0(C.; P) + \int_P^{P+\Pi} V_M^0 dP + RT \ln X_A$$

же

$$-RT \ln X_A = \left(\int_P^{P+II} V_M^0 dP \right) \Rightarrow -RT \ln (1 - X_B) = \int_P^{P+II} V_M^0 dP \quad (4.4.10)$$

Суюлтулган эритмелер үчүн акыркы теңдеме жөнөкөйлөнөт:

$$RT \ln (1 - X_B) \approx X;$$

жана биз караган басымдын аралыгында эриткичтин молдук көлөмү (V_m^0) өзгөрбөйт деп божомолдосок, V_m^0 -ди койсо болот:

$$RT X_B = V_m^0 \Pi \quad \text{же} \quad \Pi = \frac{RT X_B}{V_m}$$

Эриген заттын молдук үлүшү абдан кичине болгондуктан:

$$X_B = \frac{n_B}{n_A}; \quad (n_B + n_A) \approx n_A \quad \text{жана} \quad n_A V_m^0 = V \quad \text{болот.}$$

Анда Вант-Гоффтун теңдемеси алынат:

$$\Pi = RT \frac{n_B}{V} = RTC_B \quad (4.4.11)$$

C - эриген заттын молярдуулугу.

4.4.4. Осмостук басымдын биологиялык мааниси

Клетканын метаболизми үчүн осмостун мааниси чоң. 37°C кишинин канынын, лимфасынын жана ткандарынын осмостук басымы 7.7 атм. өсүмдүктөрдүн ткандарынын осмостук басымы 5-20 атм. болсо, ал эми чөлдөрдөгү өсүмдүктөрдүкү 170 атм. жетет. өсүмдүктүн клеткасындагы суусунун осмостук басымы, топурактагы эритменин осмостук басымынан чоң болгондо гана өсүмдүк нормалдуу өсүшү мүмкүн. Өсүмдүктүн тамырынан баштап бүт жалбырагына чейин суунун таралышын камсыз кылган негизги күч осмос басымы болуп саналат.

5. ФАЗАЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУКТАР

5.1. Негизги түшүнүктөр

Тоңуу, эрүү, кайноо жана ферромагнетизмдик кассиеттердин пайда болушу заттардын фазалык өзгөрүштөрү менен байланыштуу, ал эми бул процесстерде заттардын химиялык составы туруктуу калат. Бул главада термодинамиканы колдонуу менен тиги же бул процесстердин жүрүү ыктымалдуулуктарынын ылдамдыктарын эмес фазалык өтүүлөрүн карайбыз. Эгер катуу заттын химиялык потенциалы $\mu(k)$, суюк заттын химиялык

потенциалынан $\mu(c)$ кичине болсо, анда катуу фаза туруктуу болуп суюктук химиялык потенциалын төмөндөтүү менен бара-бара тоңот. Нормалдык температурада алмаздын химиялык потенциалы, графиттикени караганда чоң болгону менен алмаз графитке өтпөйт. Себеби, бул процесстин жүрүшү үчүн алмаздын кристаллдык торчосунун өзгөрүлүшү зарыл, ал нормалдуу температурада өтө жай жүрөт. Тең салмактуулуктун орнолушунун ылдамдыгы кинетикалык маселе болуп эсептелинет, ал термодинамикада каралбайт.

Газдарда, суюктуктарда жана суюк эритмелерде бөлүкчөлөр кыймылдуу болгондуктан тең салмактуулук бат орнойт, бирок катуу заттардын термодинамикалык жактан туруксуздугу (токтоп калышы) мүмкүн. Тең салмактуулукта болгон системанын бардык чекитинде химиялык потенциал бирдей болот. Мисалы, системанын бир жериндеги химиялык потенциалы $\mu(1)$, ал эми экинчи жериндеги $\mu(2)$ болсун дейли. Эгер биринчи жеринен экинчи жерине dn сандагы зат өтсө, анда биринчи жериндеги Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү - $\mu(1)dn$, экинчисинде $+\mu(2)dn$ болот. Энергиянын жалпы өзгөрүшү $dG = [\mu(2) - \mu(1)]dn$ болот. Эгер $\mu(1) > \mu(2)$ болсо, Гиббстин функциясынын кемиши менен системанын биринчи жеринен экинчи жерине өтөт. $\mu(1) = \mu(2)$ болгондо энергиянын өзгөрүшү токтолуп, заттардын таралышы теңдешет.

Химиялык потенциалдын бардык жерде туруктуулугунун принциби, ар кандай фазалардын ортосундагы тең салмактуулуктарга да колдонулат. Мисалы, суюктук өзүнүн буусу менен тең салмактуулукта турса, анда суюктуктун каалаган чекитиндеги химиялык потенциалы буунун каалаган чекитиндеги химиялык потенциалына барабар.

5.2. Биринчи тектеги фазалык өтүүлөр

5.2.1. Клапейрондун теңдемеси

Заттын ар кандай агрегаттык абалдары белгилүү басым менен температурада тең салмактуулукта болушу мүмкүн. Ар кандай фазалардын тең салмактуулугунун шарты болуп, заттын химиялык потенциалдарынын барабардыгы болуп эсептелинет. Мисалы α жана β фазалары үчүн:

$$\mu^{\alpha}(P, T) = \mu^{\beta}(P, T) \quad (5.2.1)$$

Бул жерде даража түрүндө жазылган α жана β , заттар же заттардын касиеттери ушул α жана β фазаларына тиешелүү дегенди билдирет. (5.2.1) теңдеме бирдей басымда (P) жана бирдей температурада (T) аткарылат б.а. $P^\alpha = P^\beta$ жана $T^\alpha = T^\beta$ болгондо, P ны T дан функция кылып бул теңдемени чыгарганда эки фазанын чегин көрсөткөн ийри сызыктын теңдемеси алынат. Суюктук-газдын жана катуу зат-газдын бөлүнүш чектери үчүн P нын T дан болгон ийри сызыктуу көз карандылыгы, буунун басымынын температурадан болгон көз карандылыгы көрсөтөт.

T менен P ны абдан аз санга өзгөрткөндө, эки фаза тең тең салмактуулук абалын сактаса, анда жаңы химиялык потенциалдары да бири-бирине барабар болот. Ошондуктан, потенциалдардын өзгөрүштөрү да бири-бирине барабар:

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

же (3.4.1) теңдеме боюнча:

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP$$

Мында, S_m^α жана S_m^β - α жана β фазаларынын молдук энтропиялары, ал эми V_m^α жана V_m^β - алардын молдук көлөмдөрү. Теңдемени төмөндөгүдөй өзгөртүп алууга болот:

$$(V_m^\alpha - V_m^\beta) dP = (S_m^\alpha - S_m^\beta) dT$$

же

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (5.2.2)$$

Мында, $\Delta S_m = S_m^\alpha - S_m^\beta$ жана $\Delta V_m = V_m^\alpha - V_m^\beta$. (5.2.2) теңдеме Клапейрондун теңдемеси деп аталып, ар кандай фазалык өтүүлөргө (эрүү, кайноо ж.б.) так колдонулат.

5.2.2. Катуу зат - суюктуктун бөлүнүш чеги

Кандайдыр бир температурадагы (T_p) эрүү процессине, эрүүнүн молдук энтальпиясы - $\Delta H_{m,эп}$ туура келет. Демек, $\Delta H_{m,эп}/T_p$ эрүүнүн молдук энтропиясына барабар болгондуктан, Клапейрондун теңдемеси (5.2.2) төмөндөгүдөй түргө келет:

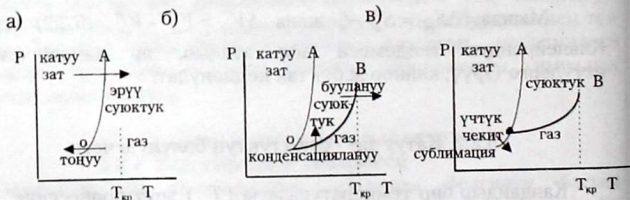
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,эп}}{T_p \cdot \Delta V_{m,эп}} \quad (5.2.3)$$

$\Delta V_{m,эp}$ - эрүү учурунда молдук көлөмдүн өзгөрүшү.

Эрүүнүн энтальпиясы оң, ошондой эле көлөмдүн өзгөрүшү да оң (кээ бир учурларды эсепке албаганда), бирок өтө чоң эмес. Демек, dP/dT -жантаю бурчу чоң жана оң сан (кээде терс) болуп эсептелинет. Температура менен басым катуу жана суюк заттардын абалдарына өтө аз таасирин тийгизгендиктен $\Delta H_{m,эp}$ менен $\Delta V_{эp}$ температурадан да басымдан да көз каранды эмес десек акыркы теңдеме оңой интегралданат:

$$P = P_1 + \left(\frac{\Delta H_{m,эp}}{\Delta V_{m,эp}} \right) \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) \quad (5.2.4)$$

Алынган теңдеме, фазалык диаграммада фазалардын бөлүнүш чектери үчүн б.а. катуу зат менен суюктуктун тең салмактуулугун көрсөткөн P нын T дан болгон көз карандылык ийри сызыгынын теңдемеси болуп эсептелинет. P_1 менен T_1 -бул ийри сызыктын кээ бир чекиттериндеги басым менен температура. (5.2.4) теңдеме фазалардын бөлүнүү чектерин 5.1-а сүрөттө чийилгендей көрсөтө алат: ОА-сызыгы P жана T менен мүнөздөлгөн катуу зат- суюктуктун тең салмактуулук абалдарын көрсөткөн ийри сызык. ОА-сызыгынын сол жагы заттын катуу абалына туура келсе, ал эми оң жагы суюк абалын белгилейт.



5.1-сүрөт. Заттын агрегаттык абалдарынын басым жана температурадан болгон көз карандылыгы

Сүрөттө стрелка "эрүү", "тоңуу" ж.б. фазалык өтүү процесстерин көрсөтүү үчүн колдонулган.

5.2.3. Суюктук - газ фазаларынын бөлүнүш чектери

Булануу учурундагы энтропиянын өзгөрүшү буулануу энтальпиясы ΔH боюнча аныкталат. Эгер буулануу учурундагы молдук көлөмдүн өзгөрүшү болсо, анда Клайпейрондун теңдемеси төмөндөгүдөй жазылат:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m, \text{буу}}}{T_{\text{буу}} \Delta V_{m, \text{буу}}}$$

мында $\Delta H_{m, \text{буу}}$ оң, дайыма оң жана чоң сан. Демек, dP/dT мурунку учурга (5.2.3) караганда абдан кичине, бирок дайыма оң мааниге ээ. Бул чоңдуктун маанисин божомолдуу түрдө Трутондун эрежеси боюнча эсептеп көрүүгө болот:

$$\frac{\Delta H_{m, \text{буу}}}{T_{\text{буу}}} = 84 \text{ Дж/Кмоль, ал эми идеальдык газ үчүн:}$$

$\Delta V_{m, \text{буу}} \approx 30 \text{ л/моль}$. Мындан жантаюунун мааниси $4 \cdot 10^{-2} \text{ атм/К}$ же $dT/dP = 25 \text{ К/атм}$; бул басым 1 атм. өзгөргөндө кайноонун температурасы 25К ге өзгөрөт дегендикке жатат.

Басымдын чоңоюшу менен газдын көлөмү азайгандыктан, басымдын чоңоюшу менен dP/dT - өсөт (5.1.6-сүрөт ОВ- ийри сызыгы). Суюктуктун көлөмү эске алынбаса жана газды идеалдуу деп божомолдосок, анда газдын көлөмүн $V_m(r) = RT/P$ менен алмаштырып жазып алууга болот. Мындай шартта Клайпейрондун теңдемеси төмөндөгүдөй түргө келет:

$$d\left(\frac{\ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_{m, \text{буу}}}{RT^2}; \quad (5.2.5)$$

Бул теңдеме Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси деген ат менен белгилүү. Эгер $\Delta H_{\text{буу}}$ температуурадан көз каранды эмес деп божомолдосок, анда (5.2.5) теңдемени интегралдап төмөндөгүдөй түрдө өзгөртүп жазып алса болот:

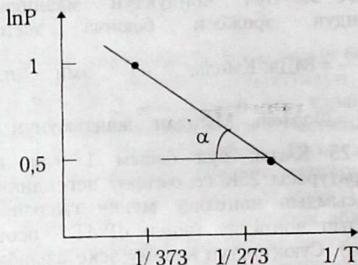
$$\ln P = \text{const} - \frac{\Delta H_{m, \text{буу}}}{RT}; \quad (5.2.6)$$

же

$$P = P_1 \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{m, \text{буу}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \quad (5.2.7)$$

мында, P - кандайдыр бир T дагы басым. Бул формула P - T координатасында суюктук менен газдын чогуу болгон абалдарын көрсөткөн OB -ийри сызыгын берет (5.1-б сүрөт). Температура (T) критикалык температурадан (T_K) чоң болгондо ($T > T_K$) суюк фаза жоюлгандыктан, бул ийри сызыктын уландысы болбойт. Критикалык чекитке туура келген бул абал 5.1-сүрөтө B чекитине туура келет.

(5.2.6) теңдеме $\ln P$ - $1/T$ координатасында түз сызыкты берет (5.2-сүрөт). Бул түз сызыктын жантаюу бурчунун (α) тангенсин: $\operatorname{tg} \alpha = \Delta H_{\text{буу}}$ болгондуктан график жолу боюнча $\Delta H_{\text{буу}}$ менен $\Delta S_{\text{буу}}$ аныкталынат.



5.2-сүрөт. Буунун басымынын тескери температурадан болгон көз карандылыгы

5.2.4. Газ - катуу заттын ортосундагы бөлүнүүчү чек

Акыркы каралган маселе учурундагы буулануунун энтальпиясын сублимациянын (кургак айдоонун) энтальпиясы менен алмаштырып, Клапейрон-Клаузиустун теңдемесине (5.2.5) алып келген ошол эле божомолдоолорду колдонсок, сублимациянын буусунун басымы үчүн төмөнкү туюнтмалар алынат:

$$d\left(\frac{\ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta H_{m, \text{субл.}}}{RT^2}$$

$$P = P_1 \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{m, \text{сүйг.}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \quad (5.2.8)$$

Сублимациянын молдук энтальпиясы буулануунун молдук энтальпиясынан чоң болондуктан, бул теңдеме чоң жантаюуга ээ болгон сызыкты берет (5.1 в сүрөт).

5.2.5. Абалдын диаграммасы

Заттын агрегаттык абалдарынын, б.а системадагы катуу-суюк-газ же заттардын ар кандай кристаллдарынын модификацияларынын ортосундагы тең салмактуулуктардын сырткы чоңдуктардан болгон көз карандылыгын көрсөткөн диаграмма абалдын же фазалык диаграмма болот. Заттын үч агрегаттык абалдарынын ортосундагы тең салмактуулуктарыны көрсөткөн диаграмма 5.1, в-сүрөт тө көрсөтүлгөн.

Геометриялык жактан үч чектелген ийри сызыктын кесилишине туура келген О чекити **үчтүк чекит** деп аталат (5.1, в-сүрөт).

Үч фазанын химиялык потенциалдары үчтүк чекитте бири - бирине барабар $\mu(\kappa) = \mu(\sigma) = \mu(\zeta)$. Демек, бул чекитке белгилүү температурадагы белгилүү басым туура келет. Мисалы, суу үчүн бул чекиттин координаты $T = 273,16\text{K}$ жана $P = 4,58$ мм сым. мам. Үч фаза басымдын же температуранын башка маанисинде чогуу "жашабайт".

Бул касиет (үчтүк чекит) температуранын шкаласын алууда колдонулган.

5.3. Фазалык тең салмактуулуктар

5.3.1. Бир компоненттүү системалар үчүн фазалар эрежеси

Бир фазадан турган системага P менен T ны таасир эткенде, анын фазалык өзгөрүшү күтүлбөсө, анда мындай системаны **б и в а р и а н т т у у** (вариантуулугу=2) деп айтышат, б.а. эркиндик даражасы $C=2$. Бул учурда температура менен басымды бири- биринен көз карандысыз кээ бир интервалда өзгөрткөндө фазанын агрегаттык абалы өзгөрбөйт. T менен P көз карандысыз параметрлер же өзгөрмөлүү чоңдуктар деп аталат.

Эгер эки фаза тең салмактуулукта турса анда көз карандысыз чоңдуктардын бирин гана өзгөрткөндө бул абал сакталышы мүмкүн.

Эгер система үч фазадан турса, тең салмактуулукту сактоо үчүн температура менен басымды бирдей өгөртүүгө болбойт. Бул учурда система *и н в а р и а н т у у*, б.а. анын эркиндик даражасы болбойт, $C=0$.

Фазанын санын f менен белгилесек, жогорууда айтылгандарды төмөндөгүдөй формуланын жардамы менен белгилеп алууга болот:

$$C = 3 - f \quad (5.3.1)$$

Бул бир компонент кармаган системалар үчүн фазалар эрежеси.

5.3.2. Гиббстин фазалар эрежеси

Эгер фазаларды түзгөн компоненттердин концентрациялары белгилүү болсо, анда ар бир фазанын толук составын аныктоого болот. Молдук үлүштөрдүн суммалары $X_1+X_2+\dots+X_k=1$ болгондуктан, фазанын толук составын аныктоо үчүн, $K-1$ компоненттин молдук үлүшүн билүү жетиштүү. Ал эми f фазадан турган системанын составын аныктоо үчүн, $f(k-1)$ компоненттин концентрациясын билүү керек. $f(k-1)$ - өзгөрүлмөлүү чоңдуктардын жалпы саны.

Демек, системага таасир эткен сырткы чоңдуктардын саны $2(T,P)$ болсо, анда бардык өзгөрүлмөлүү чоңдуктардын жалпы саны $f(k-1) + 2$ болот. Эгер фазалардын ортосунда тең салмактуулук болсо, көз карансыз өзгөрүлмөлүү чоңдуктардын саны азаят.

Тең салмактуулуктагы ар бир фазаны түзгөн компоненттердин химиялык потенциалдары (μ_i) бири-бирине барабар болот:

$$\mu_1(1 - \text{фаза}) = \mu_2(2 - \text{фаза}) \dots = \mu_i(f - \text{фаза})$$

Химиялык потенциалдардын барабардыгын көрсөткөн бул барабардыктардын саны фазалардын санына (f) караганда бирге кем болот: $f-1$. Мындай теңдемелердин саны көп компоненттүү ($i=k$) системада $(f-1)k$ болот. $f(k-1)+2$ өзгөрүлмөнүн эркин өзгөрүшүн ар бир теңдеме азайтат. Ошондуктан эркиндик даражалардын жалпы саны төмөндөгүгө барабар:

$$C = f(k-1) + 2 - k(f-1)$$

же

$$C = k - f + 2 \quad (5.3.2)$$

Бул теңдеме *Гиббстин фазалар эрежеси* деген ат менен белгилүү, f - фазалардын жалпы саны.

Көлөмдүн бардык чекиттеринде химиялык составы жана физикалык абалдары боюнча бирдей болгон материя - *ф а з а* деп аталат.

Эритме бир фазаны түзөт. Муз-бир фаза. Туздардын каныккан эритмесиндеги ар бир туздун кристаллдары өзүнчө башка-башка фазаларды түзөт.

Мисалы, эритмеде муз, NaCl менен KNO₃ туздарынын кристаллдары болсо, катуу фазалардын саны үч (муз, NaCl менен KNO₃ кристаллдары) болот.

k - компоненттердин саны деген эмне? Системанын составын аныктоо үчүн жетиштүү болгон заттардын эң кичине саны - компоненттердин саны деп аталат.

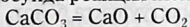
Эгер системаны түзгөн заттар бири-бири менен реакциялашышпаса, анда аны түзгөн заттардын саны - компоненттердин санына барабар болот. Мисалы, этанолдун суудагы эритмеси - эки компоненттүү система. Ал эми системада химиялык реакция жүрсө: $A + B = L + M$, анда A, B, L, M заттардын концентрациялары химиялык тең салмактуулук учурунда көз каранды өзгөрүлмөлөр боло албайт.

Тең салмактуулукта баштапкы заттардын химиялык потенциалдары, пайда болгон заттардын химиялык потенциалдарына барабар болот:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_L + \mu_M$$

Бул эркиндик даражаны чектейт дегендикке жатат. Ошондуктан, варианттуулук бирге кемийт, б.а. компоненттердин саны 4 эмес 3 болот дегендикке жатат. Ал эми системада *r* реакция жүрсө, анда системанын варианттуулугу *r* ге азаят.

Нормалдуу шарттарда H₂, O₂ жана H₂O (буу) үч компоненттүү система болот, себеби мындай шарттарда алардын ортосунда реакция жок. Ал эми төмөндөгүдөй тең салмактуулукта:



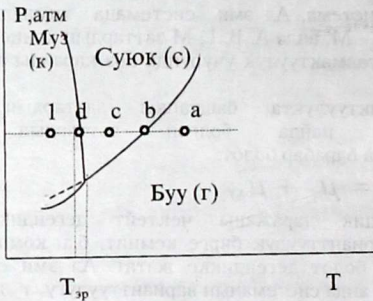
заттардын саны үчкө барабар, ал эми компоненттердин саны 2 болот.

5.3.3. Бир компоненттүү системалар

k = 1 болгондуктан, бир компоненттүү системалардын варианттуулугу $C = 3 - f$ болот. Система бир гана фазадан турганда $C=2$ болот жана P менен T көз карандысыз өзгөрүшү мүмкүн.

Эки фаза тең тең салмактуу абалда болсо, анда $C=1$ болот. Бул кандайдыр бир температураны белгилесек, басымды өзгөртүүгө биздин акыбыз жок дегендикти билдирет. Же кандайдыр бир басымды белгилесек, анда буу менен суюктук (же суюктук менен катуу зат) белгилүү бир гана температурада тең салмактуулукка келет дегендикти билдирет. Ошондуктан, берилген басымда суюктуктун кайноо чекити белгилүү температурада жетишилет.

Эгер системада үч фаза тең тең салмактуулукта турса, анда $C=0$ болот. Ошондуктан белгилүү температура менен басымда гана бул өзгөчө абалга келебиз, б.а. бул абал системанын жеке касиети болуп эсептелинет. Суу үчүн бул абал үчтүк чекитке дал келет 5.3-сүрөт О- чекити. О-чекитинде $P=0,006$ атм, $T=273,16$. Демек ушул гана абалда үч фаза тең тең салмактуулукта болот.



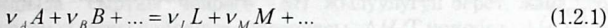
1 атм. басымда а чекитине туура келген системаны муздатууда, в чекитине чейин суу газ абалында болот; в чекитинде системада суу менен суунун буусу тең салмактуулукта болот.

Температураны дагы төмөндөткөндө система бир фазалуу суюк область (с чекитинин жаны) аркылуу температурасы $T_{эп} = 273,15$ болгон d чекитине келет. Бул чекитте (d) суюк фаза менен муз тең салмактуулукта болот. Температураны дагы бир аз төмөндөткөндө системада бир гана катуу фаза калат. Бул чекитте (l) $C=1$.

6. ХИМИЯЛЫК РЕАКЦИЯНЫН БАГЫТЫ

6.1. Негизги түшүнүктөр

Эгер системада химиялык реакция жүрсө, анда заттардын башка заттарга айланышынын негизинде, бардык абалдык термодинамикалык функциялардын өзгөрүшү күтүлөт. Экстенсивдүү функциялардын өзгөрүшү системанын акыркы жана баштапкы абалдарын мүнөздөгөн функциялардын айырмасына барабар. Эгер реакция жалпы түрүндө төмөндөгүдөй түрдө берилсе:



анда

$$\Delta U = (\nu_L U_L + \nu_M U_M) - (\nu_A U_A + \nu_B U_B);$$

$$\Delta H = (\nu_L H_L + \nu_M H_M) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B);$$

$$\Delta F = (\nu_L F_L + \nu_M F_M) - (\nu_A F_A + \nu_B F_B);$$

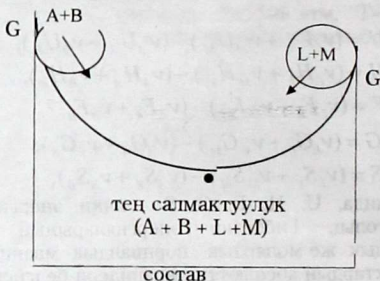
$$\Delta G = (\nu_L G_L + \nu_M G_M) - (\nu_A G_A + \nu_B G_B);$$

$$\Delta S = (\nu_L S_L + \nu_M S_M) - (\nu_A S_A + \nu_B S_B);$$

мында, U, H, F, G, S - ички энергиянын, энтальпиянын, Гельмгольц, Гиббстин энергияларынын жана энтропиянын молярдык же молярдык порциалдык маанилери. Бул молярдык чоңдуктардын абсолюттук маанилери белгисиз. Бирок реакциянын жүрүшүндө бул чоңдуктардын өзгөрүшү тажрыйбалык жол менен аныкталышы мүмкүн.

Химиялык реакциялар аягына чейин жүрө бербестен реакцияга катышкан баштапкы жана пайда болгон заттардын концентрациялары өзгөрүүсүз калган тең салмактуулук абалга чейин жүрөт. Кээде тең салмактуулук абалда пайда болгон заттардын концентрациялары баштапкы заттардыкына караганда абдан чоң болгондуктан, реакция бүтү деп эсептелинет. Көпчүлүк керектүү учурларда пайда болгон заттар менен баштапкы заттардын концентрациялары тең салмактуулук абалда болот. Ошондуктан, реакциянын ар кандай шарттарында термодинамиканы колдонуу менен заттардын тең салмактуулук концентрацияларыны алдын ала айтуу маселелери келип чыгат. Реакцияны керектүү болгон багытка жылдыруу б.а. максималдуу продукта алуу үчүн температура менен басымды кандайча өзгөртүүгө болорун термодинамика жооп берет.

Ар кандай процесстердин табигий багыты, химиялык потенциалдын азайыш багытына туура келерин биз билебиз. Бул идея жалпы болуп эсептелинет. $A+B \rightleftharpoons L+M$ реакциясынын багытын $A+B$ жана $L+M$ аралашмаларынын химиялык потенциалдарынын маанилерин эсептеп алып айтууга болот. Эгер $A+B$ аралашмасынын эркин энергиясы (же химиялык потенциалы) $L+M$ аралашманыкына караганда чоң болсо, солдон оңду көздөй реакциянын жүрүү мүмкүнчүлүгү болот. Ал эми тескерисинче $L+M$ аралашманын эркин энергиясы чоң болсо, анда реакция энергиянын азайышы менен б.а. оңдон солду көздөй жүрөт (6.1-сүрөт).



6.1-сүрөт. Өз алдынча жүрүүчү реакциялардын багыты

$\Delta G > 0$ болгондо реакция өз алдынча көрсөтүлгөн багытта жүрөт. Системанын эркин энергиясы анын энтальпиясы жана энтропиясы менен төмөндөгүдөй байланышкан: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Сырткы чөйрөнүн энтропиясынын өзгөрүшү ΔH чоңдугунда жашырылган. Ошондуктан, энтропияны кайрымсыз чачыраган энергиянын өлчөмүн аныктоочу чоңдук деп коюшат. Эгер $p = \text{const}$ болгондо системанын энтальпиясы ΔH ка өзгөрсө, сырткы чөйрөгө өткөн жылуулуктун саны $-\Delta H$ болуп, энтропиясынын өзгөрүшү $\Delta H/T$ болот. Демек реакциянын багытын билүү үчүн энтальпия менен энтропияны билүү керек. Төмөнкү температураларда $T\Delta S$ - чоңдугунун өлчөмү кичине болгондуктан $\Delta G \approx \Delta H$. Эгер $T\Delta S \approx 0$ болсо, экзотермикалык реакциялар үчүн ($\Delta H < 0$); $\Delta G < 0$ болот. Жогорку температураларда (же ΔH

кичине болгондо) $T\Delta S$ - чоңдугу басымдуу болгондуктан $\Delta G \approx T\Delta S$. Мындай учурларда ΔS оң болсо, ΔG терс болуп, реакция аралашманын энтропиясынын максималдуу өсүш багытын көздөй жүрөт. Табигый өзгөрүштүн багытын, жалпы энтропия аныктайт. $T\Delta S$ басымдуу болгон учурда, ааламдын (система менен сырткы чөйрөнүн) энтропиясынын өзгөрүшү, демек, реакциянын табигый багыты системадагы энтропиясынын өзгөрүшү менен аныкталынат. ΔH басымдуу болгон учурда, сырткы чөйрөнүн энтропиясынын өзгөрүшү басымдуулук кылат. Экзотермикалык реакцияда сырткы чөйрөгө $-\Delta H$ жытуулугун берет, жана ушул себептен сырткы чөйрөнүн энтропиясы $-\Delta H/T$ чоңойот. ΔH менен $T\Delta S$ тин маанилери бири бирине жакын болгон учурларда алардын белгилери менен маанилерин эсепке алуу зарыл.

6.2. Химиялык өзгөрүлмө

Реакцияга кирген заттардын саны, өздөрүнүн стехиометриялык коэффициенттерине пропорциялаш өзгөрөт. Реагенттердин массаларынын өзгөрүшүн химиялык өзгөрүлмө деп аталган чоңдук менен мүнөздөө ыңгайлуу. Бул чоңдук кээде реакциянын жүрүш саны деп да айтылат. (1.2.1)-реакциясынын $(\nu_A A + \nu_B B + \dots = \nu_L L + \nu_M M + \dots)$ баштапкы учурунда б.а. реакция жүрө элек кезде баштапкы заттардын молдорунун саны n_A^0 жана n_B^0 болсун. Жана реакциянын негизинде молдорунун саны n_L^0 жана n_M^0 болгон L жана M заттары пайда болсун дейли. Анда A жана B заттарынын реакцияга кире элек бөлүгүн n_A жана n_B менен белгилейли. Ар бир заттын молдорунун өзгөрүшү стехиометриялык коэффициенттерине ν_i пропорциялаш болгондуктан, баштапкы заттардын санынын өзгөрүшүнө “минус” белги жазылса, ал эми пропорционалдуулуктун коэффициенти (ξ -кси) бардык заттар үчүн бирдей болот:

$$(n_A - n_A^0) = \xi \cdot \nu_A; \quad -(n_B - n_B^0) = \xi \cdot \nu_B; \quad n_L = \xi \cdot \nu_L; \quad n_M = \xi \cdot \nu_M$$

ξ - коэффициентти химиялык өзгөрүлмө же реакциянын жүрүш саны деп аталат да, төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\xi = \frac{(n_A - n_A^0)}{\nu_A} = \frac{(n_B - n_B^0)}{-\nu_B} = \frac{n_L}{\nu_L} = \frac{n_M}{\nu_M}; \quad (6.2.2)$$

Химиялык өзгөрүлмө ар дайым оң сан болуп саналат, себеби $n_A - n_A^0 < 0$ жана $n_B - n_B^0 < 0$. Чексиз кичине процесс үчүн:

$$d\xi = \frac{dn_L}{\nu_L} \quad (6.2.3)$$

6.3. Химиялык тең салмактуулуктун турактуулугу

$T, P = \text{const}$ болгондо жогоруда көрсөтүлгөндөй (6.1-кара) химиялык реакциянын багыты Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү боюнча аныкталынат. Системанын эркин энергиясы:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{болгондуктан, } T \text{ жана } P \text{ турактуу}$$

болгондо эркин энергиянын өзгөрүшү реакцияга кирген заттардын саны менен химиялык потенциалдары боюнча аныкталынат:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{же (6.2.3)-теңдемеден:}$$

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (6.3.1)$$

Реакциянын бир жүрүшү үчүн, $\mu = \text{const}$ деп (6.3.1) теңдемени интегралдаса төмөнкү алынат:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_0^1 \sum_i \nu_i \mu_i d\xi; \quad \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (6.3.2)$$

Системадагы реакцияга катышкан компоненттердин концентрациялары химиялык потенциалга таасирин тийгизгендиктен, $\mu = \text{const}$ болгон шарт составы өзгөрүүсүз калган системаларда гана аткарылынышы мүмкүн. Ал эми $T, P = \text{const}$ болгондо заттардын санынын өзгөрүшү, алардын катыштарынын өзгөрүшүнө таасирин тийбеген көлөмү абдан чоң системаларда гана мындай шарт аткарылат.

Газ фазасында жүргөн реакциялар үчүн (6.3.2) жана (3.4.15) теңдемелерден төмөнкү алынат:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_i RT \nu_i \ln f_i \quad (6.3.3)$$

идеалдын газдардын аралашмасы үчүн:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_i RT \nu_i \ln P_i \quad (6.3.4)$$

ал эми эритмелерде жүргөн реакциялар үчүн:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, P) + \sum_i \nu_i RT \ln \alpha_i \quad (6.3.5)$$

Тең салмактуулук абалга жеткенде $\Delta G = 0$ болгондуктан, (6.3.3)-(6.3.5) теңдемелерден төмөнкүлөр алынат:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = -RT \ln f_i^{\nu_i} \quad (6.3.6)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, P) = RT \ln Pa_i^{\nu_i} \quad (6.3.7)$$

же $T = \text{const}$ болгондо:

$$Pa_i^{\nu_i} = K_T = \exp \left(- \sum \frac{\nu_i \mu_i^0(T)}{RT} \right) \quad (6.3.8)$$

$T, P = \text{const}$ болгондо:

$$Pa_i^{\nu_i} = K_a = \exp \left(- \frac{\sum \nu_i \mu_i^0(T, P)}{RT} \right) \quad (6.3.9)$$

K_T жана K_a - фугитивдүүлүктөр жана активдүүлүктөр аркылуу туюнтулган тең салмактуулуктун турактуулуктары.

(1.2.1) түрдө жазылган реакциялар үчүн (6.3.8) жана (6.3.9) теңдемелерден төмөндөгүлөр алынат:

$$K_T = \frac{f_L^{*V} \cdot f_M^{*M}}{f_A^{*V} \cdot f_B^{*V}} \quad (6.3.10)$$

$$K_{\alpha} = \frac{\alpha_L^{*vL} \cdot \alpha_M^{*vM}}{\alpha_A^{*vA} \cdot \alpha_B^{*vB}} \quad (6.3.11)$$

“*”-белги менен тең салмактуулуктагы фугитивдүүлүктөр менен активдүүлүктөрдү белгилөө үчүн колдонулду, алардын мааниси системанын жаратылышынан, басымдан жана температурадан көз каранды. (6.3.6)-жана (6.3.7)- теңдемелердин негизинде, (6.3.3)- жана (6.3.5)-теңдемелер төмөндөгүдөй жазылат:

$$\Delta G = RT \ln \prod_i f_i^v - RT \ln K_T \quad (6.3.12)$$

$$\Delta G = RT \ln \prod_i f_i^v - RT \ln K_{\alpha} \quad (6.3.13)$$

$T, p = \text{const}$ болгон шартта алынган бул теңдемелер [(6.3.12) жана (6.3.13)], реакциянын изотерма-изобаралык теңдемелери деп аталат. (1.2.1)-реакциясы үчүн изотерма-изобаралык теңдемелер төмөндөгүдөй жазылат:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{f_L^v f_M^v}{f_A^v f_B^v} \right) - RT \ln \left(\frac{f_L^{*v} f_M^{*v}}{f_A^{*v} f_B^{*v}} \right) \quad (6.3.14)$$

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{\alpha_L^v \alpha_M^v}{\alpha_A^v \alpha_B^v} \right) - RT \ln \left(\frac{\alpha_L^{*v} \alpha_M^{*v}}{\alpha_A^{*v} \alpha_B^{*v}} \right) \quad (6.3.15)$$

Бул теңдемелердеги “*”-белги менен белгиленген тең салмактуулуктагы фугитивдүүлүктөр менен активдүүлүктөрдүн маанилери жана алардын катыштары температура, басым жана системанын жаратылышы аркылуу берилет. Алардын маанилерин каалагандай өзгөртүүгө мүмкүн эмес. (6.3.14)-(6.3.15)-теңдемелердин биринчи кошулуучуларындагы фугитивдүүлүктөр менен активдүүлүктөр каалагандай берилет, мисалы, синтез үчүн алынуучу баштапкы заттардын составы ж.б..

Демек, изотерма-изобаралык теңдеме абдан чоң системада каалаган катышта алынган баштапкы жана кийинки (пайда болгон) заттардын ортосунда химиялык реакциянын бир жүрүшүндө өзгөргөн Гиббстин энергиясын мүнөздөйт.

Көпчүлүк учурларда тажрыйбалык маалыматтардан фугитивдүүлүктөр менен активдүүлүктөрдү колдонууга мүмкүнчүлүк болбогондуктан, тең салмактуулуктун турактуулуктарын аныктоодо активдүүлүктүн ордуна суюлтулган эритмелер же идеалдык газдардын аралашмалары үчүн -концентрация, ал эми фугитивдүүлүктүн ордуна басым колдонулат. Бул учурда изотерма -изобаралык теңдеме төмөнкү түргө келет. Идеалдык газдар үчүн:

$$\Delta G = RT \ln \prod_i p_i^{v_i} - RT \ln K_p; \quad (6.3.16)$$

эритмелер жана идеалдык газдар үчүн:

$$\Delta G = RT \ln \prod_i X_i^{v_i} - RT \ln K_x; \quad (6.3.17)$$

$$\Delta G = R \ln \prod_i C_i^{v_i} - RT \ln K_c; \quad (6.3.18)$$

мында C -молярдык концентрация, б.а. 1л көлөмгө туура келген эритмедеги же газдын аралашмасындагы i бөлүкчөсүнүн молунун саны. (6.3.13)-теңдеме молялдуулуктун шкаласында мындай жазылат:

$$\Delta G = RT \ln \prod_i m_i^{v_i} - RT \ln K_m \quad (6.3.19)$$

m_i -1кг эриткичке туура келген заттын молунун саны.

Жалпы түрдө жазылган (1.2.1)-реакциясы үчүн, тең салмактуулуктардын турактуулуктары үчүн төмөнкүлөр алынат:

$$K_p = \frac{P_L^{*v_L} \cdot P_M^{*v_M}}{P_A^{*v_A} \cdot P_B^{*v_B}} \quad (6.3.20)$$

$$K_X = \frac{X_L^{*v_L} \cdot X_M^{*v_M}}{X_A^{*v_A} \cdot X_B^{*v_B}} \quad (6.3.21)$$

$$K_C = \frac{C_L^{*v_L} \cdot C_M^{*v_M}}{C_A^{*v_A} \cdot C_B^{*v_B}} \quad (6.3.22)$$

$$K_m = \frac{m_L^{*v_L} \cdot m_M^{*v_M}}{m_A^{*v_A} \cdot m_B^{*v_B}} \quad (6.3.23)$$

Газдардын абалдары идеалдуулуктан четтемеинче, бул тең салмактуулуктун турактуулуктары туруктуу калат (божомолдуу эсептөөлөрдө 30атм. чейин). Ал эми эритмелерде, өзгөчө электролиттин эритмелеринде абдан суюлтулган эритмелерде гана аткарылат.

Идеалдык газдар үчүн $p_i = \frac{n_i}{VRT} = C_i RT$ болгондуктан K_p менен K_C нын байланышы төмөндөгүдөй болот:

$$K_p = K_C (RT)^{(v_L + v_M - v_A - v_B)} \quad (6.3.24)$$

мындан, $v_L + v_M = v_A + v_B$ болгондо, б.а. газдык фазадагы реакциянын көлөмү өзгөрүүсүз калса $K_p = K_C$ болот.

Эгерде реакция $T, V = \text{const}$ болгон шартта жүрсө, реакциянын багыты Гельмгольцтун энергиясы боюнча аныкталынат (3.3.6-теңдеме).

$$\Delta F < 0 \quad (6.3.25)$$

болгондо реакция түз багытта жүрөт.

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (6.3.26)$$

болгондуктан, $T, v = \text{const}$ болгондо төмөнкү алынат:

$$dF = \sum \mu_i dn_i \quad (6.3.26a)$$

Бул теңдемени (6.3.2)- теңдемеге койсо төмөнкү алынат:

$$dF = \sum \nu_i \mu_i d\xi \quad (6.3.27)$$

$\mu_i = \text{const}$ болгондо (6.3.27)-теңдемени реакциянын бир жүрүшү үчүн интегралдаса төмөнкүлөр алынат

$$\Delta F = \sum \nu_i \mu_i \quad (6.3.28)$$

$$\Delta F = \sum \nu_i \mu_i^0(T) + \sum RT \nu_i \ln f_i \quad (6.3.28a)$$

-газдык реакциялар үчүн;

$$\Delta F = \sum \nu_i \mu_i^0(T, p) + \sum RT \nu_i \ln a_i \quad (6.3.29)$$

-эритмелерде жүргөн реакциялар үчүн.

(6.3.28)-теңдеме изотерма-изохоранын теңдемелери деп аталат. Изохора-изотерманы теңдемелери, изобара-изотерманын теңдемелериндей эле абдан чоң системада реакциянын бир жүрүшүнө таандык болгондуктан, ΔG менен ΔF практикалык жактан бири бирине барабар. $\Delta F = 0$ болгондо б.а. тең салмактуулукта төмөнкүлөр келип чыгат:

$$\prod f_i^{\nu_i} = K_f = \exp \left(-\frac{\sum \nu_i \mu_i^0(T)}{RT} \right) \quad (6.3.30 a)$$

$$\prod \alpha_i^{\nu_i} = K_a = \exp \left(-\frac{\sum \nu_i \mu_i^0(T, P)}{RT} \right) \quad (6.3.30b)$$

$$\Delta F = RT \ln \prod_i f_i^{\nu_i} - RT \ln K_f \quad (6.3.31a)$$

$$\Delta F = RT \ln \prod_i \alpha_i^{\nu_i} - RT \ln K_a \quad (6.3.31b)$$

6.4 Реакциялануучу заттардын өлчөмдөрүнүн реакциянын Гиббстик энергиянын өзгөрүшүнө тийгизген таасири. Гиббстик энергиянын стандарттык өзгөрүшү

Реакциянын бир жүрүшү үчүн, реакциялануучу заттардын өлчөмдөрүнүн катыштарынын ΔG га тийгизген таасирин карап көрөлү. Реакциянын башталышында бир гана баштапкы заттар реакциялансын деп божомолдойлу анда:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{0}{\alpha_A^{v_A'} \cdot \alpha_B^{v_B'}} \right) - RT \ln(K_a) \quad (6.4.1)$$

$$\Delta G = -\infty \text{ болот,} \quad (6.4.2)$$

б.а. түз реакциянын жүрүүгө болгон ыктымалдуулугу абдан чоң. Аралашмада реакциянын кийинки (продукталары же пайда болгон) заттары болуп, бирок, кийинки заттардын активдүүлүктөрүнүн көбөйтүндүсү баштапкы заттардын активдүүлүктөрүнүн

көбөйтүндүсүнөн кичине болсо: $a_L^{*v_L} a_M^{*v_M} < a_A^{*v_A} a_B^{*v_B}$,

анда $\Delta G < 0$ болуп реакция өз алдынча түз багытта (кийинки заттарды көздөй) жүрөт. Эгер реакциялануучу заттар тең салмактуулуктун катыштарында алынса, анда:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{a_L^{*v_L} \cdot a_M^{*v_M}}{a_A^{*v_A} \cdot a_B^{*v_B}} \right) - RT \ln \left(\frac{a_L^{*v_L} \cdot a_M^{*v_M}}{a_A^{*v_A} \cdot a_B^{*v_B}} \right) \quad (6.4.3)$$

$$\Delta G = 0$$

Тең салмактуулукка салыштырмалуу реакциялык аралашмада кийинки (пайда болгон) заттар басымдуулук кылса, реакция тескери багытта б.а. А жана В заттарынын пайда болуш жагын көздөй жылат. Эгерде аралашмада L жана M заттары гана болсо, анда

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{a_L^{*v_L} a_M^{*v_M}}{0} \right) - RT \ln(K_a) \quad (6.4.4)$$

$$\Delta G = +\infty \text{ болуп,} \quad (6.4.5)$$

б.а. тескери реакциянын жүрүү ыктымалдуулугу абдан жогору болот.

Демек, аралашмадагы реакциялануучу заттардын өлчөмдөрүнө жараша ΔG -ден $+\infty$ ге чейин өзгөрөт. Аралашмадагы заттардын өлчөмдөрүн алдын ала билбей туруп, эки же бир нече реакциялардын ынактуулуктарын (ΔG) салыштыруу мүмкүн эмес. Ар кандай реакциянын мүмкүнчүлүктүрүн ΔG салыштыруу максатында жана тең салмактуулуктардын турактуулуктарын аныктоодо стандарттык химиялык ынактуулук деп аталган: ΔG^0 -чондугу сунуш этилген.

Жогоруда айтылган изотерма-изобаранын теңдемелери (6.3.14); (6.3.15), реакция учурунда реагенттердин өлчөмдөрү өзгөрүсүз калгандай шарттагы каалаган өлчөмдөгү реакциялык аралашмада жүргөн реакциянын бир жүрүшүнө таандык.

Ошондуктан, реакцияга катышкан (баштапкы жана кийинки) заттар стандарттык абалдарында ($\mu_i = \mu_i^0$) болгон шартта, реакциянын бир жүрүшүнө жооп берген ар кандай реакциялардагы Гиббстик энергияларынын өзгөрүшүн салыштыруу максатка ылайыктуу. Жогоруда айтылгандай стандарттык абалды кабыл алууда бардык заттардын f_i лери же α_i лери бирге барабар болгон заттардын абалын кабыл алуу максатка ылайыктуу. Анда, (6.3.12)- жана (6.3.13)-теңдемелерден төмөнкүлөр келип чыгат:

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{1^{\nu L} \cdot 1^{\nu M}}{1^{\nu A} \cdot 1^{\nu B}} - RT \ln(K_f) \quad (6.4.6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_f) \quad (6.4.7)$$

жана

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{1^{\nu L} \cdot 1^{\nu M}}{1^{\nu A} \cdot 1^{\nu B}} - RT \ln(K_\alpha) \quad (6.4.8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_\alpha) \quad (6.4.9)$$

Фугитивдүүлүктөр үчүн стандарттык абал: 1атм. басымга жооп берген газдын абалы кабыл алынат, б.а. идеалдык газдын абалына жооп берген шарт, анда:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p) \quad (6.4.10)$$

Эритмелер үчүн стандарттык абалды алууда, шартту түрдө эриткич деп аталган компоненттин активдүүлүгү таза эриткичтин активдүүлүгүнө ($\alpha_1 = 1$) барабар делип алынат. Ал эми эриген заттардын концентрациясы 1мол/1кг болгон учурда эриген компонент үчүн: $\alpha_2 = m_2 = 1$ мол/кг делип алынат.

ΔG^0 менен тең салмактуулуктун турактуулуктары температурадан көз каранды болгондуктан, ΔG^0 температура боюнча да стандартташтырылат. Справочниктерде 298 К ге туура келген ΔG^0 нын маанилери берилет (ΔG^0_{298}). Конденсацияланган фазаларда жүргөн реакциялар үчүн K_a нын маанилери басымдан да көз каранды болгондуктан (6.3.9-теңдеме), таблицанда 1атм. сырткы басымга жооп берген маанилери келтирилет.

Жогоруда каралган стандарттык шарттарда жана $T, V = \text{const}$ болгон учурларда Гельмгольтун энергиясынын стандарттык өзгөрүшү үчүн төмөнкүлөр алынат:

$$\Delta F^0 = -RT \ln(K_f); \quad \Delta F^0 = -RT \ln(K_o); \quad (6.4.11)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln(K_p) - \text{идеалдык газдар үчүн.} \quad (6.4.11б)$$

6.5. Тең салмактуулуктун турактуулугунун температурадан болгон көз карандылыгы

(3.4.7а) теңдеменин негизинде реакциянын бир жүрүшү үчүн Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү үчүн төмөнкүнү жазып алса болот:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right) \right]_p = - \frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (6.5.1),$$

анда, (6.4.10) ну (6.5.1) ге коюу менен изобаранын теңдемеси алынат:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (6.5.2)$$

Изобаранын теңдемеси тең салмактуулуктун турактуулугунун температурадан болгон туундусунун белгиси, тең салмактуулуктагы аралашманын составынын өзгөрүш багытын көрсөтөт. Эгер реакциянын жылуулук эффектисинин (кийинки жана баштапкы заттардын энтальпияларынын айырмасы) белгиси терс болсо, анда реакция экзотермикалык болуп, температура-

нын жогорулашы тең салмактуулуктун азайышына алып келет, б.а. кийинки заттардын азайышына алып келет. Ошондуктан, температуранын жогорулашы экзотермикалык реакцияларга терс таасирин тийгизит, түз реакциянын ылдамдыгын төмөндөтөт. Эгер жылуулук эффекттин белгиси оң болсо, реакция эндотермикалык болуп, температуранын жогорулашы менен тең салмактуулуктун турактуулугу өсөт, б.а. реакциялык аралашмада кийинки заттардын концентрациясы көбөйөт. Ошол себептен, көпчүлүк эндотермикалык реакциялар көбүнчө жогорку температураларда жүрөт.

(6.5.2) теңдемени интегралдоо үчүн жылуулук эффекттин (ΔH) температурадан болгон көз карандылыгын билүү зарыл. ΔH туруктуу болгон анчейин чоң эмес температуралык интервалдарда (6.5.2)-теңдемени интегралдаса төмөнкү түргө келет:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + I \quad (6.5.3)$$

I-интегралдоонун турактуулугу. Эгер ΔH дан көз каранды болбосо, анда $\ln K_p - 1/T$ графиги түз сызыкты берет. Бир нече температурадагы тең салмактуулуктун турактуулугу белгилүү болсо, анда $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ графигин чийип алып, интегралдоонун турактуулугу менен реакциянын жылуулук эффектисин эсептеп алууга болот (6.1-сүрөт). Сүрөттөн: $\Delta H_{pT} = -2,303Rt\alpha = -4,58t\alpha$ кол/моль, α графиктеги түз сызыктын жантаюу бурчу. Жылуулук эффектилер температурадан көз каранды болгондуктан, так эсептөөлөрдө (6.5.2)- теңдеме интегралданып:

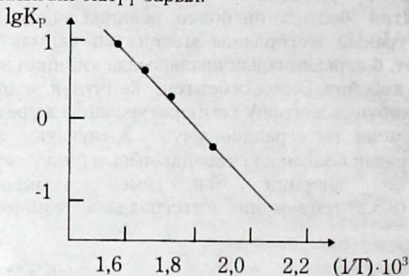
$$\int d \ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT \quad (6.5.4)$$

(6.5.4) дү (1.2.6) га койсо төмөнкү алынат:

$$\int d \ln K_p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT + \int \frac{\Delta C_p dT}{T^2} + I \quad (6.5.5)$$

I-интегралдоонун турактуулугу, аны аныктоо үчүн кандайдыр бир температурадагы K_p нын маанисин билүү зарыл. (6.6.5)-теңдеменин чыгарылышы үчүн андан сырткары кандайдыр бир

бизди кызыктырган температуралык интервалдагы ΔH тын мааниси менен ошол эле температуралык интервалдагы реакцияга катышкан заттар үчүн C_p нын T дан болгон көз карандылыгын билүү зарыл.



6.1 сүрөт. Вант-Гоффтун координатасы: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ реакциясынын тең салмактуулугунун $-1/T$ дан болгон көз карандылыгы [атм.]

6.6. Тең салмактуулуктун турактуулугунун басымдан болгон көз карандылыгы

Газ фазасында жүргөн реакцияларды изилдөөдө көбүнчө K_p , K_p , K_x турактуулуктары колдонулат. (6.3.12) жана (6.3.16) теңдемелердеги K_f менен K_p нын маанилери басымдан көз карандысыз. Бирок, $P > 30$ атм. болгон учурларда жогоруда айтылгандай K_p басымдын өзгөрүшү менен өзгөрөт, ал эми K_f үчүн муну айтууга болбойт.

K_x тин P дан болгон көз карандылыгын алалы. (3.4.3)-теңдемеден төмөнкү келип чыгат:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad (6.6.1)$$

(6.6.1) теңдемеге (6.3.7) теңдемени колдонсо төмөнкү алынат:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \Pi X_i^{v_i}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln K_Y}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad (6.6.2)$$

x_i басымдан көз карандысыз болгондуктан:

$$\left(\frac{\partial \ln K_Y}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (6.6.3)$$

Идеалдык газдардын ортосундагы реакциялар үчүн:

$\Delta V = (V_L + V_M - V_A - V_B)$. Бирок $V_i = \frac{v_i RT}{P}$ болгондуктан,

$$\Delta V = \left(\frac{RT}{P}\right)(V_L + V_M - V_A - V_B) = \frac{\Delta v RT}{P} \quad (6.6.4)$$

Идеалдык газдык аралашма үчүн төмөнкү алынат:

$$\left(\frac{\partial \ln K_Y}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v}{P} \quad (6.6.5)$$

(6.6.3) жана (6.6.5) теңдемелер басым өзгөргөндө, тең салмактуулуктун турактуулугунун K_X жылуу багытын көрсөтүп турат. Эгер реакция заттардын молунун санынын $\Delta v < 0$ азайышы менен б.а. аралашманын көлөмү азайса ($\Delta V < 0$), анда тең салмактуулуктун турактуулугу чоңоюп, кийинки заттардын (продукталар) алынышы өсөт. Реакция көлөмдүн ($\Delta V > 0$) жана реакцияга кирген заттардын молунун санынын (Δv) өсүшү менен жүрсө, басымдын чоңоюшу тең салмактуулуктун төмөндөшү менен бирге кийинки заттардын азайышын алып келет.

Ошондой эле идеалдык газдар үчүн K_X тин p дан болгон көз карандылыгын (6.3.20)-теңдемеден $P_i = P X_i$ экендигин эске алуу менен төмөнкү алынат:

$$K_P = \frac{P_L^{\nu L} \cdot X_L^{\nu L} \cdot P_M^{\nu M} \cdot X_M^{\nu M}}{P_A^{\nu A} \cdot X_A^{\nu A} \cdot P_B^{\nu B} \cdot X_B^{\nu B}} \quad (6.6.6)$$

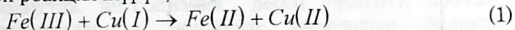
$$K_P = K_X \cdot P^{\Delta \nu} \quad (6.6.7)$$

(6.6.7) теңдеме төмөнкү жана жогорку басымдарда (жогорку басымдарда кээ бир түзөтүүлөрдү эске алуу менен) газдык реакцияларда заттардын алынышын эсептөөдө кеңири колдонулат.

2 - БӨЛҮК

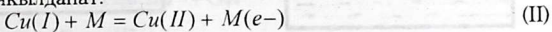
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия түшүнүгү электрдик жана химиялык кубулуштарды камтыйт. Электрохимия, химиялык жана электрохимиялык энергиялардын өз ара айланыштар закон ченемдүүлүктөрүн окутат. Ар кандай кычкылдануу калыбына келүүчү реакцияларды бири-биринен айырмаланган химиялык жана электрохимиялык механизмдер менен жүргүзүүгө болот. Ошондуктан, химиялык жана электрохимиялык реакциялардын айырмачылыгын билүү зарыл. Реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн кагылышуусу химиялык механизмдин негизги шарты болуп эсептелет. Мисалы, жездин (I) жана темирдин (III) туздарын куюштурганда төмөндөгүдөй реакция жүрүп,

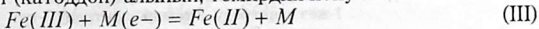


электрондор жезден (I) темирге (III) өтөт, мында электрондордун жолунун кыскалыгы менен багытсыздыгы химиялык механизмдин кошумча шарттары болуп эсептелет. Бул химиялык механизмдин негизинде химиялык реакциянын энергиясы жылуулук катарында берилет.

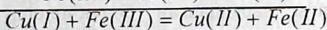
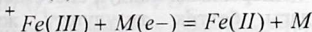
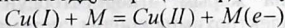
Ушул эле реакцияны электрохимиялык жол менен жүргүзүүгө болот. Ал үчүн эки электроддук системадан турган электрохимиялык чынжыр чогултулуп, кычкылдандыргыч менен калыбына келтиргич бөлүнөт. Мындай системаларда электрондор биринчи тектеги өткөргүчтөрдүн жардамы менен берилет (7.1-сүрөт). Сол жактагы жездин тузунун эритмеси салынган металл электроду (анод) электронду кабыл алып, жез иону кычкылданат:



Ал эми оң жактагы эритмеде тескерисинче электрондор металлдан (катоддон) алынып, темирдин иону калыбына келет.



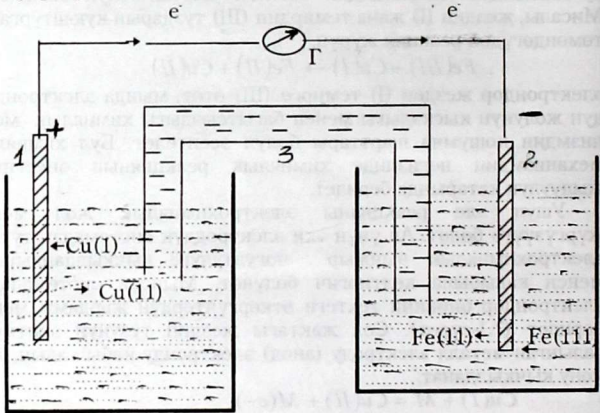
Жыйынтыктап айтканда жогоруда көрсөтүлгөн реакция (I) аноддук жана катоддук процесстердин суммасынан турат:



Ошентип электрохимиялык механизмде:

1) электрондор бир багыттуу кыймылда болот;

2) химиялык реакцияга кирген заттар (бөлүкчөлөр) чөйрөдө түздөн түз аракеттенишпейт. Электрохимиялык реакцияны жүргүзүү үчүн 7.1-сүрөттө көрсөтүлгөндөй электрохимиялык чынжырды чогултуу керек. Мындай чынжырдын негизги түзүлүшү: 1) Реакцияга кирген заттардын эритмеси электр тогун өткөрүүгө шарт түзүп, электр өткөргүчтөрдүн II-тибине кирип, алар электролиттер болуп эсептелинет; 2) Сырткы чынжырдын жардамы менен электрон алмашуу реакцияларына катышкан металл өткөргүчтөр электроддор болуп эсептелинет; 3) Эки электроддун ортосундагы электрондордун өтүшүн камсыздандырган металл өткөргүч сырткы чынжыр деп - ал өткөргүчтүн I-тибин түзөт.



7.1-сүрөт Электрохимиялык чынжырдын түзүлүшү.
1-жез электроду. 2-темир электроду. 3-туз көпүрөчө. Г-гальванометр

Металлдардын жана жарым өткөргүчтөрдүн түзүлүшүн физика окутса, ал эми электрохимия иондук системаларды жана фазалардын ортосундагы беттик түзүлүштү жана ошол фазалардын ортосундагы заряддалган бөлүкчөлөрдүн өтүш механизмдерин окутат.

Ошентип, электрохимия, иондук системанын физика-химиялык касиеттерин, ошондой эле заряддалган бөлүкчөлөр (е же иондор) катышкан фазалар арасындагы чектердеги процесстерди жана анын касиеттерин окутат.

Тең салмактуу жана тең салмаксыз абалдагы электролиттердин түзүлүшүн, касиеттерин электрохимиянын бир бөлүгү электролиттердин теориясы окутса, экинчи бөлүмү - электрохимиянын термодинамикасы менен кинетикасы заряддалган фазалардын беттериндеги тең салмактуулуктардын жалпы шарттарын, ушул беттердин түзүлүшүн, заряддалган бөлүкчөлөрдүн фазалар ортосундагы чектерден өтүү механизмдерин жана кинетикалык закон ченемдүүлүктөрүн окутат.

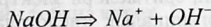
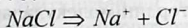
7. Эритмелердеги иондук тең салмактуулуктар.

7.1 Электролиттердин эритмелери жөнүндө түшүнүк.

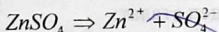
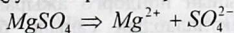
“Электролиттик диссоциация” деген түшүнүк эритмеде эриген молекулалардын иондорго ажырашын билдирет. Эригенде же балкып эригенде, чөйрөдө өз алдынча болуу мүмкүнчүлүгүнө ээ болгон заряддалган бөлүкчөлөргө ажыроочу заттар э л е к т р о л и т т е р деп аталат. Электролиттердин эритмелери электронейтралдуу болот, б.а. эритмеде оң заряддалган бөлүкчөлөрдүн заряддарынын саны терс заряддалган бөлүкчөлөрдүн заряддарынын санына барабар:

Эригенде эки ионго ажыроочу заттарды б и н а р д ы к же с и м м е т р и я л у у э л е к т р о л и т т е р деп аташат. Бинардык электролиттер өз кезегинде төмөндөгүдөй бөлүнөт:

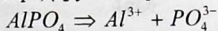
1, 1-заряддуу электролиттер :



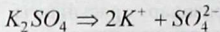
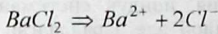
2, 2 -заряддуу электролиттер



3,3 -заряддуу электролиттер

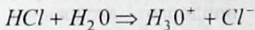


Ал эми симметриясыз электролиттерге ар кандай заряддагы иондордон пайда болгон электролиттер кирет:



Электролиттер жаратылышы боюнча ионогендик жана ионофордук деп экиге бөлүнөт. Молекуласы иондордон турган заттар и о н о ф о р л о р деп аталат. Аларга көпчүлүк туздар мисал болот, мисалы, $NaCl$ тузу Na^+ жана Cl^- иондорунан түзүлгөн кристалл. Бул тузду сууда эритүүдө иондор эриткичтин диполдору менен өз ара аракеттенишүүсүнүн натыйжасында кристаллдык торчо бузулуп, сольватташкан иондор пайда болот.

Эригенде иондорду пайда кылган заттар и о н о г е н д и к деп аталат. Мисалы, газ абалындагы хлордуу суутекти сууда эритсе күчтүү электролит туз кислотасынын эритмеси алынат. Бирок мында HCl молекуласы диссоциацияланбайт, суунун молекуласы менен реакцияга кирет:



б.а. хлордуу суутектен протон суунун молекуласына өтүп гидроксоний иону пайда болот. Андан сырткары пайда болгон

H_3O^+ жана Cl^- иондор суунун молекулалары менен ион-диполдук өз ара аракеттенишүүлөргө дуушар болот.

Электролиттер сууда иондорго толук же толук эмес ажырашы боюнча күчтүү жана начар деп бөлүнөт. Күчтүү электролиттердин молекулаларынын көпчүлүк бөлүгү иондорго ажырайт жана эритмелери электр тогун жакшы өткөрөт. Аларга күчтүү кислоталар менен щелочтор жана көпчүлүк туздар мисал болот. Начар электролиттердин молекулаларынын бир аз гана бөлүгү диссоциацияланып, эритмелери электр тогун начар өткөрөт. Аларга көпчүлүк органикалык кислоталар, фенолдор, аммиак жана аминдер, көмүр кислотасы, Hg_2Cl_2 , $AgBr$ го окшогон сууда начар эрүүчү туздар мисал болот. Электролиттердин молекулаларынын иондорго ажыраган бөлүгүнүн жалпы эритилген молекулалардын санына болгон катышы диссоциация даражасы (α) деп аталат:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

n -диссоциацияланган молекулалардын саны; N - эритилген электролиттин молекулаларынын жалпы саны. Диссоциация

даражасы нөлдөн бирге ($0 \leq \alpha \leq 1$) чейин өзгөрөт. $\alpha = 1$ болгондо заттар толук (100%) диссоциацияланат дегенди билдирет. Аныктама боюнча α электролиттин диссоциацияга ажыраган, ал эми $(1-\alpha)$ ажырабаган бөлүгү десек, бир молекула эригенде ν ион пайда болсо, бардык иондордун саны $\alpha\nu N$ болуп ажырабаган бөлүгү $(1-\alpha)N$ болот. Анда эритмедеги бардык бөлүкчөлөрдүн санын $[\alpha\nu N + (1-\alpha)N]$, N ге бөлсөк, төмөндөгүнү алабыз:

$$\frac{\alpha\nu N + (1-\alpha)N}{N} = \frac{N(\alpha\nu + 1 - \alpha)}{N} = 1 + \nu(1 - \alpha) = i$$

i -изотоникалык коэффициент, электролит эригенде жалпы бөлүкчөлөрдүн саны канча эсеге чоңойорун билдирген сан, $i > 0$.

Электролиттердин нейтралдык молекулаларынан иондордун пайда болушу эриткичтин катышуусу менен жүрөт. Эритмеде иондордун пайда болуу мүмкүнчүлүгү эриткичтин жаратылышынан көз каранды. Газ абалындагы хлордуу суутек гександа же бензолдо иондорго ажырабайт, эритмелери электр тогун өткөрбөйт. Ошондуктан, хлордуу суутек бул эриткичтерде электролиттердин катарына кошулбайт. Уксус кислотасы сууда анча-мынча диссоциацияланса, ал эми суюк аммиакта толугу менен иондорго ажырайт.

Пайда болгон эритменин электр өткөрүмдүүлүгү боюнча эриткичтин иондоштуруу мүмкүнчүлүгүн аныктаса болот. Суудан жана жогоруда айтылган аммиактан башка чоң диэлектрдик өткөрүмдүүлүктөргө ээ болгон: суюк фтордуу суутекти, циандуу суутекти жана суутектин пероксиди, ал эми органикалык эриткичтерден диметилформальдегидди да $\text{HOC-N}(\text{CH}_3)_2$ жакшы иондоштуруучу касиеттерге ээ болгон эриткичтердин тобуна кирет.

Диэлектрдик өткөрүмдүүлүгү кичине болгон эриткичтерге өткөндө электролиттердин диссоциация даражасы төмөндөйт. Кулондун закону боюнча иондордун тартылуу күчтөрү диэлектрдик өткөрүмдүүлүккө D тескери пропорциялаш:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi D r^2} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r^2}$$

ϵ -сальштырма диэлектрдик өткөрүмдүүлүк $\epsilon = D/\epsilon_0$; ϵ_0 - вакуумдун диэлектрдик өткөрүмдүүлүгү. Чөйрөнүн диэлектрдик

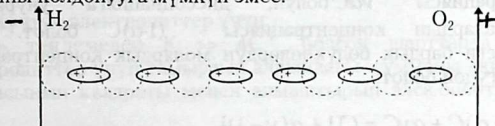
өткөрүмдүүлүгү канчалык кичине болсо, карама каршы заряддарды (q_1 жана q_2) алып жүрүүчү иондордун электростатикалык тартылуу күчтөрү ошончолук чоң болот. Ошондуктан, диэлектрдик өткөрүмдүүлүктөрү кичине болгон эриткичтерде эркин иондордун саны аз же болбойт, анткени алар өз ара бирикмелерди пайда кылат.

Эриткичтин иондоштуруу жөндөмдүүлүгү, анын составынан жана түзүлүшүнөн да көз каранды. Гидроксиди бар эриткичтердин (суу, спирттер) катарында диэлектрдик өткөрүмдүүлүгү азайышы менен электролиттердин диссоциация даражасынын төмөндөшү байкалат. Спирттердин гомологиялык катарынын башында турган метанол менен этанолдо туздардын толук диссоциацияланышы байкалса, ал эми углеводороддук радикалы узун болгон спирттерде (мисалы, бутанол-октанол ж.б.) ал туздар эрибейт же эресе да эркин иондордун болушу байкалбайт. Нитрометандын ($\epsilon=37$) же ацетонитрилдин ($\epsilon=37$) метанол ($\epsilon=31,5$) менен этанолдон ($\epsilon=25$) диэлектрдик турактуулуктарынан чоң болсо да, ал эриткичтерде кээ бир туздар начар иондошот. Экинчи бир мисал, суюк циандуу суутекте ($\epsilon=96$) сууга ($\epsilon=81$) караганда көпчүлүк электролиттердин эригичтиги менен иондошуусу начар. Келтирилген мисалдар эриткич менен электролиттердин химиялык өз ара аракеттенишүүсүнүн маанилүүлүгүн, иондошуу кубулушу электролиттин, өзгөчө эриткичтин жаратылышынан көз карандылыгын көрсөтөт.

7.2. Электролиттердин эритмелеринин түзүлүшү жөнүндө көз караш.

Электролиттердин эритмесиндеги заряддалган бөлүкчөлөрдүн иондордун болушу жөнүндөгү ой өзүнөн өзү келип чыккан эмес. XIX кылымдын башында 2-типтеги өкөргүчтөрдөгү электрөткөрүмдүүлүктөрдү түшүндүрүүгө аракеттенген теориялык моделдер пайда боло баштаган. Мындай моделди биринчилерден болуп литвалык окумуштуу Х.Гроттус 1805-жылы суунун суутек менен кычкылтекке электрохимиялык бөлүнүшүнө сунуш кылган. Х.Гроттус суунун молекуласын диполь катарында көрсөтүп, анод менен катоддун ортосунда чынжырча пайда болуп, суунун диполу оң жагы менен катодго багытталып суутек, ал эми терс жагы менен анодго багытталып кычкылтек бөлүнөт деген (7.2-сүрөт). Андан

кийин чынжырча диполдордун оң жана терс уюлдарынын орун алмашуусунун натыйжасында калыбына келип (сүрөттө пунктир менен көрсөтүлгөн), электролиз улана беришин айткан. Мындай “эстафетикалык” механизм менен токтуу H_3O^+ жана OH^- иондорунун жардамы менен өтүү механизми бири-бирине жакын болгону менен, көпчүлүк электролиттер үчүн бул теорияны колдонууга мүмкүн эмес.



7.2-сүрөт. Гроттус боюнча электр өткөрүмдүүлүгү түшүндүрүү (-)-катод, (+)-анод, $\ominus\oplus$ -суунун диполдору.

Азыркы кездеги электролиттердин эритмелеринин түзүлүшүнө жакын болгон көз караш XIX кылымдын 30-жылдарында М.Фарадей тарабынан айтылган. Ал электролиттерди электр талаасынын таасири астында диссоциацияланат деген. “Электролит” деген терминди Фарадей сунуш кылган, аны грекчеден которгондо “электр менен ажыроочу” дегенди билдирет. Пайда болгон иондор электроддорго умтулуп эритме аркылуу токту өтүшүн камсыздандырат. Чындыгында Фарадейдин теориясы начар электролиттер үчүн туура. Мисалы, талаанын чыңалуусу $X=50$ МВ/М болгондо начар электролиттер толугу менен диссоциацияланат. Бирок, электролиттер сырткы талаасыз эле толук же толук эмес ажырайт. Буга төмөнкү кубулуштар далил боло алат: 1. Осмостук басым; 2. Эритменин буусунун басымы; 3. Эбулиоскопия жана криоскопия ж.б.

7.3.Аррениустун теориясы

1887-ж. С.Аррениус электролиттердин диссоциация теориясына негиз салган. Анын негизги жоболору:

1. Органикалык жана органикалык эмес туздарды, негиздерди жана кислоталарды эриткенде иондор пайда болот. Иондор заряддалган бөлүкчөлөрдөн, атомдордон жана атомдордун группаларынан турат. Иондор идеалдык газ сымал болушу

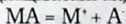
мүмкүн, б.а. теорияда иондор бири-бири менен аракеттенишпейт деп каралган.

2.Молекулалар толук диссоциацияга ажырай бербейт. Диссоциацияга ажыраган бөлүгү α (диссоциация даражасы), ал эми $1-\alpha$ диссоциацияга ажырабаган бөлүгү десе, бир молекула ажыраганда ν ион пайда болсо, анда жалпы иондун концентрациясы $\nu\alpha C$ болуп, диссоциацияга учурабаган молекулалардын концентрациясы $(1-\alpha)C$ болот. Анда эритмедеги бардык бөлүкчөлөрдүн молярдык концентрациясы төмөндөгүдөй болот:

$$(1-\alpha)C + \alpha\nu C = C[1 + \alpha(\nu - 1)] \quad (7.3.1)$$

Ошондуктан, Аррениустун теориясы боюнча $i = [1 + \alpha(\nu - 1)]$ -изотоникалык коэффициент же Вант-Гоффтун коэффициенти. $i > 1$ анткени $\nu > 1$, $\alpha > 0$ электролиттердин диссоциация негизинде бөлүкчөлөрдүн жалпы молярдык концентрациялары канча эсе көбөйөрүн билгизип, физикалык мааниси боюнча изотоникалык коэффициентке теңдеш. (7.3.1) теңдеме электролиттердин осмос басымына жана башка кубулуштарга жооп берет.

3.Электролиттик диссоциация процессине массалардын таасир этүү законун колдонгон. Мисалы, МА электролити диссоциацияланганда бир катион, бир анион пайда болсо:



анда диссоциацияга ажыраган бөлүгүнүн концентрациясы $[M^+] = [A^-] = \alpha C$ болуп, ал эми ажырабаган бөлүгү $(MA) = (1-\alpha)C$ болот. Аррениустун теориясынын негизинде электролиттик диссоциация константасы үчүн төмөнкү теңдеме алынат:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad (7.3.2)$$

мында, $V = 1/C$; V -эритменин суюлтулушу; $[M^+]$, $[A^-]$ жана $[MA]$ тең салмактуулук абалдагы катиондун, аниондун жана электролиттин диссоциацияга ажырабаган бөлүгүнүн концентрациялары б.а. тең салмактуулуктагы концентрациялары. Температура өзгөрбөсө K ар бир электролит үчүн турактуу мааниге ээ. Ошондуктан, электролиттердин концентрациясына жараша (7.3.2) теңдеменин жардамы менен диссоциация даражасын аныктоого болот:

$$\alpha^2 C + K\alpha - K = 0$$

$\alpha > 0$ экенин эске алып, квадраттык теңдемени чыгарса төмөнкүү алынат:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C} \quad (7.3.3)$$

1. Күчтүү электролиттер үчүн:

(7.3.3)- теңдемеден $K \gg 4C$ болгон шарттарда күчтүү электролиттер үчүн тамырдын алдындагы сумманы эки сандын суммасынын квадраты менен алмаштырып алса болот:

$$(K^2 + 4KC) = (K^2 + 4KC + C^2) = (K + 2C)^2,$$

анткени K га караганда C абдан кичине, ошондунтан C да абдан кичине сан. Анда диссоциация даражасы бирге барабар болот, б.а. электролит толук диссоциацияланат:

$$\alpha = \frac{(K + 2C - K)}{2C} = 1$$

2. Начар электролиттер үчүн:

Электролиттердин диссоциация туруктуулуктары кичине мааниге ээ болгондо, анчейин төмөнкү эмес концентрацияларда б.а. $K \ll 4C$ болгондо (7.3.2) теңдемедегі K нын мааниси эске алынбайт:

$$\alpha = \frac{\sqrt{4KC}}{2C} = \sqrt{\frac{4KC}{4C^2}} = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (7.3.4)$$

жана (7.3.4) теңдемелер бинардык симметриялык электролиттер үчүн алынды. Бинардык эмес электролиттер же электролиттердин аралашмалары үчүн Аррениустун теориясынын негизинде массалардын таасир этүү законун колдонуп алынган математикалык туюнтмалар же андан чыккан тыянактар татаал болот.

Аррениустун теориясынын негизинен эки жетишпеген жагы бар.

1. Теорияда ион - диполдук өз ара аракеттенүүлөр эске алынган эмес. Мисалы, иондордун эриткичтердин диполдору (суу жана башка эриткичтер) менен болгон өз ара аракеттенишүүлөрдү эске алган эмес. Анткени иондордун пайда болушуна сольватташуу процессинин мааниси чоң, б.а. ион-

диполдук өз ара аракеттенишүүнү эске албай туруп, иондордун пайда болуу мүмкүнчүлүгүн түшүндүрүү мүмкүн эмес. Аррениус электролиттердин диссоциацияланыш себебин ачып көрсөткөн эмес.

2. Ошондой эле теорияда ион-иондордун ортосундагы өз ара аракеттенүүлөрдү эске алган эмес. Иондорду идеалдык газдын бөлүкчөлөрү сымал караган, б.а. электростатикалык күчтөрдүн негизиндеги катиондор менен аниондордун тартылуу же бирдей заряддагы иондордун түртүлүү күчтөрүн эске алган эмес. Аррениустун теориясында ион-иондук өз ара аракеттенишүүлөрдү эске албагандыгы теңдештиктердин сандык жактан бузулушуна алып келген. Мисалы, (7.3.4) теңдемени текшерүүдө диссоциация турактуулугу электролиттердин концентрацияларына жараша өзгөрөт. 7.1-таблицада 25°C да CH_3COOH менен KCl дун суудагы эритмесиндеги диссоциация турактуулугу берилген.

7.1-таблицада.
 25°C да, Аррениустун теориясынын негизинде эсептелинген KCl менен CH_3COOH тын суудагы эритмесиндеги диссоциация турактуулуктарынын концентрациядан болгон көз карандылыктары.

C_{KCl}	моль/л	0.0001	0.001	0.01	0.1
K_{KCl}	моль/л	0.013	0.046	0.151	0.535
$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	моль/л	0.001	0.02	0.1	0.2
$K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	моль/л	$1.751 \cdot 10^{-5}$	$1.740 \cdot 10^{-5}$	$1.700 \cdot 10^{-5}$	$1.653 \cdot 10^{-5}$

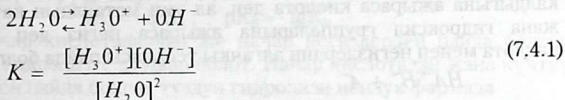
Бул таблицадан байкалгандай күчтүү электролиттер гана эмес начар электролиттер үчүн да ар кандай концентрацияларда табылган K нын сандык маалыматтарынын айырмачылыгы тажрыйбада келтирилген каталыктардан чоңдук кылат. Анын себеби теорияда ион-иондук жана ион-диполдук өз ара аракеттенишүүлөрдү эске албагандыгында, анткени концентрациянын өзгөрүшү менен бул өз ара аракеттенишүүлөрдүн мүнөзү өзгөрөт. Ион-иондун жана ион-диполдордун ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөрдүн сандык жактан эске алынышы, азыркы мезгилдеги электролиттердин жаңы теорияларынын келип чыгышына алып келди. Ошол эле мезгилде суу эритмелериндеги электролиттердин иондорунун молекулаларын жана суунун молекулаларын механикалык аралашма катарында көрсөткөн С. Аррениус менен Я. Вант-Гоффтун көз карашына каршы Д. И. Менделеев эриген зат менен эриткич химиялык өз ара

аракеттенишүүнүн натыйжасында “диссоциация абалындагы туруксуз кошулмаларды” пайда кылат деген.

Эритмеде турган иондук тең салмактуулуктарга түздөн-түз катышпаган башка электролиттерди кошуп, туруктуу иондук чөйрөнү пайда кылуу менен Аррениустун теориясындагы негизги теңдештиктердин аткарылышын жакшыртса болот. Бул метод Я. Бренстед тарабынан сунуш кылынып, туруктуу иондук чөйрөнүн методу деп аталат.

7.4. Суунун иондорунун көбөйтүндүсү.

Аррениустун теориясын абдан начар электролиттерге таандык болгон сууга колдонуп, төмөнкүнү алабыз:



Суу үчүн $\alpha \ll 1$ болгондуктан $[H_2O]$ туруктуу, анда

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = K[H_2O]^2 \quad (7.4.2)$$

K_w - температурадан көз каранды болгон турактуулук, суунун иондук көбөйтүндүсү деп аталат. Бул теңдемени логарифмаласа төмөнкү алынат:

$$\lg K_w = \lg[H_3O^+] + \lg[OH^-] \quad (7.4.3)$$

Суутек иондорунун концентрациясынын тескери чоңдугунан алынган логарифмасы, эритменин суутектик көрсөткүчү (pH) деп аталып, ал С. Серенс тарабынан сунушталган:

$$pH = \lg \frac{1}{[H_3O^+]} = -\lg[H_3O^+] \quad (7.4.4)$$

Ошондой эле $-\lg K = pK$; жана $-\lg[OH^-] = pOH$ десек, (7.4.3) теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$pK_w = pH + pOH \quad (7.4.5)$$

7.2-таблицада ар кандай температурада $pK_w = -\lg K_w$ чоңдугунун мааниси берилген. pK нын температурадан болгон көз карандылыгынан, реакциянын изохорасынын теңдемесин колдонуу менен суунун диссоциация жылуулук эффектисин аныктоого болот. Ал 20°C да $\Delta H = 57,3 \text{ кДж/моль}$, абсолюттук чоңдугу боюнча суюлтулган кислота менен негиздин нейтрал-

дашуу реакциясынын жылуулук эффектисине барабар, анткени мында суунун диссоциациясына карама-каршы реакция жүрөт.

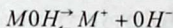
7.2-таблица

Ар кандай температурадагы рКнын мааниси.

t°C	0	10	20	25	30	40	50	60
pK _w	14,943	14,534	14,166	13,966	13,833	13,53	13,26	13,017

7.5 Электролиттердин эритмелериндеги иондук тең салмактуулуктар.

Аррениустун теориясынын негизинде заттар диссоциацияланганда суутектин ионуна жана кислота калдыгына ажыраса кислота деп, ал эми металлдын катионуна жана гидроксил группаларына ажыраса негиз деп аталып, кислота менен негиздердин алгачкы теориясы пайда болгон:



Ошондуктан күчтүү кислоталар менен негиздердин суюлтулган эритмелериндеги нейтралдашуу реакциясы H^+ менен OH^- иондорунун өз ара аракеттенүүсүнүн негизинде болуп, реакциянын жылуулук эффектиси кислоталар менен негиздердин жаратылышынан көз карандысыз болот.

Аррениустун теориясы ар кандай кислота-негиздик тең салмактуулуктарга кеңири колдонулган. (7.5.1) реакциянын тең салмактуулук турактуулуктары үчүн (7.3.2) теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (7.5.2)$$

$$K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (7.5.3)$$

K_A , K_B - кислота менен негиздин диссоциация турактуулуктары.

$[H^+] = \alpha C$ жана $[OH^-] = \alpha C$ болгонун эске алсак, (7.5.3) -теңдеменин негизинде төмөндөгүлөр алынат:

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_A^2 + 4K_A C} - K_A}{2} ;$$

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{K_B^2 + 4K_B C} - K_B}{2} \quad (7.5.4)$$

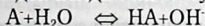
$K_A \ll 4C$ жана $K_B \ll 4C$ болгон шарттарда (7.3.4-теңдемени кара) акыркы теңдемелер жөнөкөйлөнөт:

$$[H^+] \approx \sqrt{K_A C} , \quad [OH^-] \approx \sqrt{K_B C}$$

Суутектик көрсөткүчтөгүдөй эле (7.4.4-теңдеме) кислоталар менен негиздердин диссоциация турактуулуктарынын көрсөткүчтөрү да киргизилген:

$$pK_A = -\lg K_A ; \quad pK_B = -\lg K_B$$

Начар кислоталардан же начар негиздерден пайда болгон туздар гидролизге дуушар болот. Начар кислотадан жана күчтүү негизден пайда болгон туздун гидролизи иондук формада



теңдемеси менен берилип жана $[H_2O] = \text{const}$ болгондуктан гидролиз турактуулугу төмөндөгүдөй жазылат:

$$K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (7.5.5)$$

Анда (7.4.2), (7.5.2) жана (7.5.5) теңдемелерден төмөнкү алынат:

$$K_r = \frac{K_w}{K_A} \quad (7.5.6)$$

Бул теңдемеден кислота канчалык начар болсо, гидролиз турактуулугу ошончолук чоң экендиги көрүнүп турат. Эгерде гидролизденген иондордун үлүшүн α_r (гидролиз даражасы) менен белгилесек, анда $[A^-] = C(1 - \alpha_r)$ жана $[OH^-] = [HA] = C\alpha_r$ болуп, (7.5.5) теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$K_r = \frac{C \cdot \alpha_r^2}{1 - \alpha_r} \quad (7.5.7)$$

ошентип,

$$[OH^-] = C \cdot \alpha_r = \frac{\sqrt{K_r^2 + 4K_r C} - K_r}{2} = \frac{\sqrt{K_w^2 + 4K_A C K_w} - K_w}{2K_A} \quad (7.5.8)$$

туздун суюлтулган концентрациясында $K_w \gg K_A C$ болгондо,

$$\sqrt{K_w^2 + 4K_w K_A C} \approx K_w \left(1 + \frac{2K_A C}{K_w}\right) \text{ жана } [OH^-] = C, \text{ б.а. туз}$$

толук гидролизденет. Мындай теңдештиктерди күчтүү кислотадан жана начар негизден пайда болгон туздардын гидролиздери үчүн да жазса болот. Мисалы, гидролиздин теңдемеси $M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + H^+$ болсо, анда гидролиз турактуулугу төмөндөгүдөй болот:

$$K_r = \frac{[MOH^+][H^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_B} \quad (7.5.9)$$

K_w -температурадан көз каранды болгондуктан температура өскөн сайын K_w жана гидролиз даражасы өсөт:

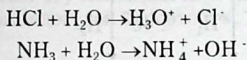
Ошондой эле начар кислота менен начар негизден пайда болгон туздун гидролиз турактуулугу үчүн төмөндөгү теңдемени алабыз:

$$K_r = \frac{K_w}{K_A \cdot K_B} \quad (7.5.10)$$

7.6 Электродиттердин эритмелериндеги ион-диполдук өз ара аракеттенүүшүүлөр.

Электродиттердин эритмелеринин пайда болушунун негизинен эки механизми бар. Эриген заттар ажыраганда эритмеде иондордун пайда болушу “электродиттик диссоциация” деп түшүнүшөт. Бирок, иондор ионофорлордун (7.1-тема) составында эригенге чейин эле болот. Мисалы, NaCl эригенде Na^+ жана Cl^- дипольдор менен өз ара аракеттенүүшүнүн натыйжасында кристаллдык торчосу бузулат. Муну далилдеш үчүн кристаллдык торчого жумшалган энергия менен сольватташуудан утулуп алынган энергиялардын өлчөмдөрүн билүү зарыл. Эгер сольватташуунун энергиясы кристаллдык торчону бузууга керектелген энергияга жакын болсо, анда кристаллды эриткичке салганда торчо өз алдынча бузулат деген жыйынтыкка келебиз.

Кээ бир учурларда электролиттердин эритмелери нейтралдык молекулалардын (ионогендик) эришинен пайда болот; мисалы:



7.6.1 Кристаллдык торчонун энергиясы.

“Кристаллдык торчонун энергиясы” деген түшүнүк эмнени билдирерин карап көрөлү.

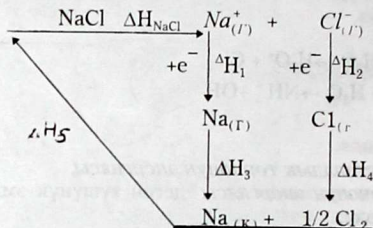
Скорчеллетти боюнча, кристаллдык торчонун энергиясы, кристаллды иондук бууга айландырууга жумшалган энергияга барабар.

Ал эми Мальвин-Хьюз боюнча кристаллдык торчонун энергиясы, кристаллдардагы иондорду газ абалындагы иондорго айландырып, бири-биринен чексиз алыстатууга жумшалган энергияга барабар.

Электрхимиялык адабияттарда кристаллдык торчолордун энергиясын, торчолорду бузууга жумшалган жумушка (энергияга), б.а. вакуумда иондорду бири-биринен чексиз алыстатууга керектелген жумушка барабар деп түшүнүп жүрүшөт. Мында “вакуумда” деп айтканыбыз “иондук бууларда” иондордун ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөрдүн жоктугун белгилөө үчүн кошулуп айтылат.

Кристаллдык торчолордун энергияларын түшүнүү жана анын сандык маанилерин билүү үчүн Габер-Борндун циклын карап көрөлү (7.3 - сүрөт). Циклдагы, ΔH_1 карама-каршы белгиси менен алынган натрийдин иондошуу потенциалы деп кароого болот, ошондой эле ΔH_2 хлор атомунун электронго болгон тектештигинен жакындатылып аныкталынып алынат. ΔH_3 карама-каршы белгиси менен алынган сублимация жылуулугуна барабар. ΔH_4 -хлор атомун рекомбинациялоодогу жылуулук эффектисине, ал эми ΔH_5 - катуу натрийди газ абалындагы хлордун чөйрөсүндө күйгүзүүдөн бөлүнүп чыккан энергияга барабар. Бул туюк термодинамикалык цикл үчүн Гесстин закону боюнча $\sum \Delta H_i = 0$ болсо, анда NaCl кристаллдык торчонун энергиясы үчүн тажрыйбалык маалыматтын негизинде ($\Delta H_1 = -496$; $\Delta H_2 = +365$; $\Delta H_3 = -109$; $\Delta H_4 = -121$ жана $\Delta H_5 = -411$ (кДж/моль) төмөнкүнү алабыз:

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль}$$



7.3-сүрөт. Габер-Борндун циклы.

Натрийдин хлорид тузунун жылуулук сыйымдуулугунун негизинде 25°C табылган $\Delta S = 15 \text{ кДж/моль}$. Гиббс-Гельмголтцун теңдемесин ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) эске алып, NaCl дун кристалдык торчосунун энергиясын алабыз.

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = 757 \text{ кДж/моль}$$

Демек, кристалдык торчону бузуу үчүн абдан чоң сандагы энергия талап кылынат.

Эми тажрыйбалык жана эсептелип алынган маалыматтарды салыштыруу үчүн М.Борндун моделдик теориясын карап көрөлү. Кристалдык торчону түзгөн жана бири-биринен r_0 аралыкка жайгашкан q_1 , q_2 абсолюттук заряддарга ээ болгон эки карама-каршы заряддардагы иондордун өз ара аракеттенүүшүлөрүн карайлы (7.4-сүрөт). Ал иондордун ортосундагы электростатикалык тартылуу күчтөрүн Кулондун законунун жардамы менен эсептеп алууга болот.

$$F_{\text{ТАР}} = -\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}; \quad (7.6.1)$$

мында, $q_1 = Z_1 e_0$; $q_2 = Z_2 e_0$, ϵ_0 -вакуумдун диэлектрик өткөрүмдүүлүгү ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$).

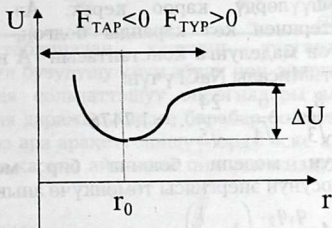
Биринчи ион $r=0$ аралыкка бекитилсин, экинчи ионго таасир этүүчү тартылуу күчтүн $F_{\text{ТАР}}$ багыты биринчи ионду көздөй болсун. $F_{\text{ТАР}}$ күчүнүн багыты r огуна карама-каршы болгондуктан, $F_{\text{ТАР}} < 0$. Бир эле мезгилде иондорго электрондук булутча-

лардын өз ара аракеттенүүшүлөрүнүн натыйжасында иондордун бири-бирин чексиз жакындашына мүмкүнчүлүк бербеген $F_{\text{ТҮР}}$ күчү таасир этет. $F_{\text{ТҮР}}$ күчү дагы экинчи ионго жумшалсын, жана анын багыты r огу менен дал келгендиктен, $F_{\text{ТҮР}} > 0$.

$F_{\text{ТҮР}}$ күчүн төмөндөгүдөй көрсөтөбүз :

$$F_{\text{ТҮР}} = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (7.6.2)$$

мында B жана n - константалар, бирок $n > 1$.



7.4-сүрөт. Кристалдык торчолордун энергиясын эсептөө үчүн Борндун модели.

Иондордун өз ара аракеттенүү күчтөрүнүн суммасы :

$$F = F_{\text{ТАР}} + F_{\text{ТҮР}} = -\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (7.6.3)$$

Аныктама боюнча $F = -\frac{dU}{dr}$, U - системанын потенциалдык энергиясы. Ошондуктан, F тең салмактуулук абалдан б.а. кристалдык торчолордогу иондордун ортосундагы аралыктан (r_0) $r = \infty$ чейинки аралыкка интегралдоодон потенциалдык энергиянын өзгөрүшүн табабыз (7.4-сүрөт) :

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n} \quad (7.6.4)$$

B константасы тен салмактуулук абалдан ($r=r_0$ жана $F=0$ болгондо) (7.6.3)- тендемеден алынат :

$B = \frac{q_1 \cdot q_2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0}$; анда (7.6.4) - тендеме төмөнкү түргө келет:

$$\Delta U = \left(\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right); \quad (7.6.5)$$

Бул формула жуп иондор үчүн алынды. Ал эми бир моль заттын кристалдык торчосунун энергиясын табуу үчүн ΔU ну Авагадро санына көбөйтүү менен катар, торчолордун көлөмдөрүндөгү иондордун өз ара жайгашуусунан көз каранды болгон баардык өз ара аракеттенүүшүүлөрдү кароо керек. Ал кристалдык торчолордун типтеринен көз каранды болгон, катарлардын суммасына окшогон маделунга константасын A ны киргизүү менен эсептелинет. Мисалы NaCl үчүн:

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots = 1,7476$$

Ошентип, Борндун модели боюнча бир моль заттын кристалдык торчосунун энергиясы төмөнкүчө аныкталат:

$$\Delta G = N_A \cdot A \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right); \quad (7.6.6)$$

мында A жана r_0 чоңдуктары кристалдык торчолордун геометриясынан табылат; n -чоңдугу кристаллдардын кысылуу маалыматтарынан төмөнкү теңдеменин жардамы менен эсептелинет:

$$n = 1 + \frac{18 \cdot r_0^4}{\beta \cdot A \cdot e^2}$$

мында β - кристаллдын кысылуу коэффициенти. Туздар үчүн n дин мааниси 5 тен 12 ге чейин өзгөрөт, мисалы NaCl үчүн $n=7,5$. NaCl үчүн (7.6.6)-тендеме боюнча эсептелген кристалдык торчонун энергиясы:

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 (1,6022 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{11} \cdot (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{7,5} \right) \cong 762 \text{ Дж/моль}$$

Ошентип, Борндун модели боюнча жана термодинамикалык циклдин жардамы менен алынган маалыматтардын жакындыгын көрдүк. 7.3 - таблицанда щелочтуу металлдардын

галогендери үчүн кристаллдык торчолорду бузуудагы энтальпияларынын өзгөрүшү берилген.

7.3-таблица.

20°C щелочтуу металлдардын галогенидеринин кристаллдык торчосунун энергиясы.

Катион \ Анион	ΔH кДж / моль			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	911	772	741	-
K ⁺	810	702	678	637
Rb ⁺	780	-	658	621
Cs ⁺	744	-	-	604

Бул таблицадан көрүнүп тургандай, кристаллдык торчолордун бузулушу үчүн абдан чоң энергия керектелет. Эгер бул энергия сольватташуу энергиялары менен жоюлушпаса, диссоциация даражасы нөлгө барабар болмок. Ошондуктан, ион-диполдук өз ара аракеттенишүүлөрдү эске албаган Арриенустун теориясына каршы айтылган ойлор негиздүү экендиги көрүнүп турат.

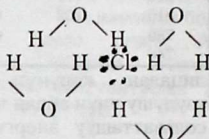
7.6.2. Иондордун сольватташуусу.

Электролиттер суу менен өз ара аракеттенишкенде иондор суунун молекулалары менен химиялык бирикмелерди-гидраттарды пайда кылышат. Иондор менен байланышкан суунун молекулаларынын санын гидраттык сан же координациялык теория боюнча гидратты аквакомплекс жана гидраттык санды координациялык (лиганддык) сан дешет.

Щелочтуу жана щелочтуу жер металлдардын катиондору суунун молекулалары менен негизинен ион-диполдук өз ара аракеттенишүүнүн натыйжасында гидратташат. Бул өз ара аракеттенишүүлөр: катиондордун заряддарынан, радиустарынан, массасынан жана магниттик моменттеринен, суунун диполдук моменттинен; иондордун жана суунун уюлдашуусунан, кинетикалык чоңдуктардан (импульс, кыймыл сандарынын моменти-нен ж.б.) көз каранды. d-металлдардын катиондору менен суунун ортосундагы байланыш катиондордун бош атомдук орбиталдары менен суунун жуп электрондорунан пайда болгон донордук-акцептордук байланыштын негизинде болот. Көпчүлүк учурларда электростатикалык жана донордук - акцептордук байланыштар катиондордун гидраттарында чогуу байкалат.

Аниондор өзүнүн жуп электрондорунун негизинде суунун молекуласы менен суутектик байланышты пайда кылуу менен биригишет. Бул байланыш суутектин атомундагы ашыкча оң заряддын болушунун натыйжасында суунун молекуласынын акцептордук касиеттеринин таасири астында пайда болот.

Хлор ионунда төрт жупташкан электрондор, төрт донордук - акцептордук байланышты пайда кылуу менен гидратташат:



Гидраттагы суунун молекулалары менен эритмедеги суунун молекулалары орун алмашып, дайыма тең салмактуулук абалда болот, ЯМР жана изотоптук орун алмашуу методдору менен катиондордун гидраттарында (аквокомплексте) суунун молекулаларынын орточо болуу убакыттары (t) 25°C да эсептелинип алынган (7.4-таблица).

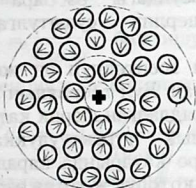
7.4-таблица.

Катиондордун гидраттарында (аквокомплексте) суунун диполдорунун орточо болуу убакыттары.

Катион	t, сек	катион	t, сек	катион	t, сек
Cu^{2+}	$1,3 \cdot 10^{20}$	Co^{2+}	$1 \cdot 10^{-6}$	Ga^{3+}	10^{-4}
Cr^{2+}	$1,4 \cdot 10^{10}$	$\text{Be}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	Fe^{3+}	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Cd^{2+}	$5 \cdot 10^{10}$	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$< 10^{-4}$	Al^{3+}	≈ 1
Mn^{2+}	$3,3 \cdot 10^6$	$\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$..	Cr^{3+}	$2 \cdot 10^6$
Fe^{2+}	$3,3 \cdot 10^7$	Sn^{2+}	..	Rh^{3+}	$2,5 \cdot 10^7$

Таблицадан көрүнүп тургандай Cu^{2+} жана Cr^{2+} иондорунун гидраттарындагы суунун молекулалары абдан кичине убакытка, ал эми Cr^{3+} жана Rn^{3+} иондорунун суудагы эритмелеринде суунун диполдору, тескерисинче абдан көп убакытка кармалат. Б.а. Cr^{3+} менен иондорунун гидраттарындагы суунун молекулалары менен Rn^{3+} эритмедеги суунун молекулалары абдан жай орун алмашат.

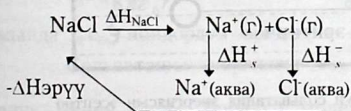
Иондор менен түздөн - түз байланышкан суунун молекулалары биринчи гидраттык сфераны түзөт (7.5-сүрөт). Ал эми бул аракеттенишүүнү биринчилик гидратташуу дешет. Иондордун электростатикалык талаасы андан алыс жайгашкан суунун молекулаларына дагы таасирин тийгизип, экинчи гидраттык сфераны пайда кылат 7.5 - сүрөт. Ал эми бул өз ара аракеттенишүүнү экинчилик гидратташуу дейбиз. Мында, экинчи сфералык катмардагы диполдордун багыттары биринчи сферадагы диполдорго караганда баш аламаныраак болуп, жылуулук кыймылдын натыйжасында бузулушу мүмкүн. Эгерде мындай процесстер суудан башка эриткичтерде жүрсө сольватташуу кубулушу дейбиз. Демек сольватташуу түшүнүгү гидратташуу түшүнүгүнө караганда жалпы түшүнүк болуп эсептелинет.



7.5-сүрөт. Иондун сольваттык булутчасы.

7.6.3. Сольватташуунун энергиясы.

Бир моль ионду вакуумдан берилген эриткичке которуудан утулуп алынган энергияны, сольватташуунун энергиясы дейбиз, б.а. иондорду иондук буудан эриткичке которуудагы Гиббстин энергиясынын (жумушунун) өзгөрүшүн түшүнөбүз. Сольватташуу энергиясын түшүнүү үчүн төмөнкү термодинамикалык циклди карап көрөлү:



Бул циклдан NaCl тузунун сольватташуусунун жылуулук эффектиси төмөндөгүдөй алынат:

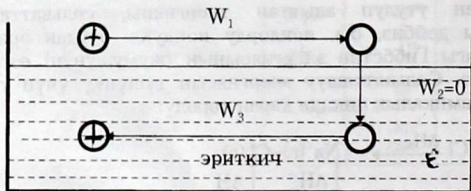
$$\Delta H_S^{NaCl} = \Delta H_S^+ + \Delta H_S^- = \Delta H_{эруу} - \Delta H_{NaCl} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/мол}$$

мында ΔH_S^+ менен ΔH_S^- оң жана терс иондордун сольватташуу энергиялары; $\Delta H_{эруу}$ - чексиз суюлтулган эритмедеги туздун эрүү жылуулук энергиясы.

Бир моль ионду вакуумдан берилген эриткичке которууда иондордун электростатикалык өз ара аракетешүүлөрүнүн энергиясы эске алынбайт, болбосо экинчи, үчүнчү ж.б. иондорду эрикичкче которууда иондордун электростатикалык өз ара аракетешүүлөрүнүн таасири тиймек. Ал үчүн эритмеге ошончо сандагы карама-каршы заряддагы иондорду кошуу менен эритмени дайыма электронейтралдуу кармап, иондордун ортосундагы өз ара аракетенишүү энергияларын жоюга жетишерлик суюлтулган эритмелер каралат.

Сольватташуу энергиясын эсептөөнүн эң жөнөкөй модели М.Борн тарабынан сунушталган. Бул теориянын модели боюнча ион r_1 радиусуна ээ болгон заряддалган шарик катарында, ал эми эриткич ϵ диэлектрикалык турактуулукка ээ болгон үзгүлтүксүз бир тектүү чөйрө катарында каралат. Вакуумдан чөйрөгө заряддалган шарикти которуу жолу үч этапка бөлүнөт:

1. вакуумда шариктин зарядын жоюу;
2. зарядсыз шарикти вакуумдан чөйрөгө которуу;
3. шарикти чөйрөдө заряддоо (7.6-сүрөт);



7.3-сүрөт Иондордун сольватация энергиясын эсептөө үчүн Борндун модели.

2-этаптагы жумушту $W_2=0$ деп божомолдоп, ал эми 1- жана 3-этаптагы аткарылган жумуштарды (W_1 жана W_3) эсептөө үчүн электростатиканын негизги закондору колдонулат. Кулондун

закону боюнча бири-биринен r аралыкта жайгашкан q_1 жана q_2 (заряддардын белгиси эске алынат) заряддарынын өз ара аракеттенишүү күчү D диэлектрикалык турактуулукка ээ болгон чөйрөдө төмөнкүгө барабар:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (7.6.7)$$

Ошондуктан, чөйрөдө r аралыктагы q зарядынын бирдик зарядга (+1) таасир эткен күч б.а. талаанын чыңалуусу ($q_{\text{рад}}=X$) төмөндөгүдөй:

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (7.6.8)$$

Талаанын чыңалуусу менен электрдик потенциалдын байланышы $X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}$ болгондуктан, r_i радиустагы сферанын бетиндеги потенциалдын мааниси төмөндөгүдөй болот:

$$\varphi = - \int_{\infty}^{r_i} X dr = - \int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \quad (7.6.9)$$

мында интегралдоонун төмөнкү чеги, каралган сферадан чексиз аралыкта, потенциалдын мааниси нөлгө барабар болгон абалды билдирет. Сфераы заряддоо жумшалган жумуш үчүн (7.6.9)тендемеден төмөнкүнү алабыз:

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \int_0^{z_i e_0} \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \Big|_0^{z_i e_0} \quad (7.6.10)$$

W_1 жана W_2 жумуштары үчүн (7.6.10) тендемеден төмөнкү тендемелерди алабыз:

$$W_1 = - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad \text{жана} \quad W_3 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}$$

мында $z_i e_0$ - иондордун заряддары.

Сольватация энергиясы $\Delta G_S = N_A \sum_i W_i$ экендигин эске

алуу менен бирге Борндун моделинин негизги тендемесин алабыз:

$$- \Delta G_S = \frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (7.6.11)$$

Гибс-Гельмгольцтун теңдемесинин негизинде төмөнкү алынат:

$$\left[\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{d(\Delta G)}{dT} \right) \right], \quad (7.6.12)$$

Сольватташуу энергиясы үчүн 7.6.12-теңдемени төмөндөгүдөй өзгөртүүгө болот:

$$\Delta H_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \frac{T}{dT} d \left[N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right]$$

$$- \Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right) \quad (7.6.13)$$

Бул теңдеме Борн-Беррумдун теңдемеси деп аталат. Щелочтуу металлдардын катиондору жана галогендердин аниондору үчүн 7.6.12 жана 7.6.13 теңдемелердин жардамы менен эсептелген гидратташуу энергиялары 7.5-таблицада берилген.

7.5-таблица.

25°Сда Борндун модели боюнча иондордун гидратташуу энергиялары.

Ион	r^* (Полинг боюнча), нм, менен	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H_s$, кДж/моль
Li ⁺	0,060	1143	1163
Na ⁺	0,095	722	735
K ⁺	0,133	516	525
Rb ⁺	0,148	463	471
Cs ⁺	0,169	406	413
F ⁻	0,136	504	513
Cl ⁻	0,181	379	386
Br ⁻	0,195	352	358
I ⁻	0,216	318	323

Электролиттердин эритмелери үчүн Борндун модели боюнча эсептелген гидратташуу энергиялары, кристаллдык торчолорду бузууга жетишерлүү. Демек, электролиттердин эритмелеринин пайда болушу жана туруктуулугунун себеби иондордун сольватташуусунун негизинде. Бул Борндун теориясынан келип чыккан корутунду. Ошондой эле бул корутундуга (7.6.6) жана (7.6.11)-теңдемелерди салыштыруу менен да келсе болот. Эгерде бул теңдемелерде бирге

салыштырмалуу $\frac{1}{n}$ жана $\frac{1}{\epsilon}$ маанилери абдан кичине, ал эми $z_1 = z_2$.

$A \approx 2$, $r_i = \frac{r_0}{2}$ десек, бир иондун сольватация энергиясы кристаллдык торчонун жарым энергиясына барабар, б.а. оң жана терс иондордун сольватташуу энергиялары кристаллдык торчолорду бузуу энергиясын жоюштурат.

Борндун теориясын сандык жактан текшерүү үчүн 7.5-таблицада көрсөтүлгөн катион менен аниондордун гидратташуу энергияларынын суммасын термодинамикалык циклден алынган алардын, тузларынын сольватташуу энергиясы менен салыштырып көрсөк болот. 7.6-таблицада термодинамикалык цикл жана Борндун модели боюнча эсептелинген ΔH_s тин маанилери берилген:

7.6-таблица.

Термодинамикалык цикл жана Борндун модели боюнча эсептелинген ΔH_s тин маанилери.

Эсептөөнүн жолдору	ΔH_s , кДж/моль				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
термодинамикалык цикл	-883	-768	-685	-664	-639
Борндун модели боюнча	-1549	-1121	-911	-857	-799

Борндун модели боюнча эсептелинген ΔH_s тин маанилери тажрыйбалык маалыматтардын негизинде алынган маанилеринен бир топко айырмаланат. Мындан, бул моделдин негизин түзгөн жоболордун божомолдуу экендиги далилденет.

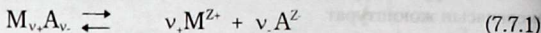
Борндун моделинин төмөндөгүдөй жетишпеген жактары бар:

1. Борндун моделинде эритменин диэлектрик туруктуулугунун өзгөрүшү эске алынган эмес.
2. Эритмедеги иондордун радиустары кристаллдык торчолордун тибинен көз каранды болгон кристаллохимиялык радиустар катары кралган.
3. Эриткичтин молекуласынын геометриялык конфигурациясы жана түзүлүшү эске алынган эмес.

7.7 Электродиттердин эритмелериндеги ион иондук өз ара аракеттенүшүлөр

7.7.1. Эритмедеги иондук тең салмактуулуктар.

1 мол күчтүү электродиттин ($M_{v_+}A_{v_-}$) диссоциациясын карап көрөлү:



тең салмактуулукта:

$$\Delta G = v_+ \bar{\mu}_+ + v_- \bar{\mu}_- - \bar{\mu}_s = 0$$

$\bar{\mu}_+$ катоддун, $\bar{\mu}_-$ аниондун электрхимиялык потенциалдары; $\bar{\mu}_s$ - электронейтралдуу электродиттин химиялык потенциалы.

$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$ болгондуктан:

$$\bar{\mu}_s = v_+ \mu_+ + v_+ z_+ F \varphi + v_- \mu_- - v_- z_- F \varphi$$

φ - фазанын ички потенциалы, F - фарадейдин саны.

Эритмеде электронейтралдуулук сакталгандыктан:

$$z_+ v_+ = |z_-| v_- \quad (7.7.2)$$

же $z_+ v_+ F \varphi - v_- z_- F \varphi = 0$ болот, (7.7.3)

$$\bar{\mu}_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

Ошолдуктан, күчтүү электродиттин эритмесинин касиети электронейтралдуу электродиттин же иондордун химиялык потенциалдары менен аныкталат. Иондордун химиялык потенциалдары аныксыз чоңдук болгондуктан, анын ордуна берилген системада жана белгилүү шарттарда 1 моль ионго (катион же анион) туура келген Гиббстин энергиясындай болгон электродиттин орточо химиялык потенциалы деген түшүнүгү киргизилет:

$$\bar{\mu}_s = \frac{(v_+ \mu_+ + v_- \mu_-)}{v} = \frac{(v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0)}{v} + RT \ln(\alpha_+^{v_+} \alpha_-^{v_-})^{1/v}, \quad (7.7.4)$$

$$(v = v_+ + v_-)$$

мында, $(\alpha_+^{v_+} \alpha_-^{v_-})^{1/v} = (\alpha_s)^{1/v} = \alpha_s$ деп белгилеп алабы.

α_s - орточо активдүүлүк, α_s - туздун активдүүлүгү

(7.7.2)-, (7.7.3)- жана (7.7.4)- теңдемелерден төмөнкү алынат:

$$\mu_{\pm} = \nu \mu_{\pm}^0 = \mu^{\circ} + \nu RT \ln \alpha_{\pm} \quad (7.7.5)$$

$$\text{мында, } \mu^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$$

Ар кандай концентрациялык шкалаларда (7.7.5) теңдеме төмөндөгүдөй

жазылат:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + \nu \cdot RT \ln C_{\pm} = \mu_m^0 + \nu RT \ln \alpha_{m\pm} = \mu_c^0 + \nu RT \ln \alpha_{c\pm} \quad (7.7.6)$$

Концентрация мольдук үлүштүн шкаласында x менен, молярдуулук m жана молярдуулукта C менен белгиленген. Орточо активдүүлүк орточо концентрация менен төмөндөгүдөй байланышкан:

$$\alpha_{X\pm} = X_{X\pm} \gamma_{X\pm}; \quad \alpha_{m\pm} = \gamma_{m\pm} m_{m\pm} \quad ; \quad \alpha_{C\pm} = C_{C\pm} \gamma_{C\pm}$$

мында $\gamma_{X\pm}$, $\gamma_{m\pm}$ жана $\gamma_{C\pm}$ - молдук үлүш, молярдуулук жана молярдуулуктук концентрациялык шкалалардагы орточо активдүүлүктөрдүн коэффициенттери:

Орточо концентрация менен активдүүлүктүн коэффициенттери, орточо активдүүлүк сыяктуу аныкталат:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu+} m_-^{\nu-})^{1/\nu}; \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-})^{1/\nu} \quad (7.7.7)$$

Молярдуулуктун же молярдуулуктун шкаласында орточо концентрацияны электролиттин концентрациясы аркылуу туюнтулат. Молярдуулуктун шкаласында катиондун концентрациясы $m_+ = \nu_+ m$ жана аниондун концентрациясы $m_- = \nu_- m$ болгондуктан, орточо концентрация төмөндөгүдөй аныкталат:

$$m_{\pm} = (\nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-})^{1/\nu} m \quad \text{болот.} \quad (7.7.8)$$

Эгерде эритме эки же андан көп жалпы ионго ээ болгон электролиттерден түзүлсө, анда жалпы иондордун концентрациялары суммаланат. Мисалы, 0,1 жана 0,3 моль/кг NaCl жана CaCl₂ эритмелери үчүн: $m_{Cl} = 0,1 + 2 \cdot 0,3 = 0,7$ моль/кг, ошондуктан:

$$m_{\pm}(NaCl) = \sqrt{0,1 \cdot 0,7} = 0,27$$

$$\text{жана } m_{\pm}(CaCl_2) = \sqrt[3]{0,32^2 \cdot 0,7} = 0,84 \text{ моль / кг}$$

Ар кандай концентрациялык шкалалардагы орточо активдүүлүктүн коэффициенттери менен стандарттык

химиялык потенциалдардын байланышын көрсөтүү үчүн төмөндөгүдөй туюнтмаларды колдонобуз:

$$X_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{\nu \cdot m + 1000/M_1} = \frac{C_{\pm}}{\nu_{\pm} + (1000\rho - M_2 C)/M_1} \quad (7.7.9)$$

мында, M_1 жана M_2 -эриткич менен электролиттин молекулалык массалары; ρ -эритменин тыгыздыгы.

Абдан суютулган эритмелерде $1000/M_2$ чоңдугуна караганда m менен C нын маанилери абдан кичине болгондуктан, аларды эске албай эле койсо болот. Анда :

$$X_{\pm}^0 = m_{\pm}^0 M_1 / 1000 = C_{\pm}^0 M_1 / 1000\rho_0$$

мында, ρ_0 -эриткичтин тыгыздыгы.

Абдан суютулган эритмелерде $\gamma_{\pm}, \gamma_{C_{\pm}}, \gamma_{m_{\pm}} \rightarrow 1$, ошондуктан:

$$\begin{aligned} \mu_{\pm} &= \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln X_{\pm}^0 = \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln \left(\frac{1000\rho_0 X_{\pm}^0}{M_1} \right) = \\ &= \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln(1000\rho_0 X_{\pm}^0 / M_1) \end{aligned}$$

Ошондуктан:

$$\mu_{\pm}^0 = \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln(1000 / M_1); \quad \mu_{\pm}^0 = \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln(1000\rho_0 / M_1); \quad (7.7.10)$$

(7.7.10)- теңдемени (7.7.6)-теңдемеге коюу менен ар кандай концентрациялык шкалалардагы орточо активдүүлүктөрдүн коэффициенттеринин байланыштары алынат:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= \ln \gamma_{m_{\pm}} + \ln \left(\frac{1 + \nu m M_1}{1000} \right) = \ln \gamma_{C_{\pm}} + \ln \left(\frac{\nu/\rho_0 + C(\nu M_1 - M_2)}{1000\rho_0} \right); \\ \ln \gamma_{m_{\pm}} &= \ln \gamma_{C_{\pm}} + \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} + \frac{C M_2}{1000\rho_0} \right) \end{aligned} \quad (7.7.11)$$

Электролиттин орточо активдүүлүгү орточо концентрация менен анын коэффициенттеринин көбөйтүндүсүнө барабар болгондуктан (7.7.7-теңдеме), электролиттин химиялык потенциалын төмөндөгүдөй көрсөтсө болот:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln m_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{m_{\pm}} = \\ &= \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln C_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{C_{\pm}} \end{aligned} \quad (7.7.12)$$

Биринчи эки мүчөлөрү электролиттин идеалдык эритмелериндеги химиялык потенциалды берет:

$$\mu_m^{(i)} = \mu_m^o + \nu RT \ln m_{\pm}; \quad \mu_c^{(i)} = \mu_c^o + \nu RT \ln C_{\pm}$$

Эритмедеги ион-иондук, ион-дипольдук жана диполь-дипольдук өз ара аракеттенишүүлөрдүн ченеми катарында, эритме менен идиалдык эритмелердин химиялык потенциалдардын айырмасы колдонулат:

$$\mu - \mu^{(i)} = \nu RT \ln \gamma_{m\pm}$$

Иондордун эриткичте болушу диполь-дипольдук өз ара аракеттенишүүлөрдү өзгөртөт. Эриткичтердин касиеттери абдан суютулган эритмелерде, б.а. иондор арасындагы өз ара аракеттенишүүлөр жоюлган эритмелерде, начар өзгөрөт. Мындай эритмелерде орточо активдүүлүктөрдүн коэффициенттери бирге барабар делип алынат.

Стандарттык абал катарында, ар кандай температура менен басымда орточо коэффициенттери 1 болгон, элестетилген (болжолдуу) эритменин абалы алынат.

Стандарттык абалда, ар кандай температурада $\mu = \mu^o$, $\gamma_{\pm}, \gamma_{m\pm}, \gamma_{C\pm} = 1$, болгон суютулган эритмедеги электролиттин парциалдык молярдык энатльпиясы, көлөмү, жылуулук сыйымдуулуктары, стандарттык эритме катарында алынган элестетилген (божомолдуу) эритмедеги ушундай чоңдуктары менен барабар.

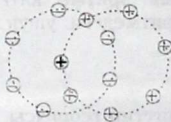
7.7.2 Күчтүү электролиттин теориясы Дебай-Хюккелдин теориясы.

Электролиттердин эритмелеринде Ван-дер-Ваальстык, ион-дипольдук өз ара аракеттенүү жана башка жакынкы аралыктарда таасир эткен күчтөрдөн сырткары, заряддалган бөлүкчөлөрдүн алыскы өз ара аракеттенүү күчтөрү болот.

Ион-иондук өз ара аракеттенүүшүлөргө мүнөздөмө берүү үчүн иондордун эритмеде таралышы жана алардын ортосундагы өз ара аракеттенүү күчтөрүн билүү зарыл. Эритмедеги иондордун жана эриткичтин дипольдорунун башаламан кыймылы, ошондой эле эритмеде ар түрдүү бирикмелердин, комплекстердин жана диссоциацияланбаган молекулалардын пайда болушу иондордун эритмедеги абалын татаалдантат.

Дебай-Хюккелдин теориясы (1923ж) күчтүү электролиттер үчүн б.а. диссоциация даражасы 1 болгон электролиттердин эритмелери үчүн алынган. Бул теорияда эриткич туруктуу диаэлектридик турактуулукка (ϵ) ээ болгон үзгүлтүксүз чөйрө катарында, ал эми иондордун ортосундагы өз ара аракеттенүү күчтөрү электростатикалык күчтөр катарында каралган.

Дебай менен Хюккелдин моделинде баш аламан жылууулук кыймылда болгон, иондордун ичинен бир борбордук ион тандалып жана ал ион кыймылсыз деп каралат. Башка иондор борбордук иондун талаасынын чыңалуусуна жараша, анын айланасында кандайдыр бир иреттүүлүктө таралат. Жалпы жолунан эритме электронейтралдуу, бирок борбордук ионго жакындаган сайын анын айланасында карама-каршы зарядка ээ болгон иондордун орун алуу мүмкүнчүлүгү жогорулайт. Мындай абал кыймылдуу болгондуктан борбордук иондун жанына бирдей заряддагы иондорго караганда карама-каршы заряддагы иондордун “келип-кетиши” басымдуу болот. Ошондуктан, кандайдыр бир орточо убакыт ичинде борбордук иондун айланасында, ага карама-каршы заряддагы иондордун сфералык булутчасы -иондук атмосфера пайда болот (7.7.1-сүрөт)



7.7.1-сүрөт.

Иондук атмосферанын түзүлүшү.

Борбордук ион шартту түрдө алынат, б.а. ар бир ионду борбордук ион катарында жана ошол эле учурда ал ионду башка иондордун иондук атмосферасынан орун алат деп кароого болот.

Электростатикалык аракеттенүүшүнүн негизинде, иондук атмосфера менен борбордук иондун энергиясынын (химиялык потенциалынын) төмөндөшүн көрсөтүү теориянын негизги маселеси болуп саналат. Идеалдык эритмелердин касиеттеринен электролиттердин эритмелеринин касиеттеринин четтөөсү суюлтулган концентрацияларда ($10^4 - 10^5$ моль/л) башталат. Бул четтөө Дебай-Хюккелдин теориясы

боюнча электростатикалык күчтөрдүн негизинде түшүндүрүлөт. Эгерде эритмедеги борбордук ион менен иондук атмосферанын ортосундагы аракеттенүүшүлөр "алынып-салынса" б.а. бөлүкчөлөрдүн заряддары жоюлганда идеалдык эритме алынат. Ошондуктан, теорияда ионду, идеалдык эритмеден реалдык эритмеге которуу жумушун мүнөздөөчү активдүүлүктүн коэффициентин, идеалдык эритмедеги бөлүкчөлөргө кайрадан мурдагы заряддарын кайтарып берүүдө, химиялык потенциалдын өзгөрүшү менен байланыштырылат. Ошондуктан, электролиттердин эритмесиндеги иондордун жана идеалдык эритмедеги нейтралдуу бөлүкчөлөрдүн химиялык потенциалдарынын айырмасы Гиббстин энергиясынын өзгөрүшүнө барабар:

$$\Delta G_m = \mu_i - \mu_i^{ид} \quad (7.7.13)$$

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i(N)$ - иондун химиялык потенциалы
 $\mu_i^{ид} = \mu_i^0 + RT \ln N_i$ - идеалдык эритмедеги i бөлүкчөнүн химиялык потенциалы; N_i бөлүкчөнүн молунун үлүшү. Анда реалдык жана идеалдык эритмелерди байланыштырып турган төмөндөгүдөй теңдемелер алынат:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{ид} + RT \ln \gamma_i \quad (7.7.14)$$

же эритмелердин айырмасы үчүн:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} [\mu_i - \mu_i^{ид}] \quad (7.7.15)$$

Температура, басым турактуу болгондо идеалдык эритмедеги бир моль бөлүкчөлөрдү заряддоого жумшалган электрдик жумуш (W_e), Гиббстин энергиясынын өзгөрүшүнө (ΔG_m) барабар. Ошондуктан, (7.7.13) - (7.7.15) - теңдемелерден төмөнкү алынат:

$$\ln \gamma_i = \frac{W_e}{RT} \quad (7.7.16)$$

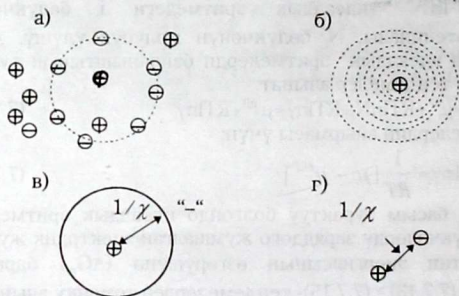
Абсолюттук чоңдуктары боюнча иондук атмосфера менен борбордук иондун заряддары бири-бирине барабар, бирок белгиси боюнча карама-каршы (7.7.2-сүрөт). Бөлүкчөлөрдүн жылуулук кыймылы иондордун үзгүлтүктүү заряддарынын жайылышына алып келгендиктен, иондук атмосфера-заряддары жайылган булутча катарында каралат жана анын тыгыздыгы ρ борбордук иондон алыстаган сайын азаят (7.7.26-сүрөт). Бул борбордук иондон r аралыктагы потенциал менен заряддардын

тыгыздыктарынын байланыштарын Пуассондун теңдемеси менен көрсөтүүгө мүмкүнчүлүк берген:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_i}{\epsilon \epsilon_0} = -\frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum Z_i n_{i0} e^{-\frac{e_0 Z_i}{kT} \varphi} \quad (7.7.17)$$

мында, ∇^2 -Лапласстын оператору: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$; φ - борбордук

иондон r - аралыкта, борбордук ион менен иондук атмосфера пайда кылган потенциал; $Z_i e_0$ - бир иондун зарядды; n_i - i түрүндөгү иондордун белгилүү чектеги көлөмдөгү концентрациясы; n_{i0} көлөмдүк концентрациясы; k -Больцмандын турактуулугу; T - температура; $\rho = \sum_i n_i Z_i e_0$ борбордук иондон r - аралыктагы көлөмдөгү заряддын тыгыздыгы.



7.7.2- сүрөт. Иондордун иондук атмосферада таралышы. а-реалдык иондук атмосферада; б-жайылган заряддын моделинде; в-сфералык конденсатордун моделинде; г-иондук атмосферанын айрым ион катарында көрсөтүү.

Мындай шарттарда негизги (7.7.17)-теңдемени чыгаруу абдан татаал, аны жөнөкөйлөтүү үчүн теорияда электростатикалык энергия кинетикалык энергиядан абдан кичине деп божомолдонгон: $e_0 Z_i \varphi < kT$ бул шарт абдан суютулган эритмелерде гана аткарылат. Негизги теңдеме чыгарылганда,

андан борбордук ион жайгашкан точкадагы иондук атмосферанын потенциалы үчүн төмөндөгүдөй теңдеме алынат:

$$\varphi_{i\alpha} = -\frac{e_0 Z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{\chi}{1 + \chi a} \right) \quad (7.7.18)$$

мында, α - физикалык мааниси бонча иондордун электрдик борборлорунун ортосундагы аралык;

$$\chi^2 = \frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum Z_i^2 n_{i0} \quad (7.7.19)$$

(7.7.18)-теңдемедеги “-“ белги, борбордук ионго салыштырмалуу иондук атмосфера карама-каршы зарядка ээ дегенди билдирет. $\alpha=0$ болгондо, б.а. иондор математикалык точка катарында каралганда, иондук атмосферанын өлчөмүнө салыштырмалуу борбордук иондун өлчөмү чексиз кичине болот (бул шарт абдан суюлтулган эритмелерде аткарылат). Анда (7.7.18)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\varphi_{i\alpha} = -\frac{e_0 Z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \chi \quad (7.7.20)$$

ал эми борбордук атмосфера пайда кылган потенциал төмөндөгүдөй чыгарылышка ээ болот:

$$\varphi_{r=\alpha} = -\frac{e_0 Z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{a} \quad (7.7.21)$$

Демек, иондук атмосферанын заряды радиусу $1/\chi$ болгон сферада бир калыпта жайылганда, иондук атмосфера менен борбордук иондун заряддары абсолюттук чоңдуктары боюнча бири-бирине барабар, бирок белгиси боюнча карама-каршы болот. Ошондуктан, $1/\chi$ чоңдугу иондук атмосферанын эффектуу радиусу катарында каралат. $1/\chi$ -чоңдугу Дебайдык узундук деп аталат. Активдүүлүктүн коэффициентин эсептөө үчүн иондук атмосфера менен курчалган 1 моль борбордук ионду заряддоого жумшалган электрдик жалпы жумуш төмөндөгүдөй аныкталат:

$$W_c = N_a \int_0^q \varphi_{i\alpha} q \quad (7.7.22)$$

Мында q нун мааниси 0 дөн $Z_i e_0$ ге чейин өзгөрөт. Борбордук ионду заряддоого жумшалган жумуш (7.7.20)- жана (7.7.22)- теңдемелердин негизинде аныкталынат:

$$W_i = \frac{e^2 Z_i^2 N_A}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\chi} \quad (7.7.23)$$

Бул теңдемени (7.7.16)-теңдемеге койсо активдүүлүктүн коэффициенти үчүн төмөнкү алынат:

$$\ln \gamma_i = - \frac{e^2 Z_i^2 \chi}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (7.7.24)$$

Молярдык концентрациялык шкалада ($C_i = n_i \cdot 1000N$) (7.7.19)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\chi = \left(\frac{2e^2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT \cdot 1000} \right)^{1/2} \cdot I^{1/2} \quad (7.7.25)$$

мында I иондук күч: $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ болгондуктан, (7.7.24)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\lg \gamma_i = -Z_i^2 h \sqrt{I} \quad (7.7.26)$$

$$\text{мында, } h = \frac{e^2 N_A^{1/2} \sqrt{2}}{2,3 \cdot 8\pi (\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2} \sqrt{1000}} \quad (7.7.27)$$

(7.7.26)-теңдеме Дебай-Хюккелдин 1-жакындатылган теориясы (теңдемеси) деп аталып, электролиттердин суютулган эритмелеринде б.а. иондордун өлчөмдөрү эске алынбаганда, молдук үлүштүн шкаласында i түрдөгү иондордун активдүүлүктөрүнүн коэффициенттерин эсептөөдө колдонулат. Андан концентрацияланган эритмелерге өткөндө Дебай-Хюккелдин 2-жакындатылган теңдемесинин жардамы менен эсептелинет. Ал (7.7.16)-, (7.7.18)-жана (7.7.26)-теңдемелердин негизинде алынат:

$$\lg \gamma_i = - \frac{Z_i^2 h \sqrt{I}}{1 + a\chi} \quad (7.7.28)$$

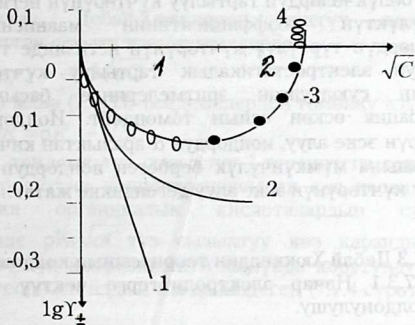
Орточо активдүүлүктөрдүн коэффициенттери үчүн Дебай-Хюккелдин 1-жана 2-жакындатылган теңдемелери 7.7.7-теңдеменин негизинде төмөндөгүдөй жазылат:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|Z_+ Z_-| h \sqrt{I}; \quad (7.7.29)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|Z_+ Z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB}; \quad (7.7.30)$$

мында $B=5,03 \cdot 10^{11} / \sqrt{\epsilon T}$.

1-жакындатылган теория Дебай-Хюккелдин чектүү закону деп да аталып жүрөт. Тажрыйбалык маалыматтар менен (7.7.29)-теңдеме 1,1-зарядду электролиттер үчүн 0,01М концентрацияга чейин дал келсе (7.7.3-сүрөт 1-ийри сызык), ал эми (7.7.30)-теңдеме 0,1М чейин дал келет (2-ийри сызык). Электролиттин концентрациясын андан ары чоңойткондо чектүү закондун (7.7.29-теңдеме) тажрыйбалык маалыматтардан четтөөсү орун алат. Бул теориядагы кээ бир божомолду жол берүүлөр менен байланыштуу.



7.7.3- сүрөт. NaCl тузунун суудагы эритмесиндеги активдүүлүктүн орточо коэффициентинин иондук күчтөн болгон көз карандылыгы: 1- Дебай-Хюккелдин I -жакындатылган теориясы боюнча; 2 -Дебай-Хюккелдин II- жакындатылган теориясы боюнча; 3-Дебай-Хюккелдин III- жакындатылган теориясы боюнча.

0,1Мдон жогорку концентрацияларда (7.7.30)-теңдемени колдонууга болбойт. Ал 7.7.3-сүрөттөгү минимумдун (3-ийри сызык) пайда болушун, андан ары активдүүлүктүн коэффициентинин өсүшүн түшүндүрө албайт. Муну төмөндөгүдөй түшүндүрүүгө болот: концентрацияланган эритмелерде суунун көпчүлүк бөлүгү иондор менен байланышкандыктан жаңы электролиттерди кошуу ион - дипольдук өз ара аракеттенүү күчтөрүн жеңүү менен сольваттык булутчалардын бузулушунун, диэлектрдик өткөрүмдүүлүктүн жана түртүлүү күчтөрүнүн өзгөрүшүнүн

негизинде болуу керек. Концентрацияланган эритмелерде активдүүлүктүн коэффициентеринин өсүшүн сүрөттүү үчүн (7.7.30)-теңдемеге кошумча эмпирикалык мүчө кошулуп жазылып жүрөт:

$$I g \gamma_{\pm} = - \frac{|Z_+ Z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB} + eI \quad (7.7.31)$$

в-турактуу сан. (7.7.31)-теңдеме Дебай-Хюккелдин 3-жакындатылган теориясы деп аталат.

Демек, теорияда активдүүлүктүн коэффициентинин концентрацияга салыштырмалуу азайышынын физикалык мааниси бөлүкчөлөрдүн тартылуу күчтөрүнүн негизинде, ал эми активдүүлүктүн коэффициентинин маанисинин өсүшү бөлүкчөлөрдүн түртүлүү күчтөрүнүн негизинде түшүндүрүлөт. Иондордун электростатикалык тартылуу күчтөрү электролиттердин суюлтулган эритмелеринде басымдуу болуп, концентрация өскөн сайын төмөндөйт. Иондордун өздүк өлчөмдөрүн эске алуу, иондордун α аралыктан кичине аралыкка жакындашына мүмкүнчүлүк бербеген иондордун ортосундагы түртүлүү күчтөрүнүн эске алуу дегендикке жатат.

7.7.3 Дебай-Хюккелдин теориясынын колдонулушу.

7.7.3.1 Начар электролиттерге чектүү теориясынын колдонулушу.

Начар электролиттердин да эритмелеринде ион-диполдук жана ион-иондук өз ара аракеттенүшүүлөрдү эске алуу керек. Ошондуктан, бинардык начар электролит: $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ теңдемеси боюнча диссоциацияланса, массалардын таасир этүү закону бул тең салмактуулук үчүн төмөндөгүдөй жазылат:

$$K_T = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}}$$

K_T - диссоциациянын термодинамикалык турактуулугу;

$$K_T = \frac{C_{M^+} \gamma_{M^+} C_{A^-} \gamma_{A^-}}{a_{MA} \gamma_{MA}} = K \frac{\gamma_{M^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA}}$$

K -диссоциациясынын концентрациялык турактуулугу. Дебай-Хюккелдин теориясы боюнча активдүүлүк менен концентрациянын айырмачылыгы кулондук аракеттенишүүлөр

менен түшүндүрүгөндүктөн, зарядсыз бөлүкчөлөр үчүн $S_{\text{МАУМА}}=1$ болот. Анда, жогорку теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$K_r = K \cdot \gamma_+ \gamma_- = K \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad (7.7.32)$$

Электролиттин диссоциация даражасын α десек, анда $1,1$ -зарядду электролиттер үчүн $S_{\pm}=S = \alpha C$ болуп, иондук күч төмөндөгүдөй болот:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (aC + aC) = aC$$

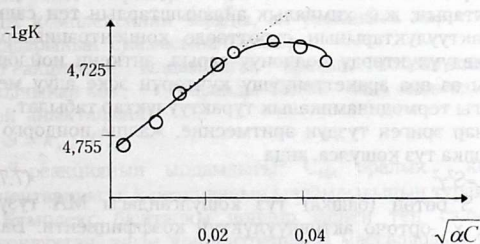
Ошондуктан, Дебай-Хюккелдин чектүү теориясынын канааттандырган суюлтулган эритмелерде:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5 \sqrt{aC} \quad (7.7.33)$$

Анда, (7.7.32) жана (7.7.33)-теңдемелерден төмөнкү алынат:

$$pK = pK_r - \sqrt{aC} \quad (7.7.34)$$

Алынган теңдеме түз сызыктуу 1-тартиптеги теңдеме. pK -начар электролиттин концентрациясынан көз каранды. Уксус жана башка органикалык кислоталардын суюлтулган эритмелеринде $pK - \sqrt{aC}$ түз сызыктуу көз карандылыгынын жантаюу бурчунун коэффициенти жөнүндө корутундуну Дебай-Хюккелдин теориясы алдын ала далилдеген (7.7.4-сүрөт).



7.7.4-сүрөт.

Уксус кислотасынын диссоциация турактуулугунун концентрациядан болгон көз карандылыгы.

Ошондой эле уксус жана башка начар органикалык кислоталардын суюлтулган эритмелери үчүн, (7.7.4)-сүрөттөгү түз сызыктуу көз карандылыктын болору тажрыйбада

аныкталган. Уксус кислотасынын концентрациясын андан ары чоңойткондо, Дебай-Хюккелдин чектүү теориясын колдонууга мүмкүн болбогондуктан, (7.7.34)-теңдемеден четтөө байкала баштайт. Анткени, органикалык заттардын концентрациясынын көбөйткөндө эриткичтин да касиети өзгөрүлүшү мүмкүн. Экинчиден, начар электролиттердин концентрациясын чоңойткондо, тең салмактуулук начар электролиттердин пайда болуу жагына жылып диссоциация даражасы чукул төмөндөйт.

7.7.3.2 Дебай-Хюккелдин теориясы жана эригичтик.

Кандайдыр бир начар эрүүчү туздун таза эриткичтеги эригичтиги S_0 го барабар жана толук диссоциациялансын деп алалы. Мындай абал жетишерлик суюлтулган эритмелерде байкалат. Мындай шарттарда катиондордун концентрациясы $\nu_+ S_0$, ал эми аниондордуку $\nu_- S_0$ болуп, эригичтиктин көбөйтүндүсү төмөндөгүдөй болот:

$$L_0 = (\nu_+ S_0)^{\nu_+} \cdot (\nu_- S_0)^{\nu_-} \gamma^{\nu_+ \nu_-} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) S_0^{\nu_+ \nu_-} \gamma^{\nu_+ \nu_-}$$

же 1.1-заряддуу туз үчүн:

$$L_0 = S_0^2 \gamma_0^2 \quad (7.7.35)$$

мында, γ_0 -туздун каныккан эритмесиндеги орточо активдүүлүктүн коэффициенти.

Суунун иондорунун көбөйтүндүсүн; эригичтиктин көбөйтүндүсүн; комплекстик кошулмалардын пайда болуу турактуулуктарын; ж.б. химиялык айланыштардын тең салмактуулук турактуулуктарынын сүрөттөөдө концентрациялардын ордуна активдүүлүктөрдү колдонуу зарыл, анткени иондордун ортосундагы өз ара аракеттенүүшү күчтөрүн эске алуу менен бирге чыныгы термодинамикалык турактуулуктар табылат.

Эки начар эриген туздун эритмесине, жалпы иондорго ээ болбогон башка туз кошулса, анда

$$L = S^2 \gamma^2 \quad (7.7.36)$$

мында, S бөтөн (башка) туз кошулгандагы МА тузунун эригичтиги; γ -орточо активдүүлүктүн коэффициенти. Башка туз кошулганда ион-иондук жана ион-диполдук өз ара аракеттенүүшүлөрдүн негизинде эригичтик өзгөрөт. (7.7.35)-(7.7.36) -теңдемелерден төмөнкү келип чыгат:

$$S/S_0 = \gamma_0 / \gamma \quad (7.7.37)$$

же

$$\lg(S/S_0) = \lg \gamma_0 - \lg \gamma$$

γ_0 жана γ үчүн Дебай-Хюккелдин чектүү законун колдонсо, төмөнкү алынат:

$$\lg(S/S_0) = |Z_+ \cdot Z_-| h(\sqrt{I} - \sqrt{I_0}) \quad (7.7.38)$$

I_0 - жалгыз начар эрүүчү туздун эритмесинин иондук күчү; I - башка электролиттер кошулгандагы эритменин иондук күчү.

Туруктуу температурада Дебай-Хюккелдин теориясы, $\lg(SS_0)$ менен \sqrt{I} -нин ортосундагы көз карандылыктагы пайда болгон түз сызыктын жантайусу $|Z_+ Z_-| h$ болоорун алдын ала айткан. Кийинчерээк мындай көз карандылыкты күмүштүн, таллийдин, барийдин жана кобальтун кээ бир амиактык комплексттери үчүн алынган. Мында, бөтөн электролит катарында натрийдин хлориди, калийдин нитраты ж.б. туздар колдонулган.

7.7.3.3. Иондук реакциялардын ылдамдыктарын эритменин иондук күчүнөн болгон көз карандылыгы.

Иондун катышуусу менен жүргөн химиялык реакциялардын кинетикасы дагы активдүүлүктүн коэффициентеринин, б.а. эритменин иондук күчүнөн көз каранды.

Иондук реакция, заряддалган "а р а л ы к" комплекстин пайда болушу менен жүрүп, анын андан ары ажырашы реакциялардын продуктуларын пайда кылат деп Бренстед божомолдогон:



z - MA комплексинин заряды, ал реакцияга кирген заттардын заряддарынын суммасына барабар.

Реакциянын ылдамдыгы, аралык комплектин ажыроо баскычынан көз каранды болсо, анда ылдамдык төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\vartheta = k_{MA} \cdot C_{MA} \quad (7.7.39)$$

ϑ - реакциянын ылдамдыгы; C_{MA} аралык комплекстин концентрациясы; k - реакциянын ылдамдыгынын турактуулугу.

Комплекс баштапкы иондор менен тең салмактуулукта болгондуктан, анын концентрациясы массалардын таасир этүү закону боюнча аныкталынат:

$$K = \frac{C_{MA}}{C_M C_A} \cdot \frac{\gamma_{MA}}{\gamma_M \gamma_A} \quad (7.7.40)$$

жана $C_{MA} = KC_M C_A \frac{\gamma_M \gamma_A}{\gamma_{MA}}$ болгондуктан, (7.7.39)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$g = k_{MA} K \frac{C_M C_A \gamma_M \gamma_A}{\gamma_{MA}} = k_0 C_M C_A \frac{\gamma_A \gamma_M}{\gamma_{MA}};$$

же

$$\frac{g}{C_M C_A} = k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_M}{\gamma_{MA}}$$

жана логарифмалык формасы төмөндөгүдөй болот:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_M + \lg \gamma_A - \lg \gamma_{MA} \quad (7.7.41)$$

k_0 - бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аракеттенүүшүлөр жоюлган ($\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{MA} = 1$) учурда б.а. чексиз суюлтулган эритмедеги реакциянын ылдамдыгынын турактуулугу. Дебай-Хюккелдин чектүү законун колдонууга мүмкүн болгон суюлтулган эритмелерде бөлүкчөлөрдүн активдүүлүктөрү төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\lg \gamma_M = -Z_1^2 h \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_A = -Z_2^2 h \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{MA} = -(Z_1 + Z_2) h \sqrt{I}$$

Анда (7.7.41)-теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$\lg k = \lg k_0 + 2Z_1 Z_2 h \sqrt{I} \quad (7.7.42)$$

Эгер реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн эч болбосо бирөө зарядка ээ болбосо, анда реакциянын ылдамдыгынын турактуулугу эритменин иондук күчүнөн көз карандысыз болору (7.7.42)-теңдемеден көрүнүп турат, б.а. $\lg k = \lg k_0$. Эгер реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн заряддары бирдей болсо, иондук күчтүн өсүшү менен ылдамдык өсөт (оң катализдик эффект), ал эми заряддары карама-каршы болсо ылдамдык төмөндөйт (терс катализдик эффект). Демек, (7.7.42)-теңдемеден реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн заряддарынын белгиси белгилүү болсо, реакциянын ылдамдыгынын иондук күчтөн болгон көз карандылыгынын кандай болорун алдын ала айтса болот. Ошондой эле $\lg k$ нын \sqrt{I} ден болгон көз карандылыгынын мүнөзүнөн бөлүкчөлөрдүн заряддарынын чоңдугу менен белгиси теориялык ылдамдыгын аныктайт.

8. ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДИН ЭРИТМЕЛЕРИНДЕГИ КАЙТАЛАНГЫС КУБУЛУШТАР.

Электродиттердин эритмелериндеги иондордон сырткары, алардын өлчөмдөрүнө караганда чоң көлөмдөрдө бардык интенсивдүү чоңдуктардын агымдары жок болсо, анда мындай эритмелер тең салмактуулук абалда болот, б.а.

$$\text{grad } T = 0;$$

$$\text{grad } \rho = 0;$$

$$\text{grad } \mu_i = 0;$$

$$\text{grad } \varphi = 0;$$

$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \varphi$ болгондуктан, кийинки эки теңдемелердин ордуна төмөнкүлөрдү жазып алса болот: $\bar{\mu}_i = \text{const}$; $\text{grad } \bar{\mu}_i = 0$. Эгерде бул теңдештиктердин бири аткарылбаса, термодиффузия ($\text{grad } T \neq 0$); конвекция ($\text{grad } \rho \neq 0$); молекулалык диффузия ($\text{grad } \mu_i \neq 0$); жана иондордун миграция ($\text{grad } \varphi \neq 0$); кубулуштарына алып келет. Бул кубулуштар алардын градиенттери жоголгондо жоколуп, кайрадан тең салмактуулук абал пайда болот.

8.1. Электродиттердин эритмелеринин электрөткөрүүмдүктөрү.
8.1. Электродиттердин эритмелериндеги салыштырма жана эквиваленттик электрөткөрүүмдүүлүктөр.

Электродиттердин эритмелериндеги электрөткөрүүмдүүлүк, ошол эритмедеги иондордун миграция агымынын эсебинен пайда болот. Эритмелердин электрөткөрүүмдүүлүктөрүн изилдөөдө иондордун гана кыймылын эсепке алуу үчүн, аны менен кошо жүрүүчү диффузияны, б.а. химиялык потенциалдын градиентин болтурбоо зарыл. Бул шарт өзгөрүлмө токтун колдонуу менен жетишилет. Эритмеге өзгөрүлмө потенциалдардын айырмасы берилгенде иондор өздөрүнүн ордунда термелип, $\text{grad } \mu_i = 0$ болот.

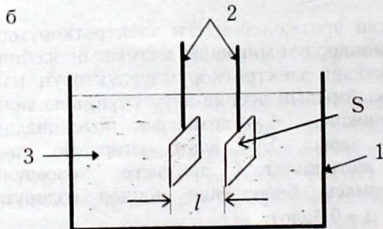
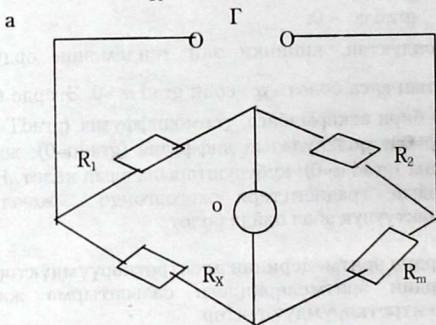
Эритменин электрөткөрүүмдүүлүктөрүн өзгөрүлмө токтун көпүрөчөсүнүн жардамы менен (8.1 - сүрөт), электрохимиялык ячейканын каршылыгын - R_x , магазиндин каршылыгына - R_M салыштыруу менен аныкталынат.

Осиллографтын клеммаларында өзгөрүлмө чыңалуу жоколганда, өзгөрүлмөлүү токтун көпүрөчөсүндө теңдештик пайда болуп, төмөндөгүдөй катыш орун алат:

$$\frac{R_X}{R_M} = \frac{R_1}{R_2}$$

мында R_X тин мааниси $R_1, R_2 = \text{const}$ болгондо, R_M боюнча тажрыйбадан алынат, же R_1 менен R_2 катышын өзгөртүү менен жетишилет. Өткөргүчтүн каршылыгына тескери чоңдук өткөргүчтүн электрөткөрүмдүүлүгү болуп эсептелет:

$$L = \frac{1}{R} \quad (8.1.1)$$



8.1-сүрөт. а). Электроөткөрүмдүүлүктү өлчөө үчүн өзгөрүлмө токту көпүрөчөсүнүн түзүлүшү: R_1, R_2, R_M, R_X - каршылыктар; Γ - өзгөрүлмө токтуун генератору; O - осциллограф.

б). 2 - Эритмеге салынган эки электрод; S - электроддордун аянты; l - эки электроддун ортосундагы аралык. 1 - ячейка; 3 - эритме.

Кадимки металл өткөргүчтөр сыяктуу эле, эритмелердин каршылыктары төмөндөгүдөй теңдеменин жардамы менен аныкталат:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (8.1.2)$$

ρ - салыштырма каршылык; l - өткөргүчтүн узундугу (эритмелер үчүн электроддордун ортосундагы аралык); S - өткөргүчтүн беттик кесилиш аянты (эритмелер үчүн электроддордун аянты)

8.1. б-сүрөт. Ошондуктан:

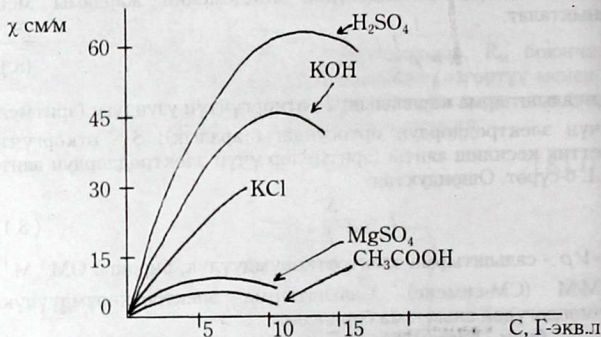
$$L = \chi \frac{S}{l} \quad (8.1.3)$$

$\chi = l/\rho$ - салыштырма электрөткөрүмдүүлүк, бирдиги $\text{OM}^{-1} \text{M}^{-1} = \text{СММ}$ (СМ-сименс). Салыштырма электрөткөрүмдүүлүккө төмөндөгүдөй аныктама берилген:

бири - биринен 1см аралыкта жайгашкан, аянттары 1см^2 болгон эки бирдей паралель электроддордун ортосундагы көлөмдөгү эритменин электрөткөрүмдүүлүгү - салыштырма электрөткөрүмдүүлүк деп аталат, б.а. 1см^3 эритменин электрөткөрүмдүүлүгү.

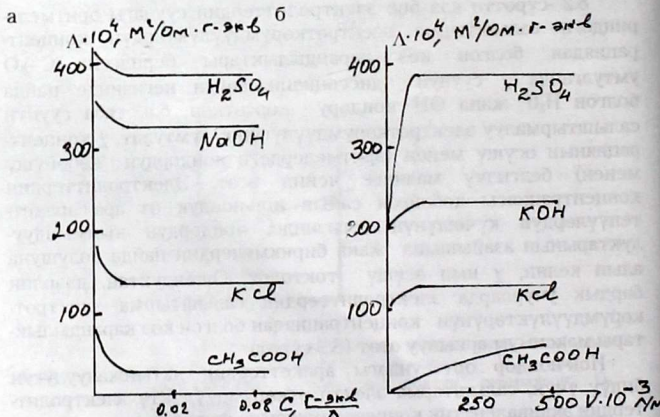
8.2 -сүрөттө кээ бир электролиттердин суудагы эритмелериндеги салыштырма электрөткөрүмдүүлүктөрдүн концентрациядан болгон көз карандылыктары берилген. $\text{C} \rightarrow \text{O}$ умтулганда χ суунун диссоциациясынын негизинде пайда болгон H_3O^+ жана OH^- иондору көрсөткөн, б.а. таза суунун салыштырмалуу электрөткөрүмдүүлүгүнө умтулат. χ концентрациянын өсүшү менен (эритмелердеги иондордун көбөйүшү менен) белгилүү мааниге чейин өсөт. Электролиттердин концентрациясы көбөйгөн сайын ион-иондук өз ара аракеттенүүлөрдүн күчөшүнүн негизинде, иондордун кыймылдуулуктарынын азайышына жана бирикмелердин пайда болушуна алып келип, χ нын өсүшү токтолот. Ошондуктан, дээрлик бардык учурларда электролиттердин салыштырма электрөткөрүмдүүлүктөрүнүн концентрациядан болгон көз карандылыктары максимум аркылуу өтөт (8.2-сүрөт).

Ион-иондор ортосундагы аракеттердин натыйжалуулугун билүү үчүн, салыштарма электр өткөрүмдүүлүктү электролиттердин эквиваленттик концентрациясына бөлүнөт:



8.2-сүрөт.

Электролиттердин суудагы эритмелериндеги салыштырма электрөткөрүмдүүлүктөрдүн концентрациядан болгон көз карандылыктары



8.3-сүрөт.

Электролиттердин эквиваленттик электрөткөрүмдүүлүктөрүнүн концентрациядан болгон көз карандылыктары.

$$\Lambda = \frac{\chi}{C_{\text{экв}}} = \frac{\chi}{Z_+ \nu_+ C} = \frac{\chi}{Z_- \nu_- C} \quad (8.1.4)$$

мында

$$C_{\text{экв}} = Z_+ \nu_+ C = |Z_- \nu_- C| \quad (8.1.5)$$

Λ - эквиваленттүү электрөткөрүмдүүлүк деп аталат.

Ал бири - биринен 1см аралыкта эки бирдей параллель электроддордун ортосундагы көлөмдө 1 г-экв эриген затты кармаган эритменин электрөткөрүмдүүлүгүнө барабар, б.а. 1 г-экв эритменин электрөткөрүмдүүлүгү.

Бирдиги $M^2/\text{ом} \cdot \text{г-экв} = M^2 \cdot \text{СМг-экв}$.

Эритменин концентрациясы азайган сайын, 1г-экв затка туура келген эритменин көлөмү көбөйөт. Демек, эритменин концентрациясынын азайышына жараша, 1г-экв затка туура келген көлөмдү сакташ үчүн электроддордун аянтын чоңойтуу зарыл, б.а. электр тогун алып жүрүүчүлөрдүн азайышы өткөргүчтүн беттик кесилиш аянтынын чоңоюшу менен толукталынат. Ошондуктан, эгерде миграция агымы ион-иондук аракеттенүүлөрдөн көз каранды болбогондо Λ бардык концентрацияларда туруктуу болмок. Реалдык системаларда эквиваленттүү электрөткөрүмдүүлүктөр концентрацияга багынычтуу болуп, чоң концентрацияларда бул багынычтуулук күчөйт (8.3 - сүрөт). С нөлгө умтулганда ($C \rightarrow 0$) Λ ион-иондук өз ара аракеттенүүлөр жоюлган абалга жооп берген өзүнүн чектүү (Λ_{00}) маанисине умтулат ($\Lambda \rightarrow \Lambda_{00}$). Начар электролиттерде ион-иондук өз ара аракеттенүүлөрдүн негизинде нейтралдык молекулалар пайда болгондуктан, тажрыйбада Λ өзүнүн чектүү маанисине жетүү төмөнкү концентрацияларда байкалбайт. Көпчүлүк учурларда эквиваленттик электрөткөрүмдүүлүктөрдү суюлтуудан болгон көз карандылыктары берилет (8.3б - сүрөт). Сүрөттөн көрүнүп тургандай суюлтуудан электрөткөрүмдүүлүк өсүп, чексиз суюлтууда өзүнүн чектүү маанилеринде Λ_{00} умтулат. Мында нөлдүк концентрациядагы электрөткөрүмдүүлүк Λ_0 (8.3а-сүрөт) менен чексиз суюлтуудан табылган электрөткөрүмдүүлүктөр Λ_{00} (8.3б-сүрөт) бирдей маанилерге ээ болот.

Бинардык электролиттердин эритмесинде ток катиондор менен аниондор аркылуу берилгендиктен $\text{grad } \mu_1 = 0$ болгон учурда токтуун тыгыздыгы (i_d) төмөндөгүдөй туюнтулат:

$$i_d = -Z_+ F \cdot U_+ C_+ \text{grad} \varphi - |Z_-| \cdot F U_- C_- \text{grad} \varphi \quad (8.1.6)$$

U_+, U_-, T, p, C_+, C_- ден көз каранды болгон коэффициенттер, иондордун электрдик кыймылдуулуктары деп аталат. Электролиттин электронейтралдуулугунун негизинде:

$$Z_+ C_+ = |Z_-| C_- = \alpha Z_+ v_+ C = \alpha |Z_-| v_- C$$

(8.1.6.) теңдемени башкача жазабыз:

$$i_d = -\alpha Z_+ F v_+ C \text{grad} \varphi (U_+ - U_-) \quad (8.1.7)$$

токтуун тыгыздыгы үчүн туюнтманы, Омдун законунун негизинде (8.1.5) -жана (8.1.6)- формулаларды колдонуу менен алса болот:

$$i_d = \frac{I}{S} = \chi \frac{U}{l} = -\chi \text{grad} \varphi = -Z_+ v_+ \Lambda C \text{grad} \varphi \quad (8.1.8)$$

(8.1.7) жана (8.1.8) теңдемелерди салыштыруудан төмөндөгүдөй теңдеме келип чыгат:

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (8.1.9)$$

$\lambda_+ = F U_+$ жана $\lambda_- = F U_-$ иондук электрөткөрүмдүүлүктөр (же кыймылдуулуктар) деп аталат.

Күчтүү электролиттер үчүн $\alpha = 1$ болгондуктан:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (8.1.10)$$

Чексиз суюлтулган эритмеде $\alpha \rightarrow 1$ акыркы эки теңдеме тең бирдей мааниге ээ болот:

$$\Lambda^0 = \lambda_{+0} = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (8.1.11)$$

λ_+^0 жана λ_-^0 -иондордун чектүү электрөткөрүмдүүлүктөрү (8.1.9) - (8.1.11) теңдемелер Кольрауштун теңдемелери; анын физикалык мааниси, электролиттердин эритмелеринде электр тогу бири биринен көз карандысыз катиондор жана аниондор аркалуу берилет дегенди билдирет.

8.2 Иондордун чектүү электрөткөрүмдүүлүктөрү.

8.1-таблицада кээ бир иондордун чектүү электр өткөрүмдүүлүктөрүнүн маанилери берилген. Бул таблицадан электролиттердин суюлтулган эритмелеринде иондорго мүнөздүү болгон эки закон ченемдүүлүк көрүнүп турат:

1.Температура чоңойгондо иондордун суудагы чектүү электрөткөрүмдүүлүктөрү өсөт;

2. λ_0 нин иондордун кристаллографиялык радиустарынан болгон көз карандылык "графигиндеги" максимумдун болушу.

Бул законченемдүүлүктөрдү түшүнүү үчүн иондордун электр талаасында жылышын, шариктердин илешкек суюктуктардагы кыймылына окшоштурууга аракеттенишкен. Иондордун электр талаасындагы жылышы статистикалык орточолонгон процесс: электр талаасы иондорду бир багыттуу кыймылга алып келет.

Иондордун кыймылы үчүн молекулалык теориянын эң жөнөкөй учуру каралат: эриткичтин бөлүкчөлөрүнүн өлчөмдөрүнө караганда иондордун өлчөмдөрү бир топ чоң болсо, алар заряддын кичине тыгыздыгына ээ болуп, эриткичтик бөлүкчөлөрү менен багытсыз бекем эмес химиялык байланыштарды пайда кылат. Мындай шарттарда шардык симметрияга ээ болгон иондордун кыймылык катуу заттардын бир багыттуу кыймылдары менен окшоштурушат. Кээде мындай окшоштуруулар Стокстун законун колдонууга мүмкүнчүлүк берип, маанилүү корутундуларга алып келет. Стокстун закону боюнча f күчүнүн таасири менен катуу шариктин илешкек суюктуктардагы кыймылынын ылдамдагы төмөндөгүдөй теңдеме менен берилет:

$$\vartheta = \frac{f}{6\pi\eta r} \quad (8.2.1)$$

η - суюктуктун илешкектиги; r - шариктин радиусу;

(8.2.1) теңдеме менен (8.1.) таблицанын маанилерин үстүртөн карасак карама каршы тургандай сезилет. Мисалы, иондордун кристаллографиялык радиустары Li^+ ден Rb^+ чейин чоңойсо, кыймылдуулук төмөндөбөй, тескерисинче өсөт. Реалдык эритмелерде, мисалы, сууда иондор сольватташуунун негизинде анын радиусу кристаллографиялык радиустан айырмалынат. Иондордун кристаллографиялык радиусу канчалык кичине болсо, анын зарядынын тыгыздыгы ошончолук чоң болуп күчтүү талаа пайда кылат жана анын негизинде эриткичтин бөлүкчөлөрү ошончолук күчтүү сольватташат. Ошондуктан, сольватташкан Li^+ дин радиусу Na^+ дин сольватташкан радиусунан чоң болот. Сольватташкан иондордун радиустары белгилүү ченге жеткенде сольваттык булутчалардын бекемдиги начарлайт. Чоң радиустарга ээ болгон иондордо, сольваттык булутчалар оңой бузулат, себеби, заряддын тыгыздыгынын азайышы менен ион-диполдун өз ара

аракеттенишүү күчтөрү начарлайт. Бул закон ченемдүүлүк катиондор үчүн Cs^+ ден $[(C_3H_7)]^+$ чейин, ал эми аниондор үчүн бромидден ацетатка чейин көрүнүп турат. Кичине кристаллографиялык өлчөмгө ээ болгон иондор бекем сольваттык булутчаларды пайда кылгандыктан, иондордун өлчөмдөрү сольватташуунун негизинде чоңоюп, λ_i^0 кичирейет. Ал эми чоң иондор начар сольватташкандыктан жана өздүк радиустарынын чоңоюшунун натыйжасында λ_i^0 азайат. Ошондуктан, Rb^+, Cs^+, Br^- жана I чоң кыймылдуулуктарга ээ. (8.1)-таблицада тажрыйбада табылган стокстук радиустардын маанилери берилген.

8.1таблица.

Иондордун суудагы чектүү электрөткөрүмдүүлүк-төрү.
г-иондордун кристаллографиялык, ал эми g^* "стокстук" радиустары.

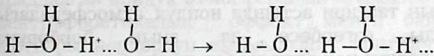
Ион	$\lambda_i^0, OM^{-1} Mоль^{-1} CM^2$			г, нм	г*, нм
	0°C	18°C	25°C		
H ⁺			349,8		
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	0,068	0,237
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	0,098	0,188
K ⁺	40,7	63,9	73,5	0,133	0,125
Rb ⁺	43,9	66,5	77,8	0,149	
Cs ⁺	44,0	67,0	77,3	0,165	0,119
NH ₄ ⁺			73,5		0,125
[(CH ₃) ₄ N] ⁺	24,1	40,0	44,9		0,204
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ⁺	16,4	28,2	32,7		0,281
[(C ₃ H ₇) ₄ N] ⁺	11,5	20,9	23,4		
1/2 Ca ²⁺			59,2		0,309
1/2 Zn ²⁺			52,8		0,346
OH ⁻			198,3		
F ⁻		47,3	55,4	0,123	0,166
Cl ⁻	41,0	66,0	76,4	0,181	0,12
Br ⁻	42,6	68,0	78,1	0,196	
I ⁻	41,4	66,5	76,8	0,220	0,119
CH ₃ COO ⁻	20,1	35,0	40,9		0,224
NO ₃ ⁻			71,5		0,128
ClO ₄ ⁻			67,4		0,136
1/2 SO ₄ ²⁻			80		0,23
1/2 SO ₃ ²⁻			69,3		0,265

Чектүү электрөткөрүмдүүлүктөр иондордун эриткичтердин дипольдору менен сольватташуусунун мүнөзүн билдирет.

Гидроксил жана суутек иондорунун чектүү электрөткөрүмдүүлүктөрүнүн маанилери башка иондордукуна караганда 10 эсеге жакын көп (8.1 -таблица). Таблицадан, H^+ жана OH^- иондорунун кыймылдуулуктарынын өзгөчөлүктөрү көрүнүп турат.

Эриткичтин заряддалган бөлүкчөлөрүнүн чынжырын түзгөн иондордун (мисалы суу үчүн H^+ , OH^-) кыймылы эки баскычтуу болот. Биринчи баскычында башка иондордой эле, берилген сырткы талаанын таасири астында эриткичтин массасына салыштырмалуу иондордун жылышы б.а. электромиграция пайда болот. Бул таасирдин кыймылдуулукка тийгизген салымы абдан аз. Экинчи баскычында - протон же - гидроксил эриткичтин "жанаша" турган бөлүкчөсүнө багыттуу химиялык реакциянын негизинде ташылып өтүлөт:

H^+ иону үчүн:



OH^- иону үчүн:



(8.1.2)

Мындай процесстер чынжырчалар боюнча уланып, заряддардын бир далай ташылышына алып келет жана мында, көлөмдөгү эриткичтин бөлүкчөлөрүнүн кыймылы байкалбайт (эстафеталык механизм).

Элементардык процесстеги (8.1.2) протондун ташылышындагы толкундук касиетинин - туннельдик таасирдин болушу үчүн анын өлчөмү менен массасынын жетишеерлик аздыгы протондун бирден-бир өзгөчөлүгү болуп эсептелинет. Бул таасир протонду которуу процессиндеги элементардык актынын (8.2.1) активдештирүү энергиясынын азайышына алып келип, иондун кыймылдуулугу өсөт.

8.3. Электролиттердин электрөткөрүмдүүлүктөрүнүн концентрациядан болгон көз карандылыгы.

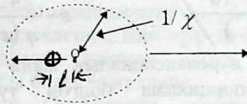
Дебай - Онзагердин теориясы.

Электрөткөрүмдүүлүктөрдүн, кыймылдуулуктардын электролиттердин концентрацияларынан болгон көз карандылыктары ион-иондук жана ион-дипольдук өз ара аракеттенүүшүлөрдүн негизинде болот. Суюлтулган эритмелерде иондордун ортосундагы аракеттенүүшүлөрдү түшүнүүдө Дебай Хюккелдин теориясынын негизги жоболорун эске алса жетиштүү. Тең салмаксыз абалдарда борбордук иондордун кыймылдуулуктарына сольватациядан сырткары иондук атмосфера түздөн түз таасирин тийгизет. Иондук атмосферанын негизинде иондордун кыймылдуулуктарын акырындатуучу эффекттер: р е л а к с а ц и я л ы к жана э л е к т р о ф о р е т и к а л ы к э ф ф е к т е р деп аташкан.

Релаксациялык эффект.

Сырткы талаанын таасири астында иондук атмосферадагы заряддардын абалы өзгөрбөсө да, анын борборуна салыштырмалуу борбордук ион тиги же бул жакка бир аз жылып кетүүсүнөн иондук атмосферанын симметриясы бузулуп, сырткы талаага пропорциялаш болгон -иондук атмосферанын талаасы пайда болот. Ошондуктан, сырткы талаага кошумча болгон иондук атмосферанын талаасынын негизинде борбордук ионду кайра артка б.а. борборго кайтаруучу күч пайда болот. Бул иондук атмосферанын талаасы, анын борборунда гана нөлгө барабар, ал эми андан сырткары нөлгө барабар эмес. Анын негизинде тең салмаксыз абалда жылып бара жаткан борбордук ион иондук атмосферанын борборунан 1 аралыкка жылса, кайра кайтаруучу электростатикалык күчтүн таасири астында иондун кыймылы акырындайт.

Иондук атмосферанын тыгыздыгы концентрациянын чоңоюшу менен өскөндүктөн, бул эки эффекттин таасири концентрациянын өсүшү менен күчөйт (8.4 - сүрөт). Иондук атмосфера бузулуп, жаңы орунда кыймылда бара жаткан ион кайрадан өз айланасында жаңы иондук атмосфераны түзүүгө кеткен убакытты борбордук иондун-релаксациялануу (калыбына келүү) убакыты деп аталат. Бул таасирлердин астында иондук атмосферанын шардык симметриясы бузулуп, иондук атмосферанын борбору релаксациялануучу иондун арт жагында калат (8.4 - сүрөт).



8.4-сүрөт. Иондук атмосферанын бузулушу.

Симметриясы бузулган иондук атмосферанын талаасынын таасири астында иондордун кыймылын токтотуучу күч релаксациялык эффект деп аталат.

Электрофоретикалык эффект.

Сырткы электр талаанын таасири астында иондордун которулушу кыймылсыз чөйрөдө эмес ага карама-каршы заряддалган иондук атмосферанын агымына каршы которулушу электрофоретикалык эффект менен байланышкан. Андан сырткары иондордун кыймылына эриткичтин молекулалары таасир эткендиктен, иондордун кинетикалык энергияларынын бир бөлүгү эриткичке өтөт. Ошондуктан, электрофоретикалык эффекттин токтотуучу күчүн эске алуу үчүн иондордун чектүү кыймылдуулуктарынан иондук атмосферанын кыймылдуулугун кемитүү зарыл.

Иондук атмосферанын тыгыздыгы концентрациянын чоңоюшу менен өскөндүктөн, бул эки эффекттин таасири концентрациянын өсүшү менен күчөйт. Электрофоретикалык жана релаксациялык эффектердин теориясы. Онзагер тарабынан иштелип чыккан (1927ж). Теорияда эквиваленттик электрөткөрүмдүүлүк менен электролиттин концентрациясын сан жактан байланыштырып, электрофоретикалык жана релаксациялык эффектердин үлүшүн эсептөөгө мүмкүнчүлүк берет. 1,1-зарядду электролиттердин суудагы эритмелери үчүн Онзагердин теңдемеси төмөндөгүдөй берилет:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (a\lambda^0 + 2B)\sqrt{C}, \quad (8.3.1)$$

же айрым иондор үчүн:

$$\lambda = \lambda^0 - (a\lambda^0 + 2B)\sqrt{C}, \quad (8.3.2)$$

$$\alpha = \frac{8,2 \cdot 10^{-5}}{(\varepsilon T)^{3/2}}; \quad B = \frac{4,124}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}}$$

мында, α менен B релаксациялык жана электрофоретикалык эффектерге пропорциялаш болгон турактуулуктар; ε - эриткичтин диэлектрик өткөрүмдүүлүгү; η - анын илешкектүүлүгү; T - температура; C - концентрация.

25⁰Сда, 1.1- заряддуу электролиттердин суудагы эритмелеринде, Онзагердин теңдемеси төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (0,23\Lambda^0 + 60,4 \cdot 10^{-4})\sqrt{C} \quad (8.3.3)$$

Щелочтуу металлдардын хлорид туздарынын суудагы эритмелеринде (25⁰Сда) Λ^0 чоңдугунун мааниси (115-155) $\cdot 10^{-4}$ СМ \cdot см²/ гэкв. Анда (8.3.3)-теңдеме боюнча эсептелинген электрөткөрүмдүүлүктүн жалпы азайышынын $\approx 2/3$ бөлүгүн электрофоретикалык эффект түзсө, ал эми $\approx 1/3$ бөлүгүн релаксациялык эффект түзөт. (8.3.1)-(8.3.3) теңдемелер Кольрауштун эмпирикалык теңдемесинин теориялык жактан негизделиши болуп саналат:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{C} \quad (8.3.4)$$

(8.3.3) теңдеме менен эсептелинген маалыматтар тажрыйбалик маалыматтар менен 0,001мол/л концентрацияга чейин бири бири менен дал келээри далилденген (8.5 - сүрөт).

Дебай-Хюккелдин чектүү законуна караганда 8.3.4-теңдеменин аткарылышы андан да суюлтулган эритмелерде байкалат. Бул электрофоретикалык жана релаксациялык эффектердин салымын караган учурларда кошумча жол берүүлөр менен байланыштуу. Бирок, электрөткөрүмдүүлүктөрдү кичине концентрацияларда абдан жогорку тактыкта өлчөп алуунун негизинде, (8.3.4)-теңдемени концентрацияны $10^2 - 10^3$ эсе өзгөртүү менен текшерсе болот (8.5 - сүрөт).

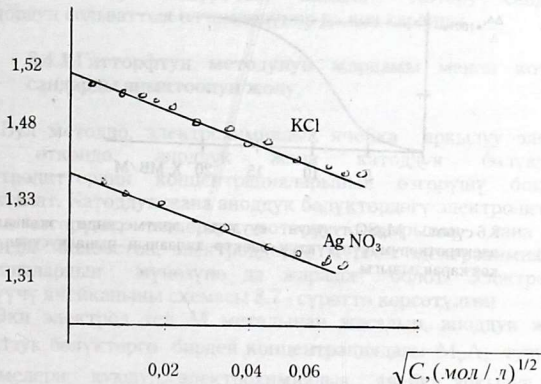
Винддин эффектиси.

Жогорку чыңалуудагы электрдик талааны ($\approx 10^7$ ВМ) колдонгондо электрөткөрүмдүүлүк талаанын чыңалуусу менен өсөт; адегенде акырын андан кийин талаанын чылуусу жогорулаган сайын электрөткөрүүмдүүлүк чукул өзгөрүп чыңалуу X 20-40 МВМ болгондо өзүнүн чектүү Δ^0 маанисине жетет 8.6-сүрөт. Электролиттердин концентрациясынан көз

карандысыз болгон бул кубулушта электрөткөрүмдүүлүк нөлдүк концентрацияларындагы маанилерине ээ боло баштайт. Начар электролиттерде Λ он эселенип, Вин эффектиси ачык байкалат. Себеби, электр талаага жараша начар электролиттердин диссоциация даражасы бирге чукулдайт.

Вин эффектисин Онзагердин теориясынын негизинде түшүндүрүүгө болот: Эгер борбордук иондун ылдамдыгы, иондук атмосферанын бузулуу жана кайра пайда болуу ылдамдыктарына караганда төмөн болсо, релаксациялык да электрофоретикалык да эффектер сакталат. Талаанын чыңалуусунун жогорку маанилеринде иондордун ылдамдыктары абдан чоң болушунун негизинде, иондордун айланасында иондук атмосферанын кайра пайда болушу күтүлбөйт. Демек, иондук атмосфера жоюлгандыктан релаксациялык жана электрофоретикалык эффектер жоюлуп Λ өзүнүн чектүү Λ° маанисине жетет.

$\Lambda \cdot 10^{-2} \text{СМ} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв.}$

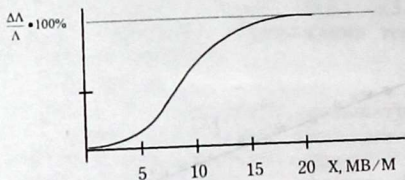


8,5-сүрөт. $\Lambda - \sqrt{C}$ көз карандылыктар.

Дебай-Фалкенгагендин эффектиси.

Эквиваленттик электрөткөрүмдүүлүктүн жогорку жыштыктагы өзгөрүлмөлү токтун негизинде чоңоюшун, Дебай-Фалкенгаген тарабынан Онзагердин теориясынын негизинде

айтылган. Бул теориянын негизинде өзгөрүлмө токтуун жыштыгы (ω) $\omega > 2\pi/\tau$ болгондо иондук атмосферанын симметриясы бузулбайт. Мындай шарттарда релаксациялык эффект жоюлуп, ал эми электрофоретикалык эффект сакталып электрөткөрүмдүүлүк өзүнүн чектүү маанисине жетпейт; б.а. жогорку жыштыктагы өзгөрүлмө токтуун таасири астында чоңойгон электрөткөрүмдүүлүктүн сандык мааниси жогорку чыңалууну колдонуу менен чоңойтулган электрөткөрүмдүүлүктүн $1/3$ гана түзөт. Чындыгында жогорку жыштыктагы өзгөрүлмөлү токту эритме аркылуу өткөргөндө борбордук ион эритмеде талаанын багытына параллель термелүү кыймылда болуп, иондук атмосферанын борборунан чыгып кете албайт; б.а. иондук атмосферанын кыймылы токтуун жыштыгына жараша борбордук иондун кыймылына тескери болуп, иондук атмосферанын симметриясы бузулууга үлгүрбөй калат.



8.6-сүрөт. $MgSO_4$ тузунун суудагы эритмесинде эквиваленттик электрөткөрүмдүүлүктүн электр талаанын чыңалуусунан болгон көз карандылыгы.

8.4. Которуу сандары. Аны аныктоонун жолдору.

i -түрүндөгү бөлүкчөнүн катышуусу менен ташылган токтуң үлүшү ошол бөлүкчөнүн которуу саны (t_i) деп аталат:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-}; \quad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-};$$

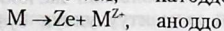
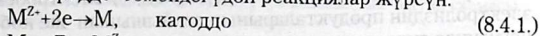
мында I_+ менен I_- катион менен аниондун үлүшүнө туура келген токтуң өлчөмү; I - токтуң күчү.

Которуу сандары иондордун тегине, эритменин составына, температурага басымга, өткөргүчтүн агрегаттык абалына көз каранды. Системадагы бардык бөлүкчөлөрдүн которуу сандары бирге барабар $\sum_i t_i = 1$. KCl тузунун суудагы эритмесиндеги катион менен аниондун которуу сандары бири бирине жакын, ошол себептен көпчүлүк учурларда KCl дун эритмесинен туз көпүрөчөсү жасалат. Которуу сандары иондордун сольваттык өлчөмдөрүнөн да көз каранды.

8.4.1. Гитторфтун методунун жардамы менен которуу сандарды аныктоонун жолу.

Бул методдо, электрохимиялык ячейка аркылуу электр тогу өткөндө, аноддук жана катоддук бөлүктөрү электролиттердин концентрацияларынын өзгөрүшү боюнча аныкталат. Катоддук жана аноддук бөлүктөрдөгү электролиттин санын өзгөрүшү, иондордун которуу сандарынан гана көз каранды болбостон, электроддордо жүргөн электрохимиялык реакциялардын мүнөзүнө да жараша болот. Электролиз жүрүүчү ячейканын схемасы 8.7 - сүрөттө көрсөтүлгөн.

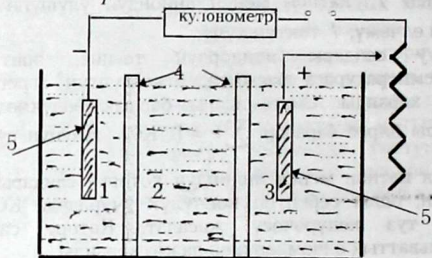
Эки электрод тең M металынан жасалып, аноддук жана катоддук бөлүктөргө бирдей концентрациядагы M_+A_- тузунун эритмелери куюлуп, электрохимиялык ячейка аркылуу ток өткөндө, электроддо төмөндөгүдөй реакциялар жүрсүн:



Элекирохимиялык система аркылуу бир фарада ток өткөндө 1 - бөлүктө эмне болорун карап королу. Фарадейдин законунун негизинде мында катоддо $1g$ - экв катион заряддарын

жоюштурат жана торчолонгон тосмо аркылуу 2- бөлүктөн 1- бөлүккө t_+ г-экв катион өтүп, кайра ортоңку бөлүккө t_- г-экв анион өтөт. 1- бөлүктө $1-t_+=t_-$ г-экв анион жоюлса, ошондой эле санда катион жоюлат. Жалпы жолунан электронейтралдуулук бузулбастан 1- бөлүктө t_+ г- экв туз жоюлат. Эгерде, бул система аркылуу бир фарада эмес Q кулон электр саны өтсө, анда 1-

бөлүктө $\Delta n_1 = \frac{Q}{F}$ г- экв туз жоюлат



8.7-сүрөт. Электрохимиялык ячейка. 1-катоддук бөлүк;
3-аноддук бөлүк; 4-мембраналар. 5-электроддор

Q -кулон ток өткөндө 1- бөлүктүн көлөмүн (V_1) билүү менен туздун концентрациясын аныктоого болот.

$$\Delta C_1 = \frac{t_+ Q}{F V_1} \quad (8.4.1.)$$

(8.4.1.)-теңдеме менен электрод кармаган бөлүктөрдөгү эритмелердин концентрациясынын өзгөрүшүнүн натыйжасында которуу сандары аныкталып, ал Гитторфтун методунун негизин түзөт. 1-жана 2- бөлүктөрдүн ортосундагы мембрана аркылуу өткөн эриткичти эсепке албагандыктан, бул теңдеме божомолдуу болуп саналат.

Мембрана аркылуу өткөн эриткичтин саны төмөнкүлөрдөн көз каранды: а)ячейканын түзүлүшүнөн, б) электроосмостон, в) электролиздин продуктарынын азайышынын же көбөйүшүнүн негизинде гидростатикалык тең салмактуулуктун бузулушунан ж.б. Ошонун негизинде концентрацияланган эритмелерде (8.4.1.)-теңдеме бирдей эмес маалыматтарга алып келет.

Бирдей маалыматтарды алуу үчүн 1-бөлүктө өзгөрүлгөн туздун концентрациясын бирдей сандагы эриткичке келтирүү зарыл. Бул учурда

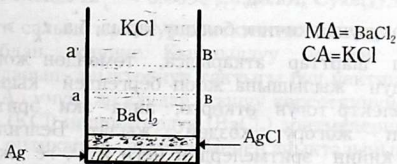
$$n^{\text{кий}} - n^{\text{мур}} \left[\frac{C_{H_2O}^{\text{кий}}}{C_{H_2O}^{\text{мур}}} \right] = t_{-} QF \quad (8.4.2)$$

мында $n^{\text{кий}}$ жана $n^{\text{мур}}$ 1-бөлүктөгү кийинки жана мурунку учурдагы туздун концентрациясы, ал эми $C_{H_2O}^{\text{кий}}$ жана $C_{H_2O}^{\text{мур}}$ кийинки жана мурунку учурдагы суунун концентрациясы. Дээрлик суюлтулган эритмелерде $C_{H_2O}^{\text{кий}} \approx C_{H_2O}^{\text{мур}}$ болуп, 8.4.2 - теңдеме 8.4.1-теңдемеге өтөт.

Гитторфтун методунун ийгиликтүү колдонуу үчүн электрогун өткөрүүдө электрод -эритмени чегинде кошумча кубулуштарды болтурбоо зарыл (мисалы, эриткичтин молекулаларынын бөлүнүшү). Андан сырткары диффузия концентрациялардын барабарланышына алып келгендиктен, мумкун болушунча токту аз убакытта өткөрүү зарыл.

8.4.2. Кыймылдуу чектин ыкмасы.

Эки эритме аркылуу ток өткөндө, алардын бөлүнүш чектеринин кыймылдары боюнча аныкталуучу, иондордун кыймылдарынын ылдамдыктарыны өлчөөгө негизделген. Айнектен жасалган тик түтүкчөгө, ачык чектерди пайда кылуучу СА жана МА электролиттери катмар - катмар кылып куюлат. 8.8 - сүрөт.



8.8-сүрөт. Которуу сандарын аныктоо үчүн кыймылдуу чектин схемасы.

Эритмелердин ортосундагы чек аркылуу ток өткөндө, иондордун ылдамдыктарына барабар кыймылда болот. МА электролити индикатордук электролит болуп саналат. Ток өткөндө эки эритмени бөлүп турган чек даана көрүнүп, сакталып турсун үчүн С - ионун ылдамдыгы индикатордук

иондун M - ылдамдыгынан чоң, ал эми жогорку эритменин тыгыздыгы төмөнкү эритменин тыгыздыгынан кичине болуусу зарыл. Чектин так сакталышы төмөнкү шарт менен аныкталат:

$$\frac{C_m}{t_m} = \frac{C_c}{t_c} \quad (4.8.3.)$$

Эгерде CA жана MA электролиттери түсү же сынуу көрсөткүчтөрү боюнча айырмаланса, чектин абалын түс же рефрактометрдин жардамы менен так аныктап алса болот. Которуу сандары төмөндөгүчө аныкталылат. Түтүктүн ар бир 1см^2 кесилиши боюнча $q=F$ кл электр саны өткөндө, катодду көздөй которуу саны t_m г-экв. барабар болгон катион өтөт. Эгерде кесилиш аянты S см^2 түтүк аркылуу q кл ток өткөндө чек l см жылса, анда катиондун которуу саны төмөнкүгө барабар болот

$$t_c = \frac{ISFc_{m\%}}{q} \quad (8.4.4.)$$

Мисал катарында KCl эритмесиндеги K^+ ионунун которуу санынын аныкталышын карап көрөлү. Жалпы анионго ээ болгон KCl жана $BaCl_2$ туздарынын эритмеси айнектен жасалган тик ничке түтүкчөгө a, b чектери менен бөлүнүп куюлат. Түтүкчөнүн түбүнө күмүш электроду ширетилген. (8.9-сүрөт.) (8.4.3.)-теңдемесине ылайык туздардын концентрациялары төмөндөгүдөй катышта тандалып алынат:

$$t_{K^+} / t_{Ba^{2+}} = C_{K^+} / C_{Ba^{2+}} \text{ мында төмөнкү эритмедеги которуу}$$

саны жогоркусуна кичине болушу зарыл, б.а. $t_{K^+} > t_{Ba^{2+}}$.

Эгерде бул шарттар аткарылса, төмөндөн жогору көздөй катиондордун жылышына жооп бергендей кылып система аркылуу электр тогун өткөрсө, анда эки эритменин чеги бузулбастан жогору көздөй жылат. Белгилүү убакыт өткөндөн кийин эритмелердин чеги a^1, b^1 ге жетет. Эгерде ушул убакыт ичинде система аркылуу Q өтсө, анда K^+ катиондун катышуусу менен өткөрүлгөн электрдин саны $t_{K^+} Q$ барабар болот. $t_{K^+} Q$ заряды $a^1 b^1$ аралыгындагы ($V=Sl$) көлөмдүн ичиндеги бардык K^+ катиондордун заряддарына барабар болуу керек. Ошондуктан, каралып жаткан мисалдар үчүн:

$$t_{+}Q = Z_{+}FC_{+}V \quad \text{же} \quad t_{k-} = C_{KCl} \frac{FV}{Q} = C_{KCl} \frac{FSI}{Q} \quad (8.4.5)$$

Электроддук реакциялардын негизинде суунун айнек түтүкчөсүнө салыштырмалуу жылып кетишинен көлөм (V) өзгөрөт. Мисалы, каралып жаткан ситемада катиондор гана жылбастан төмөнкү реакциянын негизинде аниондор да жылып, кошумча көлөмдүн өзгөрүлүшүнө алып келет:

$$\Delta V = (V_{AgCl} - V_{Ag} - t_{K-} V_{KCl}) \frac{Q}{F}$$

мында V_{AgCl} , V_{Ag} , V_{KCl} хлордуу күмүштүн, күмүштүн жана хлордуу калийдин молярдык көлөмдөрү. Ошондуктан ав чегинде a^{V^1} чегине жылганда V көлөмүндө ΔV дагы кармалат. Ошол үчүн эриткичке салыштырмалуу аныкталган которуу сандарына түзөтүү киргизүү зарыл.

$$\begin{aligned} t_{K-} &= C_{KCl} F(SI - \Delta V)Q = \\ &= C_{KCl} \frac{FSI}{Q} - (V_{AgCl} - V_{Ag} - t_{K-} V_{KCl})C_{KCl} \end{aligned} \quad (8.4.6)$$

$V_{AgCl} = 0,02578 \text{ л/моль}$, $V_{Ag} = 0,0107 \text{ л/моль}$, $V_{KCl} = 0,03756 \text{ л/моль}$ жана $t_{K-} = 0,5$ болгондуктан 8.4.5- жана 8.4.6- теңдемелердин жардамы менен аныкталган которуу сандарынын айырмачылыгы болжол менен $\Delta t_{K-} \approx 0,003 C_{KCl}$ болот. Суюлтулган эритмеде түтүкчөгө салыштырмалуу эриткичтин жылып кетишинин түзөтүүсү абдан кичине. Кыймылдуу чектин методунда которуу сандарын аныктоонун тактыгы бул чектин так аныкталышында. Ал үчүн ар кандай сынуу көрсөткүчүнө ээ болгон изилденүүчү (KCl) индикатордук (BaCl_2) эритмелерин колдонуп, бөлүүчү чек оптикалык система менен аныкталынып турат.

Бөлүүчү чекти аныктоодо радиоактивдүү элементтер колдонулат. Ю.П. Степанов менен А.Н. Горошков (1980) изотоптук чектин ыкмасы деген жаңы методун сунуш кылган. Бул методдо иондук компонент менен эриткичке изотоптук белги коюлуп, эриткичке салыштырмалуу иондук компоненттин кыймылдуулугу түздөн - түз аныкталынып, жогоруда айтылган түзөтүүнүн зарылчылыгы жоюлат.

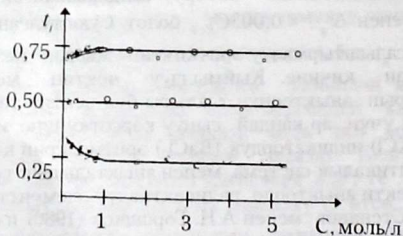
Тажрыйбалык маалыматтар көрсөткөндөй которуу сандары электролиттердин концентрациясынан көз каранды, бул көз карандысыздыктын $C \rightarrow 0$ болгондугу маанилери чектелген которуу сандар деп аталат (t_{\pm}^0) 8.2-таблицада щелочтуу металдардын хлорид туздарынын эритмелериндеги чектүү которуу сандарынын (t_{\pm}^0) маанилери берилген.

25⁰С да щелочтуу металдардын хлорид туздарынын эритмелериндеги иондордун чектүү которуу сандары

8.2-таблица.

Туз	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
t_{+}^0	0,336	0,396	0,490	0,505	0,503
t_{-}^0	0,664	0,604	0,510	0,495	0,497

8.10-сүрөттө иондордун которуу сандарынын концентрациядан болгон көз карандылыгы көрсөтүлгөн. Электролиттердин толук диссоциацияланган анча жогору эмес конценрацияларында төмөнкү закон ченемдүүлүк байкалат. $t_{\pm}^0 = 0.5$ болгондо концентрацияны жогорулатууда которуу сандары өзгөрүүсүз калат. Эгерде $t_{\pm}^0 < 0.5$ болсо, концентрациянын жогорулашы менен которуу сандары азайып, ал эми $t_{\pm}^0 > 0.5$ болсо чоңойот (8.12-сүрөт).



8.12-сүрөт 18⁰С которуу сандарынын электролиттердин концентрацияларынан болгон көз карандылыгы: 1- t_{\pm} LiCl дун эритмесинде; 2- t_{\pm} KCl дун эритмесинде; 3- t_{\pm} LiCl дун эритмесинде

Чектүү которуу сандарына температура өтө көп эмес таасирин тийгизет (8.3-таблица).

8.3-таблица

Электролиттердин суудагы эритмелеринде чектүү которуу сандарынын ар кандай температурадагы маанилери

Туз	Ар кандай температурадагы t_+ маанилери			
	0°C	25°C	45°C	100°C
LiCl	0,321	0,336	0,347	0,352
NaCl	0,393	0,396	0,404	0,406
KCl	0,498	0,490	0,487	0,479

8.4.3. Электр кыймылдаткыч күч боюнча которуу сандарын аныктоо.

Бул метод толук кийинки главада каралган 1,1 валентүү электролиттер үчүн дифузиялык потенциал төмөнкү түргө келет.

$$\Delta t_{\text{диф}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Бул методдун жардамы менен аныктоо үчүн эки бирдей электроддордон турган электрохимиялык чынжырча түзүлүп, концентрациясы ар башка болгон бирок, составы боюнча бирдей эритмелерге ал электроддор салынат. Э.К.К. түн маанисин табуу менен катион жана аниондун которуу сандарын аныктоого болот.

9. ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКАНЫН НЕГИЗДЕРИ

9.1. Электрохимиялык потенциал

Электрохимиялык потенциал, заряддалган бөлүкчөлөрдү кармаган фазалардын ортосундагы тең салмактуулуктарды караган учурларда негизги орунду ээлейт. Негизинен электрохимиялык потенциалды, химиялык потенциалды аныктагандай эле аныктаса болот. Зарядсыз бөлүкчөнүн химиялык потенциалы термодинамикада төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j}$$

мында, G - Гиббстин эркин энергиясы; p - басым; T температура; n_j - i ден башка компоненттердин молунун саны. Эркин энергия басымдан, температурадан жана системанын составынан көз каранды экенин билесиздер, ал эми эгерде i компоненти зарядка ээ болсо, анда системанын абалы электр талаасынын чоңдугуна да байланыштуу болот. Ошондуктан, системадагы заряддалган бөлүкчөлөрдүн толук касиеттерин көрсөтүү үчүн, Гиббстин электрохимиялык эркин энергиясы (\bar{G}) деген түшүнүк киргизилген, анын толук дифференциалы төмөндөгүдөй тендеме менен берилет:

$$\overline{dG} = SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + F \sum_i z_i \varphi dn_i \quad (9.1.2)$$

мында, S -энтропия; V - системанын көлөмү; z_i - i бөлүкчөнүн заряды; φ - i бөлүкчөсү жайгашкан орундагы электрдик потенциал; F - Фарадейдин саны. (9.1.2)- теңдемеден төмөнкү алынат:

$$\mu_1 + z_1 F \varphi = \left(\frac{\overline{dG}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} \quad (9.1.3)$$

же

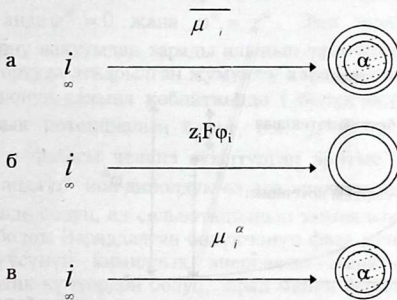
$$\mu_1 + z_1 F \varphi = \bar{\mu}_1 \quad (9.1.4)$$

мында $\bar{\mu}_1$ - электрохимиялык потенциал деп аталат. Демек, i бөлүкчөсүнүн электрохимиялык потенциалы $\bar{\mu}_i$, \bar{G} чоңдугунун i бөлүкчөсүнүн молунун өзгөрүшү боюнча туунду алуу менен аныкталат. (9.1.2)-жана (9.1.3)- теңдемелерди салыштыруудан

(9.1.4.)-теңдеменин келип чыккандыгы көрүнүп турат. Фазалардын чектериндеги кубулуштарды кароодо $\bar{\mu}$, μ жана φ кайсы фазаларга таандык экендигин көрсөтүү зарыл; мисалы α фазасы үчүн:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha \quad (9.1.5)$$

(9.1.5)- теңдемедеги чоңдуктардын физикалык маанилерин ачып көрсөтөлү. Ал үчүн өткөрүүчү фазаны (металл же электролиттин эритмесин) сфералык формага ээ жана анын заряды толугу менен жука сырткы катмарында жайгашсын деп божомолдоп, i бөлүкчөсү вакуумда α фазасынан чексиз чоң аралыкта жайгашсын дейли (9.1а-сүрөт). Эгерде бул бөлүкчөнү α фазанын ичине которсок, анда ага жумшалган жумушту Авогадронун санына көбөйтсөк, $\bar{\mu}_i$ чоңдугун берет (9.1.5)- теңдеме.



9.1-сүрөт. Электрохимиялык потенциалдын α фазасында бөлүнүшү.

Ошондуктан α фазасындагы i бөлүкчөлөрүнүн электрохимиялык потенциалы, i компонентинин бир молуну чексиздиктеги вакуумдан ошол фазанын ичине которууга жумшалган жумушка барабар, б.а. электрохимиялык потенциал-басым, температура ж.б. бөлүкчөлөрдүн составы туруктуу кезинде айрым иондордун же электрондордун бир молунун гиббстик энергиясына барабар.

Бул потенциалдын химиялык жана электростатикалык маанилерин айрып билүү үчүн оюбузда α фазасынын беттик диполдору менен эркин электростатикалык заряддарын кармаган

жука беттик катмарды алып таштайлы дейли. Эгерде ушул ичи бош заряддалган катмардын ичине чексиздиктен z_e зарядка ээ болгон i бөлүкчөсүн которсо, анда $z_e \varphi^\alpha$ жумушу аткарылат (9.16 сүрөт). Бул жумушту Авогадронун санына көбөйтүү менен электрохимиялык потенциалдын электростатикалык бөлүгүн $z_e \varphi^\alpha$ алабыз. φ^α α фазасынын ички потенциалы деп аталат.

Ички (гальваникалык потенциал) потенциалдын мааниси элестетилген бирдик оң зарядды ($+e_0$) чексиздиктеги вакуумдан берилген фазанын ичине которууга жумшалган жумушка барабар,

бирок бул жумушту аныктоодо, бирдик оң заряд сырткы электр талаасы менен гана аракеттенип, чөйрө менен аракеттенбейт деп элестетүү керек; б.а. электростатикалык өз ара аракеттенүүшүүлөрдөн башка өз ара аракеттенишүүлөр жоюлганда жана башка заряддардын абалы өзгөрүүсүз калган шарттарда (9.2-сүрөт).



9-сүрөт. Фаза менен вакуумдун ортосундагы потенциалдардын бөлүнүшү

Ошол бирдик зарядды α фазанын жанындагы А чекитине чейин которуу жумушу сырткы потенциалга барабар. Мисалы, α фазасы жалпы q зарядка жана r радиустан турган металл шарикчеси болсо анда сырткы потенциал электростатиканын закондорунун негизинде бирдик зарядды чексиздиктен ошол шариктин бетине которууга жумшалган жумушка барабар:

$$\psi^\alpha = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

б.а. фазадан алыскы аралыктарда бирдик зарядка таасир эткен кулондук потенциал, аралыкка тескери пропорциялаш өзгөрөт.

Электроддон $\approx 10^5$ см аралыкта A чекитинин жанында, потенциал аралыктан начар өзгөрөт. Бирдик оң зарядды андан ары фазанын ичине которууда жумшалган жумуш беттик потенциалдын маанисине барабар болот, б.а. фаза менен вакуумдун ортосундагы потенциал беттик потенциал χ деп аталат.

Эритмеде χ чоңдугу эриткичтин бетинде диполдордун белгилүү багытталышы менен пайда болот. Ал эми металл менен вакуумдун ортосунда электрондук газдын анча-мынчасы кристаллдык торчолорго караганда жылып кетүүдөн металлдын оң заряддалышынын негизинде диполдук катмарлардын пайда болушу менен беттик потенциал пайда болот.

Демек, ички потенциал сырткы жана беттик потенциалдын суммасына барабар:

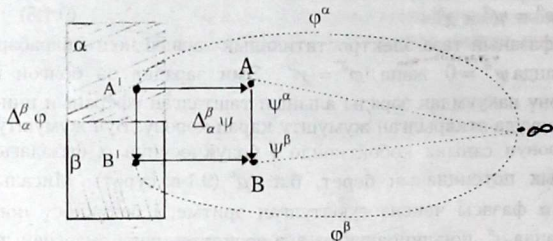
$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha \quad (9.1.6)$$

Эгерде фазанын таза электростатикалык заряды нөлгө барабар болсо, анда $\psi^\alpha = 0$ жана $\varphi^\alpha = \chi^\alpha$. Эми зарядка ээ болгон i бөлүкчөнү вакуумдан заряды алынып ташталган сферанын ичине которууда аткарылган жумушту карап көрөлү. Бул жумушту Авогадронун санына көбөйткөндө i бөлүкчөсүнүн α фазадагы химиялык потенциалын берет, б.а. μ^α (9.1-в сүрөт). Мисалы эгерде α фазасы чексиз суюлтулган эритме, i бөлүкчөсү ион болсо, анда μ^α ион-диполдук өз ара аракеттенишүү энергиянын негизинде болуп, ал сольватациянын химиялык энергиясына барабар болот. Заряддалган бөлүкчөнүн фаза менен өз ара аракеттенүүсүнүн химиялык энергиясы жаратылышы жагынан электрдик күчтөрдөн болуп, заряд менен берилген талаанын кулондук өз ара аракеттенишүүлөрүнө караганда татаал болот. Мисалы, эгерде зарядсыз сфера ϵ диэлектрдик турактуулукка ээ болгон чөйрө болсо, анда q зарядын алып жүрүүчү r радиуска ээ болгон сфералык бөлүкчөнү ошол чөйрөгө которуу жумушу $W = (q^2/8\pi\epsilon_0 r)(1-1/\epsilon)$ болмок, б.а. заряддалган шариктин вакуум менен чөйрөдөгү потенциалдык энергияларынын айырмасына барабар болмок. Ушундай эле жол менен иондордун сольватташуу энергиясы үчүн Борндун теңдемеси алынат.

9.2. Гальвани-потенциал

Тажрыйбада реалдык бөлүкчөлөрдүн гана (электрон, ион ж.б.) которуу жумуштарын аныктоого мүмкүн, б.а. же электро-

химиялык потенциалды, же эки ар кандай фазалардагы i бөлүкчөнүн электрохимиялык потенциалдарынын айырмасын $\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta$ Тажрыйбада бул жумушту экиге (электростатикалык жана химиялык) бөлүүгө болбойт Бирок, фазанын түзүлүшүн сүрөттөөчү моделдердин негизинде бул эки жумуштун бирин эсептеп алса болот. Мисалы, Борндун теңдемесинин негизинде эритме үчүн μ^{\ominus} чоңдугун божомолдуу түрдө эсептеп алса болот. α жана β фазаларынын [металл(1)-металл(2), же металл - эритме] ортосундагы чектеги потенциалдардын айырмаларынын өзгөрүшүн карап көрөлү (9.3-сүрөт).



9.3-сүрөт. Эки фазанын чегинде потенциалдардын бөлүнүшү.

α жана β фазаларынын ичтеринде алынган A' жана B' чекиттеринин ортосунда потенциалдардын айырмасы $\Delta_\alpha^\beta \phi$ болот. $\Delta_\alpha^\beta \phi$ - чоңдугу α жана β фазалары менен өз ара аракеттенишпеген электетилген бирдик оң зарядды A' чекитинен B' чекитине которуу жумушун чагылдырат, ал гальвани-потенциал деп аталат. Ошондой эле вакуумда (абада) α жана β фазалардын жанындагы A, B чекиттеринин ортосунда вольта-потенциал ($\Delta_\alpha^\beta \psi$) деп аталган потенциал болот. Бир чекиттен экинчи чекитке заряддарды которуу жумуштары которуу жолунан көз карандысыз болгондуктан гальвани-потенциалды ички потенциалдардын айырмасы катарында жазып алса болот:

$$\Delta_\alpha^\beta \phi = \phi^\beta - \phi^\alpha \quad (9.2.1)$$

ал эми вольта-потенциалдардын ордуна эки сырткы потенциалдардын айырмасын алса болот:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \psi = \psi^{\beta} - \psi^{\alpha} \quad (9.2.2)$$

Тажрыйбада кандайдыр бир реалдык i бөлүкчөнүн A' чекитинен B' чекитине которуу жумушун аныктоого мүмкүн, б.а. электрохимиялык потенциалдын айырмасын

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha} \quad (9.2.4)$$

жана (9.2.1)-тендемени колдонуу менен төмөнкүнү алабыз:

$$\bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha} = \bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha} + z_i F \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi \quad (9.2.4)$$

Бул тендемеден, эгерде A' жана B' чекиттери бирдей составдагы фазаларга тиешелүү болсо, б.а. $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ болгондо, ошол эки чекиттердин ортосундагы электрдик потенциалдардын айырмасын аныктоого мүмкүн. Ошондуктан, тажрыйбада гальвани потенциалдарды аныктоого мүмкүн эмес. Ошол эле учурда бирдей фазалардагы (вакуумдагы же абадагы) эки чекиттин ортосундагы вольта-потенциалдарды тажрыйбада аныктоого мүмкүнчүлүк бар. Кадимки электрохимиялык өлчөөлөрдө вольтметрдин же потенциометрдин жардамы менен бирдей составдагы металлдарды гальваникалык элементти түзгөн эки электроддун учтарына туташтырылып, потенциалдардын айырмасы өлчөнөт. Ал үчүн тажрыйбада кеңири таралган жез зымдары гальваникалык элементтин эки учуна туташтырылат. Мындай гальваникалык элементтерди туура ажыратылган гальваникалык элементтер деп коюшат.

Ошондуктан, беттик потенциал ар кандай фазаларга тиешелүү болгон эки чекиттин ортосундагы потенциалдардын айырмасы болгондуктан, аны аныктоого мүмкүн эмес. Беттик потенциалды, реалдык i бөлүкчөнү α фазадан, ошол фазанын жанындагы вакуумдагы чекитке которуу жумушунан (λ_i^{α}) б.а. чыгуу жумушунан ажырата билүү керек. Чыгуу жумушу беттик потенциалдан i бөлүкчөсүнүн α фазадагы химиялык потенциалына айырмаланат:

$$\lambda_i^{\alpha} = -\bar{\mu}_i^{\alpha} + z_i F \psi^{\alpha} = -\bar{\mu}_i^{\alpha} - z_i F \chi^{\alpha} \quad (9.2.5)$$

λ_i^{α} - чоңдугу электрохимиялык жана ички потенциалдан айырмаланып, металлдын кристаллохимиялык кырынан көз каранды. Монокристаллдын ар кандай эки кырынын ортосунда белгилүү вольта-потенциал болот. Металл эритменин чегиндеги $\Delta_{\alpha}^M \varphi$ чоңдугунун тажрыйбада аныкталбагандыгы менен, электрохи-

миялык тең салмактуулук орногондо, анын кээ бир түзүүчүлөрү жөнүндө белгилүү корутунду чыгарууга болот.

Эгерде, α жана β фазаларынын чектеринде заряддалган бөлүкчөлөрдүн бир фазадан экинчи фазага өтүшү байкалса:

$$v_1^{(\alpha)} A_1 + v_2^{(\alpha)} A_2 + \dots \Leftrightarrow v_1^{(\beta)} B_1 + v_2^{(\beta)} B_2 + \dots \quad (9.2.6)$$

анда, электрохимиялык тең салмактуулуктун шарты төмөнкү теңдештик болот:

$$v_1^{(\alpha)} \overline{\mu}_{A_1}^{\alpha} + v_2^{(\alpha)} \overline{\mu}_{A_2}^{\alpha} + \dots = v_1^{(\beta)} \overline{\mu}_{B_1}^{\beta} + v_2^{(\beta)} \overline{\mu}_{B_2}^{\beta} + \dots \quad 9.2.7.$$

Мында, A_i бөлүкчөсү α фазасына, B_i бөлүкчөсү β фазасына тиешелүү. Эгерде α жана β фазалары бир жалпы зарядка ээ болгон i бөлүкчөсүнө ээ болсо (мисалы, эки ар кандай металл же металл менен ошол эле металлдын ионун кармаган эритме), анда (9.2.7)-теңдеме жөнөкөйлөнөт:

$$\overline{\mu}_i^{\alpha} = \overline{\mu}_i^{\beta} \quad (9.2.8)$$

(9.2.8)-теңдемеге төмөндөгүдөй түшүндүрмө берилет. Заряддалган i бөлүкчөлөр өздөрүнүн концентрацияларынын градиенттери менен ошондой эле электрдик потенциалдарынын айырмасы менен да кыймылга келет, б.а. заряддалган бөлүкчөлөр электрохимиялык потенциалдын градиенти менен кыймылга келет. Эгерде, $grad \overline{\mu}_i = 0$ болсо, бөлүнүү чектер аркылуу i бөлүкчөлөрүнүн которуулары жок болуп, электрохимиялык тең салмактуулук орнойт. Анын шарты болуп (9.2.8)- теңдеме эсептелинет. Бул теңдеме аткарылганда, (9.2.4)-теңдемеден төмөндөгү келип чыгат:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \frac{(\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha})}{z_1 F} \quad (9.2.9)$$

Ушундай шарттарда α фазасындагы A' чекитинен β фазасындагы B' чекитине i бөлүкчөлөрүн которуу жумуштары нөлгө барабар (9.3-сүрөт):

$$\alpha \overset{(i)}{A} \beta = -\overline{\mu}_1^{\alpha} + \overline{\mu}_1^{\beta} = 0 \quad (9.2.10)$$

9.3. Ар кандай составга ээ болгон фазалардын чектериндеги гальвани-потенциалдар

Электрохимиялык тең салмактуулуктагы эки өткөрүүчү фазанын ортосунда потенциалдардын айырмасынын пайда болушунун себеби төмөндөгүдөй:

Электрдик зарядды алып жүрүүчү электрондор же иондор, заряддалган эки өткөргүчтү (иондук же электрондук) тийиштиргенде жалпысынан алганда тең салмактуулук абалда болбойт. Ошондуктан, электрондор же иондор химиялык потенциалдары чоң жактан потенциалы кичине жакты көздөй жылат.

Тактап айтканда, электрондор же иондор эки фазаны байланыштырганда, алардын электрохимиялык потенциалдары барабар болбогондуктан, алар тең салмактуулукта болбойт жана заряддалган бөлүкчөлөр электрохимиялык потенциалы чоң жактан кичине жакты көздөй жылат. Ошонун негизинде электрондук потенциалдардын айырмасы тең салмактуулук абалга келмейинче бир фаза оң, экинчи фаза терс зарядка ээ болот.

Заряддалган бөлүкчөлөрдүн электрохимиялык потенциалдары эки фазада тең бирдей болгондо, алар тең салмактуулук абалга келишет: $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$.

Ар бир фазада $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$ болсо, анда:

$$\mu_i^\alpha \mu_i^\beta = z_i F (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) = z_i F \Delta_\alpha^\beta \varphi \quad \text{же} \quad \Delta_\alpha^\beta \varphi = \frac{(\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)}{z_i F} \quad (9.3.1)$$

мында z_i - заряддалган бөлүкчөлөрдүн элементардык зарядынын саны, оң заряддалган бөлүкчөлөр үчүн оң, терс заряддалган бөлүкчөлөр үчүн терс мааниге ээ.

Ошентип, тең салмактуулук абалдагы эки фазанын ортосундагы потенциалдардын айырмасы ошол фазалардагы заряддарды алып жүрүүчү бөлүкчөлөрдүн химиялык потенциалдарынын айырмасы жана ал бөлүкчөлөрдүн заряддарынын чоңдуктары менен аныкталат.

Эми ар кандай составка ээ болгон фазалардын ортосунда гальвани-потенциалдардын пайда болушун төмөнкү мисалдарда карап көрөлү:

9.3.1. Тийишкен эки металлдын ортосундагы чек

Металлдарды бир-бирине тийиштиргенде M_1 жана M_2 металлдардагы электрондордун электрохимиялык потенциалдары бара-бара барабарланышып тең салмактуулук абалга келет: б.а.

$\bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2}$ болгондо төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}$$

мындан, металл-металлдын чегиндеги гальвани-потенциалдардын айырмасы үчүн төмөнкү теңдеме алынат:

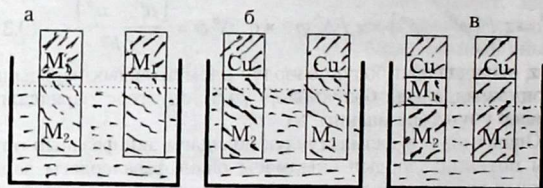
$$\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = \frac{(\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1})}{F} \quad (9.3.2)$$

Эки металлдын ортосуна үчүнчү металлды туташтырууда Вольттон закону боюнча, чынжырдын учтарындагы потенциалдардын айырмасы өзгөрбөйт. (9.2.2)- теңдеменин жардамы менен эки металлдын чегиндеги электрондук тең салмактуулуктарды кароо менен Вольттон законун далилдесе болот:

9.4-б сүрөттөн: $\Delta_{M_2}^{Cu} \varphi = \frac{(\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2})}{F}$ ал эми в-сүрөттөн:

$$\Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{Cu} \varphi = \frac{(\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2})}{F} + \frac{(\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_1})}{F} = \frac{(\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2})}{F}$$

Ошондуктан б жана в чынжырлары бирдей. Өз учурунда в чынжыры а чынжыры менен эквивалентт, в чынжырындагы ашыкча эки гальвани-потенциалдар бири-бирин жоюштурат.



9.4-сүрөт. Туура ажыратылган эквиваленттүү электрохимиялык чынжырлар.

Тажрыйбада M_1 жана M_2 металлдарына жөнөкөй жез зымдарын туташтыруу менен алардын ортосундагы гальвани-потенциал өлчөнөт. Ошондуктан, электрохимиялык чынжырдын эки учу химиялык составы боюнча бирдей металлдардан бүтүп жана анын жардамы менен электрдик потенциалдардын айырмасын аныкталса, анда мындай чынжырлар туура ажыратылган электрохимиялык чынжырлар деп аталат.

9.3.2. Металл - эритменин чеги

Металл менен ошол металлдын ионун кармаган эритменин чегинде, эритме менен металлдын кристаллдык торчосундагы иондорунун электрохимиялык потенциалдары теңелмей-

инче, металл-эритменин чегинде, төмөндөгүдөй иондук которуулар болот:



Тең салмактуулукта:

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^{\text{э}} + z_+ F \varphi^{\text{э}}$$

(9.3.1)-теңдемедей эле металл менен ошол металлдын тузунун эритмесин кармаган чекте, гальвани-потенциал үчүн төмөнкү теңдеме алынат:

$$\Delta_{\text{э}}^M \varphi = \varphi^M - \varphi^{\text{э}} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\text{э}} - \mu_{M^{z+}}^M}{z_+ F} \quad (9.3.3)$$

Эгерде, эритмедеги катиондордун химиялык потенциалдары чоң мааниге ээ болсо, жогорку теңдеме оң мааниге ээ болот. Иондордун жогорку химиялык потенциалдарга ээ болушу, иондордун ушул фазадан чыгып кетишин билдирет, биздин мисалда иондор эритмеден металлга өтөт дегенди билдирет. Оң заряддалган иондордун металлга бет алышынын негизинде электрод оң заряддала баштап, металл эритмеге салыштырмалуу оң зарядга ээ болот.

Эгерде тескерисинче металлдын иондору эритмеге өтсө, ал терс заряддала баштайт. Электроддогу металл атомдорунун химиялык потенциалдары чоң болгондо, 9.3.3-теңдеме көрсөткөндөй металлдын ички потенциалы эритменин потенциалына караганда төмөн болуп, электрод эрий баштайт. $\mu_{M^{z+}}^M = \text{const}$ жана $\mu_{M^{z+}}^{\text{э}} = \mu_{M^{z+}}^{0(\text{э})} + RT \ln \alpha_{M^{z+}}$ болгондуктан, гальвани-потенциалды эритмедеги M^{z+} иондордун активдүүлүктөрү аркылуу туюнтса болот:

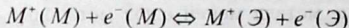
$$\Delta_{\text{э}}^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln \alpha_{M^{z+}} \quad (9.3.4)$$

Ушуга окшогон теңдеме биринчи жолу Нернст тарабынан алынган, ал бирок активдүүлүктүн ордуна концентрацияны колдонгон. (9.3.4)-теңдеме Нернстин теңдемесинин айрым гальвани-потенциалдары үчүн жазылышы.

Электрохимиялык тең салмактуулукта эритме менен металлдын чектериндеги металл ионун металлдан эритмеге же эритмеден металлга которуу жумуштары нөлгө барабар. $\Delta_{\text{э}}^M \varphi$ - гальвани-потенциал, потенциал аныктоочу иондордун M^{z+} концентрациясынан көз каранды, аны да нөлгө жакындатууга болот.

Бирок, гальвани-потенциалды өлчөөгө болбойт, себеби M^{z_+} ионунун кайсы концентрациясында $\Delta_{\mathcal{E}}^M \varphi = 0$ болгонун билүү кыйын.

Чындыгында металл менен эритмелердин чектеринде иондук тең салмактуулуктардан сырткары, электрондук тең салмактуулуктар да бар:



$M^+(M)$ менен $e^-(M)$ - металлдын кристаллдык торчосундагы металлдардын иону жана металл фазасындагы электрон; $M^+(\mathcal{E})$ жана $e^-(\mathcal{E})$ сольватташкан металлдардын иону менен эритмедеги электрондор. Тең салмактуулуктардын натыйжасында:

$$\mu_M^{-M} + \mu_e^{-M} = \mu_M^{-\mathcal{E}} + \mu_e^{-\mathcal{E}} \text{ же } \mu_{M^+}^{-M} = \mu_{M^+}^{-\mathcal{E}} \text{ жана } \mu_e^{-M} = \mu_e^{-\mathcal{E}}$$

андан төмөнкү түрдөгү Нернстин теңдемесин алынат:

$$\Delta_{\mathcal{E}}^M \varphi = \frac{\mu_{M^+}^{-\mathcal{E}} - \mu_{M^+}^{-M}}{F} = \frac{\mu_e^{-M} - \mu_e^{-\mathcal{E}}}{F} \quad (9.3.5)$$

Чынжырчалардагы электрохимиялык кубулуштарды түшүнүүдө электрондук тең салмактуулуктар иондук тең салмактуулуктарга караганда жалпы болуп эсептелинет.

9.3.3. Өзгөрүлмөлүү составдарга ээ болгон эки фазанын ортосундагы чек

Эки фаза тең өзгөрүлмөлүү составка ээ болсо, ал фазалардагы i бөлүкчөлөрдүн химиялык потенциалдары төмөндөгүдөй берилет:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{(0)\alpha} + RT \ln \alpha_i^\alpha \text{ жана } \mu_i^\beta = \mu_i^{(0)\beta} + RT \ln \alpha_i^\beta \quad (9.3.6)$$

Электрохимиялык тең салмактуулук орногондо (9.3.1) жана (9.3.6)-теңдемелердин негизинде, гальвани-потенциал үчүн төмөнкү теңдеме алынат:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} = \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\alpha_i^{\beta}}{\alpha_i^{\alpha}} \quad (9.3.7)$$

мында, $\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi^0 = \frac{\mu_i^{(0)\alpha} - \mu_i^{(0)\beta}}{Z_i F}$

Эгерде эки фазанын бири туруктуу составга ээ болсо (мисалы β фазасы) анда $\mu_i^{\beta} = \text{const}$ болуп, жогорку теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln(\alpha_i) \quad (9.3.8a)$$

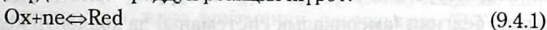
α_i - өзгөрүлмөлүү фазадагы электрди алып жүрүүчү бөлүкчөнүн активдүүлүгү. (9.3.8a)-теңдемени ондук логарифм түрүндө жазып алса болот:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi = \varphi^0 + \frac{\theta}{Z_i} \lg \alpha_i; \quad \theta = \frac{2,3RT}{F} \quad (9.3.8b)$$

θ - көбөйтүндүсү абсолюттук температурага пропорциалаш болгон чоңдук. Аны электрохимиялык бирдик (В/эquiv же мВ/эquiv) менен туюнтулган абсолюттук температура катары караса болот. 25° Сда θ чоңдугунун мааниси 59 мВ же 0,059 В го барабар.

9.4. Электроддук потенциал

β фазасы металл, ал эми α фазасы эритме же өзгөрмөлүү составга ээ болгон фаза болсо, гальвани потенциал ($\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi$) көпчүлүк адабияттарда электроддук потенциал, ал эми металл болсо, электрод деп аталып жүрөт. Электроддук потенциал деген түшүнүктү жалпылайлы. Эритме менен ага салынган металл электродунун чектери аркылуу электрди алып жүрүүчү электрон болот. Эритмеге металлды салганда, жалпысынан алганда төмөндөгүдөй электроддук реакция жүрөт:



n -электроддук реакцияга катышкан электрондордун саны, Ox жана Red реакцияга катышкан заттардын кычкылданган жана калыбына келген бөлүктөрү.

Адабияттарда кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары кыскартылып оксид-реакциялары делип жазылат.

Металл электроду туруктуу составга ээ болгондуктан, электрон үчүн $z_1 = 1$ экенин эске алсак, анда (9.3.8)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\Delta_{\alpha}^M \varphi = \varphi^M - \varphi^{\alpha} = \varphi_c - \theta \lg \alpha_c \quad (9.4.2)$$

мында α_c - эритмедеги электрондун активдүүлүгү. Эркин электрондор суудагы эритмелерде узак мөөнөттө жашабаса да, анын эритмеде пайда болуу мүмкүнчүлүгүн эске алсак, электрондун активдүүлүгү жана химиялык потенциалы жөнүндө сөз кылууга болот. Эритмелердин калыбына келтирүүчү касиетинин чоңою-

шу менен электрондун пайда болуу мүмкүнчүлүгү өсөт. Эгерде электрондор эритмеде мындай касиетке ээ болбосо оксред-реакциялардын болушу мүмкүн эмес.

Ошондуктан, электрондордун активдүүлүгү менен химиялык потенциалы эркин электрондун эритмедеги болуу мүмкүнчүлүгүн аныктап жана эритменин калыбына келтирүүчү касиеттерин мүнөздөйт. (9.4.2) -теңдемеден көрүнүп тургандай тең салмактуулуктагы металл менен эритменин ички потенциалдарынын айырмасы электроддук потенциал деп аталып, ал эритмедеги электрондун активдүүлүгүнөн тескери көз карандылыкта өзгөрөт, б.а. системанын калыбына келтирүүчү касиетин чоңойгондо (электрондун активдүүлүгү чоңойгондо) электроддун потенциалы азайат.

Электроддук потенциал, системанын кычкылдандыргыч касиетин мүнөздөйт: ал эритменин канчалык кычкылдандыргыч касиети чоң болсо, ошончолук чоң болуп, ал эми эритменин калыбына келтирүүчү касиетинин өсүшү менен кичирейет. Ошондуктан, көпчүлүк учурларда, эгерде металлдардын атомдору электроддук реакцияларга катышпаса, б.а. металл электрондун донору жана акцептору болгон учурларда, мындай электроддун потенциалын *кычкылдандыргыч* потенциал дейбиз.

Бул жерде электроддук потенциалдын белгиси жөнүндө айтып кетүү зарыл. Биз дайыма Европада кабыл алынган белгини колдонобуз, б.а. $\Delta_{\mathcal{E}}^M = \varphi^M - \varphi^{\mathcal{E}}$. Мурунку замандарда карама-каршы белгини (америкалык системаны) да колдонуп келген. Ал белги боюнча электроддук потенциал металлга салыштырмалуу ($\Delta_M^{\mathcal{E}} \cdot \varphi = \varphi^{\mathcal{E}} - \varphi^M$) айтылган. Мындай белгилердин система-сында электроддук потенциалды кычкылдандыргыч потенциал эмес, калыбына келтиргич потенциал деш керек. (9.4.2) -теңдемедегі электрондордун активдүүлүктөрү, температурадан, электроддук реакцияга катышкан оксред-системанын жаратылышынан жана бул системага кирген заттардын салыштырмалуу өлчөмүнүн жана алардын абалынан көз каранды. Электроддук потенциалдын оксред-системага катышкан заттардын абалынан (активдүүлүктөрүнөн) болгон көз карандылыгын карайлы:

Жалпы жолунан электроддук оксред-реакция (9.4.1)-теңдемеге окшогон окистенүү-калыбына келүү жарым реакциялар менен берилет. Массалардын таасир этүү законун бул реакциялардын тең салмактуулуктарынын шартына колдонуу менен төмөнкүнү алабыз:

$$K = \frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox} \cdot \alpha_c^n}$$

мында, α_c - электроддук реакцияга катышкан электрондун активдүүлүгү; α_{Ox} жана α_{Red} -заттардын кычкылданган жана калыбына келген бөлүктөрүнүн активдүүлүктөрү. Бул теңдемени α_c ге салыштырмалуу чыгарып, (9.4.2)-теңдемеге койсо, төмөнкү теңдеме алынат:

$$\Delta_M^0 \varphi = \Delta \varphi^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \quad (9.4.3)$$

мында, $\Delta \varphi^0 = \Delta \varphi_c^0 - \frac{\theta}{n} \lg K$ чоңдугу изотермикалык туруктуулук; аны электроддук реакцияга катышкан заттардын активдүүлүктөрү бирге барабар болгон учурдагы электроддук потенциал деп кароого болот. Ошондуктан $\Delta \varphi^0$ -дү стандарттык электроддук потенциал же стандарттык кычкылдандыргыч потенциал деп аталат.

Кээ бир электроддук системалардын стандарттык электроддук потенциалдарынын маанилери 9.1-таблицада берилген. Стандарттык потенциалдардын таблицасынын жардамы менен ар кандай гальваникалык элементтерде жүргөн химиялык реакциялардын теңдемелерин түзүп, ал реакциячнын багытын жана толук жүрүү мүмкүнчүлүгүн айтууга болот. (9.4.3)-теңдеме кайталанма электроддун жана эритменин составынан ($P, T = \text{const}$ болгондо) болгон көз карандылыктарын көрсөткөн жалпы теңдеме болуп саналат.

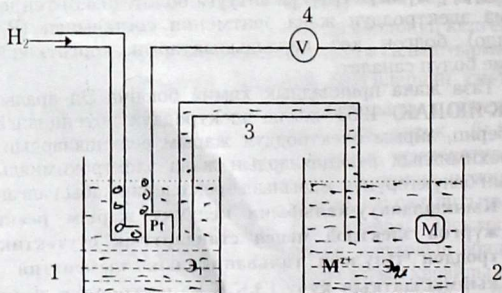
Таза жана прикладдык химия боюнча Эл аралык союз (IUPAC-ИЮПАК) 1953- жылы электроддук потенциалга аныктама берип, айрым электроддук жарым реакциялардын, толук электрохимиялык реакциялардын жана электрохимиялык системанын бөлүктөрүнүн жазылыш эрежелерин кабыл алган.

Кычкылдануу-калыбына келүүчү жарым реакциялар жүргөн электрод менен стандарттык суутектик электроддон түзүлгөн гальваникалык элементтин электр кыймылдаткыч күчү (Э.К.К.)-электроддук потенциал деп аталат.

Мисалы, 9.5-сүрөттө көрсөтүлгөн кайталанма гальваникалык элементти карайлы.

Кээ бир электроддук системалардын стандарттык электроддук потенциалдары.

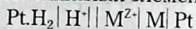
Электроддук реакциялар.	$\varphi^0, \text{В}$	Электроддук реакциялар.	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Fe}(\text{CN})_3^- + \text{e}^- = (\text{FeCN})^+$	0,356
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,922	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2,900	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,87	$\text{I}_2(\text{K}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0,545
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,621
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-1,63	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,789
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Br}_2(\text{c}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,71	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	1,14
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,424	$\text{Ce}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Ce}^+$	1,358
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,4
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,25	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136	$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1,68
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	-0,036	$\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$	1,84
$\text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2\text{H}_2$	0,0000	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	1,95
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	0,153	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222		



9,5-сүрөт.

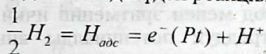
Суутсктик электрод менен изиңденүү электроддон түзүлгөн гальваникалык элемент. 1-суутсктик электрод; 2-изиңденүүчү электрод; 3-түз көпүрөчө; 4-вольтметр; Э₁-1-эритме Э₂-2-эритме.

Бул гальваникалык элементтин схема түрүндө жазылышы;



Эки таякча эки эритменин ортосунда пайда болгон диффузиялык потенциалдын жоюлушундугун билдирет. Ал үчүн кыймылдуулуктарынын маанилери боюнча бири-бирине жакын иондордон (K^+ , Cl^-) турган, мисалы KCl дон даярдалган түз көпүрөчөсү колдонулат. Түз көпүрөчөсү көпчүлүк учурларда U түрүндөгү айнек түтүкчөлөрүнөн жасалат. (9.5-сүрөт,3).

Бирдик активдүүлүккө ээ болгон кислотанын (практикада $\alpha_{\pm}=1$ болгон кислота колдонулат, теориялык жактан $\alpha_{\text{H}^+}=1$ болгон шарт колдонсо болмок) эритмесине салынган платинага 1.атм. басымда суутек газы берилсе анда мындай электрод - стандарттык суутектик электрод (С.С.Э) деп аталат, жана ал электроддо төмөндөгүдөй реакция жүрөт:



Бул реакцияда, $\frac{1}{2} \text{H}_2 = \alpha_{\text{Red}} (P_{\text{H}_2})$; жана $\alpha_{\text{Ox}} = \text{H}^+$ деп белгилеп, (9.4.3) -теңдемеден суутектик электроддун потенциалы үчүн төмөнкү туюнтманы алабыз:

$$\Delta_{\text{Э}}^{P_i} \varphi_{\text{H}} = \varphi_{\text{H}}^0 + \theta \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\sqrt{P_{\text{H}}}} \quad (9.4.4)$$

P_{H_2} -электродго берилүүчү суутек газынын парциалдык басымы. $\alpha_{\text{H}^+}=1$ жана $P_{\text{H}_2}=1$ атм.болгондо (9.4.4) -теңдемеден *стандарттык суутектик электроддун* (С.С.Э) потенциалы алынат:

$$\Delta_{\text{Э}}^{P_i} \varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2}^0$$

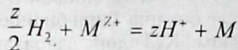
$\varphi_{\text{H}_2}^0$ -стандарттык суутектик электроддун потенциалы шарттуу түрдө бардык температурада нөлгө барабар делип алынат. Демек, стандарттык суутектик электроддун потенциалы нөлгө барабар, ал дайыма гальваникалык элементтин терс уюлуна туташтырылат жана элементи схема түрдө көрсөткөндө сол жагына жазылат.

Кычкылдануу-калыбына келүүчү жарым реакциялар жүргөн изилденүүчү электрод (9.5-сүрөт,2) оң жагына жазылат. 9.5-сүрөттө көрсөтүлгөн гальваникалык элементтин Э.К.К. (Е) диффузиялык

потенциал жоюлган учурда оң жана сол жактагы платина электродунун ички потенциалдарынын айырмасына барабар:

$$E = \Delta_{Al}^M \cdot \varphi - \Delta_{\text{э}}^{V^+} \varphi + \Delta_{\rho_1}^{\text{э}} \varphi = \varphi_{\text{он}}^{\rho_1} - \varphi_{\text{сол}}^{\rho_1} \quad (9.4.5)$$

Элементтеги жүргөн жалпы реакция төмөндөгүдөй жазылат:



$M^{z+} + ze \Rightarrow M$ оң жактагы электроддо жүргөн реакция, ал эми

$\frac{1}{2} H_2 \Leftrightarrow zH^+ + ze^-$ сол жактагы электроддо жүргөн реакция.

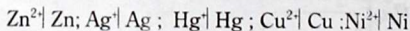
Оң жактагы электроддогу жүргөн реакцияга жооп берген электроддук система $M^{z+} | M$ деп белгиленип, анын потенциалы шарттуу түрдө нөлгө барабар деп алынган стандарттык суутектик электрондун потенциалына салыштырмалуу аныкталынат. Эритмеге салынган металл электрод менен эритменин ички потенциалдарынан айырмасы-электроддук потенциалды аныктайт. Электроддордун абсолюттук маанилерин аныктоого мүмкүн болбогондуктан, электроддордун потенциалдырын аныктоодо жогорку шарт кабыл алынат. Анткени электроддордун потенциалдарынын айырмасын б.а. элементтин Э.К.К. аныктоого мүмкүн.

9.5. Кайталанма электроддор

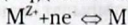
9.5.1. 1-тектеги электроддор

1-тектеги электроддор (өздөрүнүн туздарынын эритмелерине салынган -активдүү металлдардан жасалган электроддор).

Эгерде металлдардын атомдору электроддук реакцияга катышса, анда мындай металлдарды активдүү металлдар деп түшүнүшөт. Төмөндөгү түрдөгү электроддорду:



биринчи тектеги электроддор д.а. Мындай электроддор жалпы түрдө $M^{z+} | M$ деп белгиленип, электроддук реакциялар төмөндөгүдөй жазылат:



мында оксред-система эритмедеги металлдардын иондорунан (системанын кычкылданган бөлүгү) жана туруктуу составка ээ болгон металлдардан (калыбына келген бөлүгү) түзүлөт. Туруктуу активдүүлүктөргө ээ болгон металлдардын активдүүлүктөрү

бирге барабар деп алынат $\alpha_M = \alpha_{\text{Red}} = 1$, ал эми эритмедеги металл ионунун активдүүлүгүн $\alpha_{M^{z+}}$ менен белгилесек: $\alpha_{\text{ок}} = \alpha_{M^{z+}}$, анда 1-тектеги электроддор үчүн электроддук потенциалдардын жалпы теңдемеси төмөнкүдөй түргө келет:

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{\theta}{n} \lg \alpha_{M^{z+}} \quad (9.5.1)$$

Мында φ_M - электроддук потенциал; φ_M^0 - стандарттык электроддук потенциал; 25°C да: $\theta = 2,303 \cdot RT/F = 0,059\text{В}$ же $\theta = 59\text{мВ}$, n - электроддук реакцияга катышкан электрондордун саны. (9.5.1) - теңдемени жогоруда аталган металл электроддору үчүн колдонсо төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\varphi_{Zn} = \varphi_{Zn}^0 + \frac{\theta}{2} \lg \alpha_{Zn^{2+}}; \quad \varphi_{Ag} = \varphi_{Ag}^0 + \theta \lg \alpha_{Ag^+};$$

$$\varphi_{Hg} = \varphi_{Hg}^0 + \frac{\theta}{2} \lg \alpha_{Hg^{2+}}; \quad \varphi_{Cu} = \varphi_{Cu}^0 + \frac{\theta}{2} \lg \alpha_{Cu^{2+}}; \quad \varphi_{Ni} = \varphi_{Ni}^0 + \frac{\theta}{2} \lg \alpha_{Ni^{2+}}$$

Демек, электроддук потенциал металл иондорунун активдүүлүгүнүн маанилеринин логарифмаларынан түз сызыктуу көз карандылыкта. Бир заряддуу иондор үчүн, активдүүлүктү он эсе чоңойтсо, электроддук потенциалдын мааниси θ га өсөт (59 мВ), ал эми 2 заряддуу иондор үчүн $\theta/2$ ге (29,5 мВ) өсөт. Эгерде эритмедеги электролиттин концентрациясы абдан суюлтулган ($c = 0,001$ н) болсо, анда (9.5.2) - теңдемедегги иондордун активдүүлүктөрүнүн ордуна алардын концентрацияларынын маанисин каалаган концентрациялык шкаладан алып колдонсо болот:

$$\varphi = \varphi_A^0 + \frac{\theta}{n} \lg X_+ = \varphi_C^0 + \frac{\theta}{n} \lg C_+ = \varphi_m^0 + \frac{\theta}{n} \lg m_+ \quad (9.5.2)$$

мында, C - моль/дм³; m - моль/кг; X - молдук үлүш.

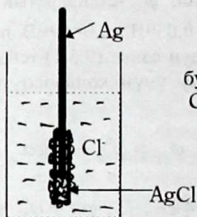
(9.5.2) - теңдеме биринчи жолу Нернст тарабынан чыгарылган жана (9.5.1), (9.5.2) ге окшогон теңдемелерди Нернстин теңдемелери деп аташат.

Эгерде, концентрациянын өзгөрүш менен активдүүлүктүн коэффициенттери өзгөрбөсө жогоруда аталган теңдемелерди концентрацияланган эритмелерге да колдонсо болот, бирок бул шарт аткарылыш үчүн иондук күчтү (I) туруктуу кармоо зарыл. Мында, φ_i^0 - концентрациялык стандарттык электроддук потенциалдын мааниси стандарттык электроддун

потенциалынын маанисинен айырмаланышы жана ошондой эле иондук күчтөн да көз каранды болушу мүмкүн.

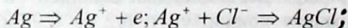
9.5.2. 2-тектеги электроддор (бир чөкмөлүү электроддор)

2-тектеги электроддордо, активдүү металл өзүнүн начар эрүүчү тузу менен капталып, жалпы анионго ээ болгон эритмеге салынат. Мисал катарында хлордуу күмүш электроддун карап көрөлү:

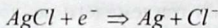


бул электроддун белгилентши:
 $Cl, AgCl|Ag$

мында, күмүш зымы хлордуу күмүш тузу менен капталып, хлор иондору бар идишке салынган. Бул электроддо ток күмүштөн эритмеге өткөндө, күмүш ион түрүндө эритмеге өтүп, ал эритмедеги хлор иону менен кошулуп хлордуу күмүштү берет:



же жалпы жолунан:



Электроддук потенциалы (9.4.3)-теңдеменин негизинде төмөнкүдөй жазылат:

$$\varphi_{AgCl} = \varphi_{AgCl}^0 + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\alpha_{AgCl}}{\alpha_{Ag} \cdot \alpha_{Cl^-}}$$

мында, $AgCl$ менен Ag составы туруктуу болгондуктан, алардын активдүүлүктөрү бирге барабар жана $n=1$ болгондуктан бул теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$\varphi_{AgCl} = \varphi_{AgCl}^0 - \theta \lg \alpha_{Cl^-} \quad (9.5.3)$$

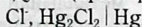
(9.5.3)-теңдемеден көрүнүп тургандай мындай чөкмөлүү электроддун электроддук потенциалы, чөкмөнүн составындагы аниондун эритмедеги активдүүлүгүнөн көз каранды. Хлордуу күмүш электродуна окшогон чөкмөлүү электроддорду 2-тектеги электроддор деп аташат. Жалпы жолунан мындай электроддор

дун ($A^{\ominus}, M_{\text{ж}} + A_{\text{ж}} | M$) потенциалы үчүн Нерстин теңдемеси төмөндөгүдөй көрсөтүлөт:

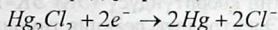
$$\varphi_{MA} = \varphi_{MA}^0 - \frac{\theta}{|n^-|} \lg \alpha_- \quad (9.5.4)$$

мында, M_v, A_v -электродго капталган начар эрүүчүлүк, анын составы туруктуу; α -чөкмөнүн составындагы аниондун эритмедеги активдүүлүгү.

Тажрыйбада чоң мааниге ээ болгон 2-тектеги каломелдик электроду кеңири таралган:



Сымаптын (I) тузу эки заряддуу иондордун Hg_2^{2+} , бергендиктен, начар эрүүчү туз каломел кармаган, каломелдик эритмеде жүргөн электроддук реакцияны мындай жазууга болот:

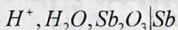


Электроддук потенциалы (9.5.4) -теңдеме боюнча аныкталат:

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \theta \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (9.5.5)$$

Каралган электроддордун потенциалдары хлор ионун эритмедеги активдүүлүктөрүнөн бирдей көз карандылыкта болуп, хлор иону үчүн кайталанма электроддор болуп эсептелет. Бул электроддун 25°C дагы стандарттык маанилери: $\varphi_{\text{AgCl}}^0 = 0,222 \text{ мВ}$ жана $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 0,268 \text{ мВ}$. Хлордуу күмүш жана каломелдик электроддордун калийдин хлорид тузунун каныккан эритмесинде туруктуу электроддук потенциалдарга ээ болгондуктан, бул электроддор-салыштырма электроддор катарында кеңири колдонулат. Хлордуу күмүш, каломелдик электроддор сыяктуу эле бром, иод ж.б. иондоруна кайталанма болгон электроддорду жасап алса болот.

2-тектеги электроддорго таандык болгон металл оксиддүү сурма электроду. Сурма абада өзүнүн кычкылын Sb_2O_3 менен капталып, сууга салынса төмөнкү электроддук системаны берет:



электроддогу жүргөн реакция: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$

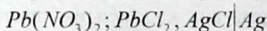
$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ деп алынса, анда

$$\Delta_{\text{э}}^{\text{Sh}} \varphi = \varphi_{\text{Sh}_2\text{O}_3}^0 + \theta \lg \alpha_{\text{H}^+} \quad (9.5.6)$$

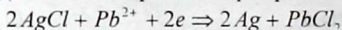
Ошондуктан H^+ иону сурма электроду үчүн электрод ативдүү ион болуп эсептелет б.а. бул электрод суутек электроду сыяктуу суутек иондорунун активдүүлүктөрүнөн аныктоого (рН) колдонулат.

9.5.3. 3-тектеги электроддор (эки чөкмөлүү электроддор)

Начар эрүүчү эки чөкмөлүү электролиттин, биринин (өтө начар эрүүчүнүн) катиону электроддун металлынан болуп, экинчи чөкмө менен жалпы анионго ээ болсо анда мындай системалар 3-тектеги электроддор деп аталат, мисалы:



AgCl үчүн 25°C эриткичтин көбөйтүндүсү (ЭК) $\text{ЭК} = 10^{-10}$, ал эми PbCl_2 үчүн $\text{ЭК} = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Электроддук реакция төмөндөгүдөй теңдеме менен берилиши мүмкүн:



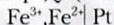
Электроддук потенциалынын теңдемеси (9.4.3)-теңдеменин негизинде төмөндөгүдөй түрдө жазылат:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\theta}{2} \lg \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \quad (9.5.7)$$

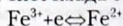
Pb^{2+} электрод активдүү ион болгондуктан, 3-тектеги электроддор катиондуу электроддор болуп саналат. Мындай электроддордун жардамы менен эритмедеги катиондордун активдүүлүктөрү аныкталынат.

9.5.4. Кычкылдануу-калыбына келүүчү электроддор

Кычкылдануу-калыбына келүүчү процесстер бардык электроддук системаларда жүрсө да, кычкылдануу потенциалы же кычкылдануу-калыбына келүүчү электрод деген түшүнүк (9.4-тү кара), электроду активсиз металлдан (көбүнчө платина же алтын), ал эми электроддук процеске катышкан башка заттар эритмеде болгон системаларга таандык. Мисалы, Ферри-Ферро электроду (Темир (III) -Темир (II) электроду)



бул системада төмөндөгүдөй кайталанма реакция жүрөт:



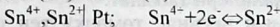
мында: $\alpha_{\text{Ox}} = \alpha_{\text{Fe}^{3+}}$; $\alpha_{\text{Red}} = \alpha_{\text{Fe}^{2+}}$

Негизги (9.4.3) -теңдеме бул система үчүн төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\Delta_{\text{Э}}^{Pt} \varphi = \Delta \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \theta \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (9.2.8)$$

Мында кычкылдануу потенциалы ($\Delta_{\text{Э}}^{Pt} \varphi$) **Fe(III)** менен **Fe (II)** нин активдүүлүктөрүнүн катышынан гана көз каранды болуп, алардын абсолюттук маанилеринен көз карандысыз.

Калай (IV)-Калай (II) системасында :



кычкылдандыргыч потенциалы да иондордун активдүүлүктөрүнүн катыштарынан көз каранды:

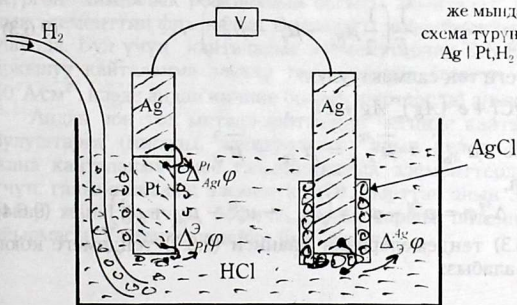
$$\Delta_{\text{Э}}^{Pt} \varphi = \Delta \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{\theta}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Sn}^{4+}}}{\alpha_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (9.2.9)$$

Темир (III) -Темир (II) системасында кычкылдандыргыч потенциалды θ га көбөйтүү үчүн активдүүлүктөрдүн катышын 10 эсе көбөйтүү керек болсо, ал эми Калай (IV)-Калай (II) системасында 100 эсе көбөйтүү керек.

9.6. Гальваникалык элемент

Фазалардын чектеринде электрохимиялык тең салмактуулук сакталып, чынжырдын учтарындагы потенциалдардын айырмасын сырткы токтун булагы менен теңдештирген убакта электрохимиялык чынжыр тең салмактуулук абалга келет. Мисалы, 9.5 - сүрөттү карап көрөлү:

же мындай чынжырдын
схема түрүндө жазылышы:
 $\text{Ag} | \text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$



Схемадагы тик таякчалар фазалар ортосундагы чектерди билдирет. Электроддор туз кислотасынын суудагы эритмесине салынган. Химиялык составы боюнча чынжыр бирдей металлдардан бүтсүн үчүн, платина электродуна күмүш зымы уланган. Бул чынжырдагы потенциалдардын айырмасы үч гальвани-патенциалдардын суммасынан турат:

$$E = \Delta_{Ag}^{Pt} \varphi + \Delta_{Pt}^{\ominus} \varphi + \Delta_{\ominus}^{Ag} \varphi \quad (9.6.1)$$

Фазалардын ортосундагы тең салмактуулуктарды кароо менен гальвани-патенциалдардын маанилери табылат.

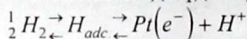
1. Күмүш менен платинанын чегинде төмөнкү тең салмактуулук болот:

$$e^-(Ag) = e^-(Pt)$$

жана анын шарты: $\overline{\mu_e^{Ag}} = \overline{\mu_e^{Pt}}$ б.а. $\overline{\mu_e^{Ag}} - F\varphi^{Ag} = \overline{\mu_e^{Pt}} - F\varphi^{Pt}$, анда күмүш менен платинанын чегиндеги гальвани потенциал үчүн төмөндөгүдөй туюнтма алынат:

$$\Delta_{Ag}^{Pt} \varphi = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = (\overline{\mu_e^{Pt}} - \overline{\mu_e^{Ag}}) / F \quad (9.6.2)$$

2 - чекте төмөндөгүдөй процесс жүрөт:



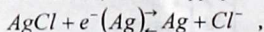
тең салмактуулуктун шарты:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \overline{\mu_e^{Pt}} + \overline{\mu_{H^+}}$$

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \overline{\mu_e^{Pt}} - F\varphi^{Pt} + \overline{\mu_{H^+}^{\ominus}} + F\varphi^{\ominus}$$

$$\Delta_{Pt}^{\ominus} \varphi = \varphi^{\ominus} - \varphi^{Pt} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{H_2} - \overline{\mu_e^{Pt}} - \overline{\mu_{H^+}^{\ominus}} \right) \quad (9.6.3)$$

3 - чектеги тең салмактуулук:



$$\text{анын шарты: } \mu_{AgCl} + \overline{\mu_e^{Ag}} = \overline{\mu_{Ag}} + \overline{\mu_{Cl^-}^{\ominus}}$$

ошондуктан,

$$\Delta_{\ominus}^{Ag} \varphi = \varphi^{Ag} - \varphi^{\ominus} = (\mu_{AgCl} + \overline{\mu_e^{Ag}} - \overline{\mu_{Ag}} + \overline{\mu_{Cl^-}^{\ominus}}) \quad (9.6.4)$$

(9.6.2), (9.6.3) теңдемелеридин мааниси (9.6.1) теңдемеге коюп төмөнкүнү алабыз:

$$E = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{H^+}^2 + \mu_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl}^2 \right) \quad (9.6.5)$$

Төмөнкү химиялык реакция үчүн:



Гиббстин эркин энергиясынын өзгөрүшү:

$$\Delta G = \mu_{Ag} + \mu_{HCl} - \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{AgCl},$$

болсо анда (9.6.5) теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$E = - \frac{\Delta G}{F}$$

Бул жыйынтыкты бир электрон эмес, n электрондун катышуусу менен электрохимиялык чынжырда жүргөн химиялык реакцияларга жалпылоого болот:

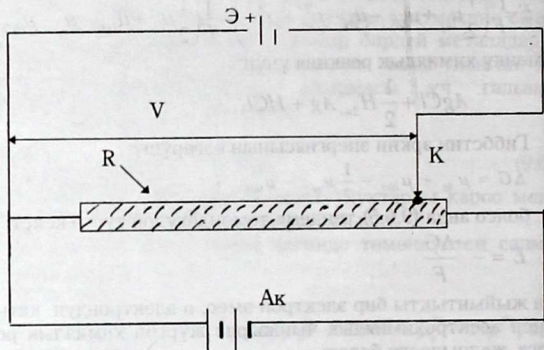
$$E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (9.6.7)$$

Демек, тең салмактуулуктагы электрохимиялык чынжырдын учтарындагы потенциалдардын айырмалары, ошол чынжырда жүргөн химиялык реакциянын эркин энергиясынын өзгөрүшү менен байланыштуу.

Тең салмактуулуктагы электрохимиялык чынжырдын учтарындагы потенциалдардын айырмасы электр кыймыдаткыч күч E (Э.К.К) деп аталат.

Кайталанма гальваникалык элементин Э.К.Күн өлчөө менен, (9.6.7)- теңдеме көрсөтүп тургандай ΔG чоңдугу б.а. элементте жүргөн химиялык реакциянын багыты аныкталат. Гальваникалык элементтин физикалык химиядагы чоң мааниге ээ экендиги ушунда. Бул үчүн кайталанма элементтердин Э.К.К.ү элемент аркылуу кайталанма электр тогу өткөндө (токтун тыгыздыгы 10^7 A/cm^2 , кээде андан кичине болгон шарттарда) аныкталат.

Андан чоң ток металл-эритменин чегинде кайталангыс кубулуштарга (мисалы, электролизге) алып келет. Кайталанма жана кайталанма эмес гальваникалык элементтерди түшүнүү үчүн, гальваникалык элементке (Э), сырттан анын Э.К.К.гө барабар жана белгиси боюнча карама-каршы потенциалдардын айырмасы: V -берилсин дейли (9.6 - сүрөт).



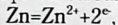
9.6-сүрөт.

Э - изилденүүчү гальваникалык элемент
Ак - аккумулятор; R - реостат; К - контакт.

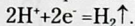
Бул учурда ток элемент аркылуу өтпөйт, себеби анын Э.К.К. сырткы потенциалдын айырмасы менен “жоюлуштурулса”. Бирок, жылуучу байланышты бир азга сол жакка жылдырганда сырткы потенциал бир азга азайып, элементтин оң уюлунан терс уюлун көздөй абдан начар ток өтөт (9.6-сүрөт). Эгерде байланышты (контакты) бир азга оң жакка жылдырса, тескерисинче элемент аркылуу карама-каршы багытта абдан начар ток өтөт.

Кайталанма гальваникалык элемент аркылуу ток өткөндө элементтин Э.К.К. сырткы потенциалдардын айырмасы менен жоюлуштурулса элементтеги бардык процесстер тең салмактуулук абалда болот. Э.К.К.кө барабар болгон сырткы потенциалдын айырмасын (V) анчейин тиги же бул жакка жылдырса, элемент аркылуу өткөн токтун багытынын өзгөрүшү, кайталанма гальваникалык элементтерде жүргөн электроддук реакциялардын өзгөрүшүнө алып келет. Булардын бардыгы кайталанма гальваникалык элементтердин мүнөздүү касиеттери. Бул гальваникалык элементтердин Э.К.К.ү тең салмактуулук шартта сырткы потенциалдардын айырмасы менен жоюлуштурулуп өлчөнөт. Э.К.К.нын электрдин санына болгон көбөйтүндүсү, элементтин максималдуу электрдик б.а. пайдалуу жумушун (nFE) берет.

(9.6.7) теңдемени кайталангыс элементтерге колдонууга мүмкүн эмес, себеби аларда жоюлуштуруу точкалардын ордуна элемент аркылуу ток өтпөгөн бир нече $V=E$ точкалар табылат. Ошону менен бирге ток тиги же бул багытта өткөндө ар кандай электроддук реакциялар жүрүшү мүмкүн. Мисалы, күкүрт кислотасынын суюлтулган эритмесине салынган цинк электродунда түз багыттагы ток өткөндө: цинк ээрийт:

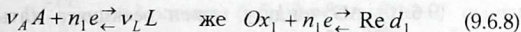


ал эми тескери багытта ток өткөндө суутек бөлүнүп чыгат:



Ошондуктан, Э.К.К-методу боюнча ΔG чоңдугун аныктоодо кайталанма шартта иштеген гальваникалык элементтер гана колдонулат.

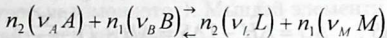
Жалпы жолунан кайталанма гальваникалык элемент акылуу электр тогу өткөндө, анын эки электродунда төмөндөгүдөй электроддук реакция жүрсүн дейли: оң жактагы электроддо жүргөн реакция :



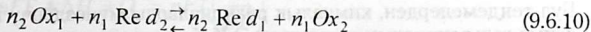
сол жактагы электроддо жүргөн реакция:



Анда гальваникалык элемент аркылуу $nF = n_1 n_2 F$ кулон өткөндө элементте жүргөн жалпы реакция (9.6.8) жана (9.6.9) реакциялардын суммасына барабар болот:



же



Б.а. бул реакцияда эки Ox - Red система; Ox_1 - Red_1 жана Ox_2 - Red_2 өз ара аракеттенишет. Элемент аркылуу nF кулон өткөндө ($T, P = \text{const}$ болгондо) (9.6.10)-реакциянын эркин энергиясынын өсүшү төмөндөгүдөй болот:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\alpha_{\text{Red}_1}^{n_2} \alpha_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{\alpha_{\text{Red}_2}^{n_1} \alpha_{\text{Ox}_1}^{n_2}} - RT \ln K_p \quad (9.6.11)$$

мында K_p тең салмактуулуктун турактуулугу. (9.6.11) теңдеме гальваникалык элементте жүргөн реакциянын багыты (мүмкүнчүлүгү же ынактуулугу) менен заттардын абалдарын байланыштырып турат. ΔG чоңдугу кайталанма элементтен

алынган эң чоң жумушка барабар (9.6.7 - теңдеме). (9.6.7) жана (9.6.11) теңдемелерден төмөндөгүлөр алынат:

$$E = \frac{\theta}{n} 1gK + \frac{\theta}{n} + 1g \frac{\alpha_{\text{Red}_2}^{n_1} \alpha_{\text{Ox}_1}^{n_2}}{\alpha_{\text{Red}_1}^{n_2} \alpha_{\text{Ox}_2}^{n_1}} \quad (9.6.12a)$$

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n} 1g \frac{\alpha_{\text{Red}_2}^{n_1} \alpha_{\text{Ox}_1}^{n_2}}{\alpha_{\text{Red}_1}^{n_2} \alpha_{\text{Ox}_2}^{n_1}} \quad (9.6.12)$$

$$E^0 = \frac{\theta}{n} 1gK = -\Delta G^0 / nF \quad (9.6.13)$$

мында, $\theta = 2,303RT/F$; $E^0 = \Delta G^0/nF$; E^0 -реакцияга катышкан заттардын абалынан көз карандысыз болгон, изотерма-изобаралык турактуулук - элементтин стандарттык Э.К.К. Бул теңдеме $T, P = \text{const}$ болгон учурда кайталанма элементтин Э.К.К-үнүн реакциянын (9.6.10) ΔG^0 -чоңдугу менен реакцияга катышкан заттардын абалдарынан болгон көз карандылыктарын көрсөтүп турат. Ошондуктан, элементтин Э.К.К-үн өлчөө менен эркин энергиянын стандарттык мааниси менен реакцияга катышкан заттардын активдүүлүктөрү аныкталынат.

(9.6.12) жана (9.6.13) теңдемелер менен негизги термодинамикалык формулалардан [(3.4.2)-, (3.4.6)] төмөндөгүлөр алынат:

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

Бул теңдемелерден, химиялык реакцияларды мүнөздөөчү кайталанма гальваникалык элементтин Э.К.К-сы менен негизги термодинамикалык чоңдуктарды байланыштырып турган маанилүү теңдемелерди алса болот:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p; \quad (9.6.14)$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p; \quad (9.6.15)$$

Кайталанма гальваникалык элементтин Э.К.К-үн өлчөө менен температура, басым, реакцияга кирген заттардын составы турактуу (б.а. системанын составы турактуу) болгон шарттарда,

элементте жүргөн химиялык реакциянын (9.6.10) негизинде өзгөргөн Гиббстин энергиясын ΔG (химиялык ынактуулук); энтальпияны ΔH (реакциянын жылуулугун); энтропияны эсептеп алса болот.

Элементтин Э.К.К-нын температуралык коэффициенти оң, терс же нөлгө барабар болушу мүмкүн:

I. $\frac{\partial E}{\partial T} = 0$ болгондо (9.6.15)-теңдемеден төмөнкү алынат:

$$nFE = -\Delta G = -\Delta H$$

б.а. элементтеги максималдуу электрдик жумуш, энтальпиянын азайышына барабар. Мындай элементти «системанын энтальпиясынын азайышынын эсебинен иштейт» (элементте жүргөн реакциянын жылуулук эффектисинин негизинде) деп айтса болот. Эгерде, мындай элементти адиабаттык шартта иштөөгө мажбурлатса, анда анын температурасы өзгөрбөйт.

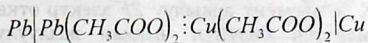
II. $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$ болгондо (9.6.15)-теңдемеден:

$$nFE = -\Delta G > -\Delta H$$

б.а. элементтин электрдик максималдуу жумушу, энтальпиянын азайышынан чоң. Изотермикалык шарттарда мындай элементтер сырткы чөйрөдөн энергияны сиңирүү менен жумуш аткарат. Ал эми адиабаттык шарттарда элемент муздайт (өзүнүн температурасын төмөндөтөт). Мындай элементи кээде «муздоо менен иштейт» деп айтышат:

$$nFE + \Delta H = Q_p = nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

Бул айырма температура, басым жана системанын составы туруктуу кезинде элемент аркылуу nF кулон өткөндө сырттан сиңирип алган жылуулукту Q_p мүнөздөйт. Мындай элементке төмөнкү өткөөлдүү элемент (элемент с переносом) мисал боло алат:



$$n=2; 15^\circ C; E=0,4764V; \frac{\partial E}{\partial T} = 0,00041V/K;$$

$$Q_p = nFE - (-\Delta H) = nFT \frac{\partial E}{\partial T} = 22700 \text{ Дж / моль}$$

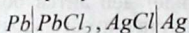
III. $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$ болгондо (9.6.15)-теңдемеден төмөнкү алынат:

$$nFE < -\Delta H$$

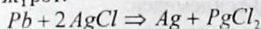
б.а. элементтин электрдик максималдуу жумушу, энтальпиянын төмөндөшүнөн кичине. Изотермикалык шартта мындай элемент иштегенде энергияны сырткы чөйрөгө жылуулук катарында бөлүп чыгарат:

$$Q_p = -nFT \frac{\partial E}{\partial T} = -\Delta H - nFE$$

Адиабаттык шартта, мындай элемент ысыйт (өзүнүн температурасын жогорулатат). Мисал катарында терс температуралык коэффициентке ээ болгон төмөнкү өткөөлсүз элементти карап көрөлү:



Бул элемент аркылуу $2F$ электр өткөндө төмөндөгүдөй реакция жүрөт:



25°C да $E=0,49$ В; $\frac{\partial E}{\partial T} = 0,000186 \text{ В/К}$; $n=2$. Анда 25°C үчүн

төмөндөгүлөр алынат:

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96495 \cdot 0,49 = -94690 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right) = 2 \cdot 96495 (-0,000186) = -35,9 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -94690 - 298 \cdot 35,9 = -105390 \text{ Дж/моль}$$

$$Q = T\Delta S = -298 \cdot 35,9 = -10700 \text{ Дж/моль}$$

Акыркы маани $T=298$ К де элемент аркылуу $2F$ электр өткөндө сырткы чөйрөгө элементтен бөлүнүп чыккан жылуулукту мүнөзөйт.

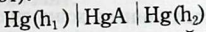
9.7 Электрoхимиялык чынжырлардын бөлүнүшү.

Электрoхимиялык чынжырлар негизинен эки белгиси боюнча бөлүнөт: 1) электр энергиянын булагы боюнча; 2) чынжырларда эки ар кандай эритмелердин ортосундагы чектердин болушу же болбошу боюнча; өткөөлдүү жана өткөөлсүз гальваникалык элементтер деп аталат. Тажрыйбалык жактан диффузиялык потенциалы бар болгон гальваникалык элементтерди өткөөлдүү, ал эми диффузиялык потенциалды пайда кылбаса, өткөөлсүз гальваникалык элемент десе болот.

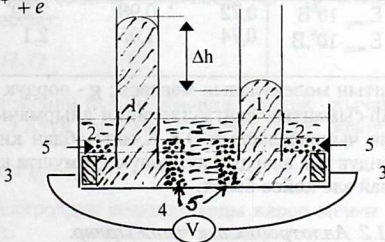
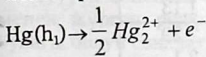
9.7.1. Физикалык чынжырлар

9.7.1.1. Гравитациялык чынжырлар

Гравитациялык чынжырлар көбүнчө тегиздиктен ар кандай бийиктикте көтөрүлгөн суюк бир түрдүү электроддордон түзүлөт. Мисалы, сымаптын HgA тузунун эритмесине түшүрүлгөн эки ар кандай бийиктикте (h_1 жана h_2) жайгашкан сымап электродунан жасалган гальваникалык элемент (9.7 - сүрөт).

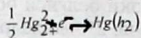


Бийиктикте жайгашкан электрод $\text{Hg}(h_1)$ төмөндө $\text{Hg}(h_2)$ жайгашкан электродко караганда чоң эркин энергияга ээ, ошондуктан ал туруксузураак жана сымаптын иондорун пайда кылуу менен эрийт:

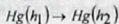


9.7-сүрөт. Гравитациялык чынжыр. 1-сымап; 2-сымаптын тузунун эритмеси; 3-платина; 4-вольтметр; 5- Hg_2^{2+} иондорун өткөрүүчү керамикадан жасалган жарым өткөргүч.

Ошол эле учурда кичине запастагы энергияга ээ болгон, оң жактагы электроддо металлдык сымап бөлүнөт:

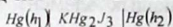


Гравитациялык чынжырда жалпы жонунан жогорку бийиктиктеги сымап төмөнкү бийиктиктегиге ташылат:



Бул өз алдынча жүргөн кубулуш сымап-электроддорунун денгээлдери теңелмейинче улана берет. Ошондуктан, гравитациялык элементтерде электроддордун оордук күчтөрүнүн айырмачылыктарынан болгон механикалык энергия, элементте жүргөн электрохимиялык реакциянын натыйжасында электр энергиясына айланат.

Гравитациялык чынжырлардын Э.К.К-чү электроддордун денгээлдеринин айырмачылыктарынын азайышы менен азаят. Ал абдан кичине, мисалы, сымап үчүн $\Delta h = 1\text{м}$ болгондо Э.К.К араң эле $2 \cdot 10^{-5}$ В болот. Төмөнкү гальваникалык элемент үчүн:



$$E = \frac{Mg\Delta h}{2F} \text{ формуланы колдонуп эсептелинген жана ошондой}$$

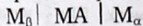
эле түздөн-түз өлчөнүп алынган маалыматтар төмөндө келтирилген:

$\Delta h, \text{м} \dots$	0,32	0,46	1,13
$E_{\text{теор}} \cdot 10^5 \text{В}$	0,72	0,98	2,29
$E_{\text{эсп}} \cdot 10^5 \text{В}$	0,74	1,05	2,1

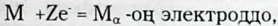
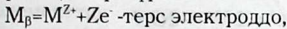
М-сымаптын молекулалык массасы; g - оордук күчтүн ылдамдануусу; Δh -сымаптын деңгээлдеринин айырмачылыктары. Гравитациялык чынжырлардын Э.К.К.төрү абдан кичине маанилерге ээ болгондуктан, алардын күндөлүк турмушта колдонуу жөнүндө сөз айтпай эле койсо болот.

9.7.1.2. Аллотропиялык чынжырлар.

Аллотропиялык чынжырларда электроддор бир эле металлдын ар кандай түр өзгөрткүчтөрүнөн жасалып, ошол металлдын ионун кармаган эритмеге салынат:



M_{α} -туруктуу, ал эми M_{β} - туруксуз абалга ээ болсо: элементте төмөндөгүдөй реакциялар жүрөт:



же элементте жүргөн жалпы реакция:



Демек, аллотропиялык чынжырларда, электрохимиялык айлануулардын негизинде металл туруксуз абалынан туруктуу абалына ташылат:



9.7.2. Химиялык чынжырлар.

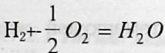
Химиялык чынжырларда электрохимиялык системаларда жүрүүчү, химиялык реакциялардын эркин энергиясы электр энергиянын булагы болуп саналат. Мындай чынжырлар экиге бөлүнөт. Жөнөкөй химиялык чынжырларда - электроддун бири электролиттин катионуна, ал эми экинчиси анионуна кайталанма болот. Татаал химиялык чынжырларда бул шарт сакталбайт.

9.7.2.1. Жөнөкөй химиялык чынжырлар.

Суутек - кычкылтектик элементте:



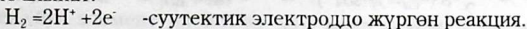
суутек менен кычкылтектин ортосунда суунун пайда болушу менен жүргөн реакциянын энергиясы, электр энергиясынын булагы болуп саналат:



Жалпы теңдеменин (9.4.3) негизинде суутек - кычкылтектик элемент үчүн Э.Э.Ктүн теңдемеси төмөндөгүдөй болот:

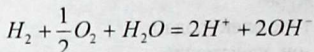
$$E = E^0 + \frac{\theta}{2} \lg P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (9.7.1)$$

Жеке электроддук реакцияларды кароо менен да (9.7.1) теңдеме алынат:



$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^{-} = 2OH^{-}$ -кычкылтектин электроддо жүргөн реакциясы.

Химиялык чынжырда жүргөн жалпы реакция төмөндөгүдөй болот:



андан (9.6.12) теңдеменин негизинде төмөнкү алынат:

$$E = E_0^0 + \frac{\theta}{2} \lg \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot \alpha_{H_2O}}{\alpha_{H^+}^2 \cdot \alpha_{OH^-}}$$

$\alpha_{H_2O} = 1$ деп, суунун иондорунун көбөйтүндүсүн ($\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{OH^-} = K_w$)

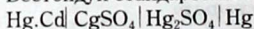
эске алсак, бул теңеме жөнөкөйлөнөт:

$$E = E_0^0 + \frac{\theta}{2} \lg P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad \text{мында} \quad E^0 = E_0^0 - \theta \lg K_w \quad (9.7.0)'$$

Демек, суутек - кычкылтектик элементтин Э.К.Кү суутек менен кычкылтектин өлчөмдүк басымынын чоңойушу менен чоңойот. Азыркы убактарда химиялык энергияны түздөн - түз электрдик энергияга айландыруу маселеси тургандыктан, бул түрдөгү элементтерди изилдөө абдан кызыктуу.

Андан сырткаары жөнөкөй чынжырларга төмөндөгүдөй элементтер кирет:

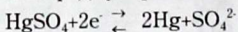
Вестондун стандарттык элементи:



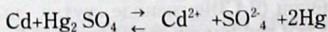
Сол электрод кадмий иондоруна кайталанма шартта ээрийт:



ал эми оң электрод сульфат - иондоруна:



Элементте жүргөн жалпы реакцияны төмөнкүдөй жазса болот:



Катуу заттардын активдүүлүктөрүнүн туруктуу десек, Вестондун элементинин Э.К.К. үчүн төмөнкү туюнтманы алабыз:

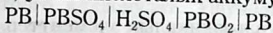
$$E = E^0 - \frac{\theta}{2} \lg (a_{Cd^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}}) = E^0 - \theta \lg \alpha_{CdSO_4} \quad (9.7.3)$$

Демек, Э.К.К. кадмийдин сульфатынын эритмедеги активдүүлүгү менен аныкталынат. Практикада элементти жасаганда кадмийдин сульфатынын каныккан эритмеси алынат.

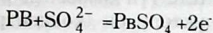
Мындай элементтин амальгамдык электродунун составында 12,5% кадмий болот.

Бул элементтин артыкчылыгы биринчиден кичине температуралык коэффициентке ээ, экинчиден элементтин Э.К.К. өзгөрүүсүз көп убакытка чейин сакталат.

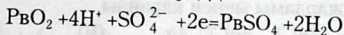
Коргошундук же кислоталык аккумулятор:



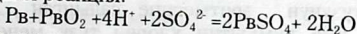
Сол жактагы коргошун - сульфаттык электроддо жүргөн реакция төмөндөгүдөй:



Коргошун диоксиддик электроддо:



чынжырдагы реакция:



Бул реакцияга жооп берген Э.К.К төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{2} \lg \frac{\alpha_{H^+}^4 \cdot \alpha_{SO_4}^2}{\alpha_{H_2O}^2} = E^0 + \theta \lg \frac{\alpha_{H^+}^2 \cdot \alpha_{SO_4}}{\alpha_{H_2O}}$$

$\alpha_{H^+}^2 + \alpha_{SO_4} = \alpha_{H_2SO_4}$ = анда тендеме төмөнкү түргө келет:

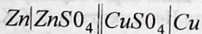
$$E = E^0 + \theta \cdot \lg \left(\frac{\alpha_{H_2SO_4}}{\alpha_{H_2O}} \right) \quad (9.7.4)$$

Мындай аккумулятордо концентрацияланган кислотанын эритмелери колдонулгандыктан α_{H_2O} туруктуу болбойт.

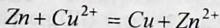
9.7.2.1. Татаал химиялык чынжырчалар

Даниэл - Якоби менен Лекланшенин элементтери татаал химиялык чынжырларга мисал боло алат.

Даниэл - Якобинин элементи:



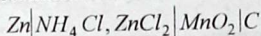
андагы жүргөн реакция:



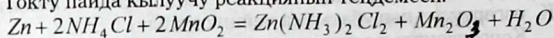
Демек, бул элементтин Э.К.Кү жез жана цинк иондорунун активдүүлүктөрүнүн катышынан көз каранды

$$E = E^0 + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} + \Delta\phi_D \quad (9.7.5)$$

Лекланшенин элементи:

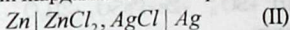


Токту пайда кылуучу реакциянын теңдемеси:



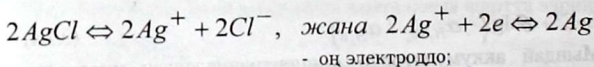
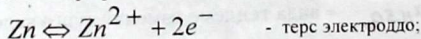
9.7.3. Өткөөлсүз гальваникалык элементтер.

Өткөөлсүз гальваникалык элементтердеги (Гальванические элементы без переноса) Э.К.К. түн химиялык реакцияга катышкан заттардын активдүүлүктөрүнөн (концентрациядан) болгон көз карандылыгын төмөнкү гальваникалык элементтердин мисалдарынын жардамы менен карайлы.

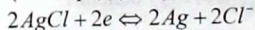


Цинктин тузунун эритмесине салынган цинк терс электрод, ал эми күмүштүн хлорид тузу менен капталган күмүш зымы оң электрод болуп саналат. AgCl тузунун эригичтиги абдан кичине болгондуктан, ал ZnCl_2 тузунун концентрациясын билинерлик өлчөмдө өзгөртө албайт.

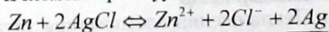
Бул элемент иштегенде, б.а. элементтин ичи аркылуу цинктен күмүшкө $2F$ өткөндө, төмөнкү процесс жүрөт:



же оң электроддо жүргөн жалпы реакция;



II-элемент аркылуу $2F$ өткөндө төмөнкү жалпы реакция жүрөт;



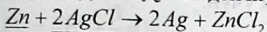
Ag , Zn жана AgCl туруктуу составдагы фазалардын тургандыктан, алардын активдүүлүктөрү өзгөрбөйт жана бирге барабар делип алынат. Анда (9.6.12) - теңдеменин негизинде II-элементтин Э.К.К. цинк жана хлор иондорунун активдүүлүктөрүнөн көз каранды болуп төмөндөгүдөй туюнтулат

$$E = \tilde{E}^0 - \frac{1}{2} \theta \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = E^0 - \frac{3}{2} \theta \lg \alpha_{\pm} = E^0 - \frac{3}{2} \theta \lg C_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$$

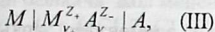
(9.7.6.)

$E > 0$ болсо, туюк гальваникалык элемент аркылуу солдон онду көздөй ток өткөндө, химиялык реакция өз алдынча

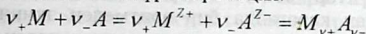
жүрөт. Мисалы, II элементтин Э.К.К. >0 , себеби реакция дайыма солдон оңду көздөй жүрөт:



$E < 0$ болсо, реакция өз алдынча көрсөтүлгөн багытта жүрбөйт. 9.7.6-теңдеме эритмедеги хлорду цинктин активдүүлүгүн аныктоого колдонулат. Ушундай эле теңдемелерди элементтин ичи аркылуу ток өткөндө эритме химиялык реакциянын негизинде бир электролиттин пайда болушуна (же жоюлуп кетишине) алып келүүчү бишка кайталанма гальваникалык электролиттер үчүн да алса болот. Мындай элемент жалпы жонунан схема түрүндө төмөндөгүдөй көрсөтүлөт:



жана элементте жүргөн реакция:



Бир моль туздун пайда болушуна керектелген молекуладагы эквиваленттердин саны же Фарадейдин саны $Z_+ v_+ = |Z_-| v_- = n$

$a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_2 = a_{\pm}^{v_+ v_-}$ жана $\Delta G = -nFE = \Delta G^o + RT \ln a_2$ болгондуктан (8-главаны кара)

$$E = E^o - \frac{v_+ + v_-}{n} \theta \lg a_{\pm} = E^o - \frac{Z_+ + |Z_-|}{Z_+ Z_-} \theta \lg a_{\pm}$$

$$E = E_m^o - \frac{Z_+ + |Z_-|}{Z_+ \cdot |Z_-|} \theta \lg m_{\pm} \gamma_{m_{\pm}} \quad (9.7.7.)$$

$$E = E_C^o - \frac{Z_+ + |Z_-|}{Z_+ \cdot Z_-} \theta \lg C_{\pm} \gamma_{C_{\pm}}$$

мында

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v}; \quad \gamma_{m_{\pm}} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v};$$

$$C_{\pm} = (C_+^{v_+} C_-^{v_-})^{1/v}; \quad \gamma_{C_{\pm}} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}; \quad v = v_+ + v_-$$

(9.7.7) теңдеме электролиттердин активдүүлүктөрүнөн көз каранды болгон (III) түрдөгү элементтердин Э.К.К. үчүн жалпы теңдеме. (9.7.6.) теңдеме (9.7.7.) теңдемеден $Z_+ = Z_-$ жана $|Z_-| = 1$ болгондо келип чыгат. Эритмеде бир электролит болсо, электролиттин орточо молялдуулугу анын молялдуулугу менен төмөндөгүдөй туюнтулат:

$$m_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} m$$

ошондой эле орточо мольдуулук үчүн:

$$C_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} C$$

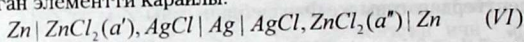
Ошондуктан, MA_2 ($ZnCl_2$) типтеги электролиттер үчүн төмөнкү алынат:

$$E = E_m'' - \frac{\theta}{2} \lg m^3 \gamma_{m\pm}^3 \cdot 4$$

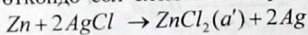
(III) - гальваникалык элемент химиялык гальваникалык элементтердин тобуна кошулат.

9.7.4. Концентрацияланган чынжырлар

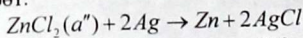
Концентрацияланган гальваникалык элементтер аркылуу ток өткөндө активдүүлүктөрү боюнча айырмаланган кандайдыр бир зат жалпы жонунан караганда бир эритмеден экинчиге өткөндөй болот. Мисалы үчүн, эки которуусуз элементтен (II) турган элементти карайлы:



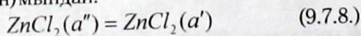
мында эки хлордуу күмүш электроду күмүш зымы менен туташылган. Солдон оңду көздөй элементтин ичи аркылуу $2F$ ток өткөндө сол элементтеги реакция:



Экинчи элементе ушундай эле реакция карама-каршы багытта жүрөт:



Концентрациялык элементте (IV) жүргөн суммалык процесс ($2F$ үчүн)мындай:



Демек, элемент аркылуу $2F$ өткөндө активдүүлүгү (a'') болгон эритмеден 1 моль $ZnCl_2$ жоюлуп, активдүүлүгү (a') болгон эритмеде кайрадан пайда болот.

Концентрацияланган элементтин Э.К.К. эки жөнөкөй элементтин Э.К.К. нүн суммаларына барабар:

$$E = E_1 + E_2 \quad (9.7.9.)$$

E_1 -сол элементтин, ал эми E_2 - оң элементтин Э.К.К. төрү. E_1 - $ZnCl_2$ нин активдүүлүгүнөн болгон көз карандылыгына жогоруда көрсөтүк (9.7.7.- теңдеме). Оң элементтин Э.К.К. сол

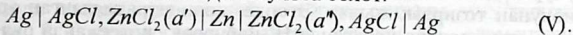
элементтин Э.К.К. дөй аныкталынат, бирок белгиси боюнча карама- каршы болот б.а.

$$E_2 = -E^0 + \frac{3}{2} \theta \lg a_{\pm}''$$

Анда сол жана оң элементтердин Э.К.К.төрүнүн суммалары үчүн төмөнкү алынат:

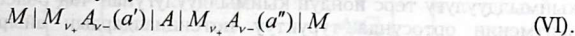
$$E = \frac{3}{2} \theta \lg(a_{\pm}'' / (a_{\pm}') \quad (9.7.10.)$$

Бул жазылган теңдеме менен мүнөздөлүүчү процесс, эгерде $a'' > a'$ болсо, өз алдынча жүрөт. Е нин белгиси оң болот. Эки элементтен (II) турган концентрацияланган которуусуз элементтерди башкача жол менен да чогултса болот:



Бул элементтин Э.К.К. (9.7.9.) жана (9.7.10.) - теңдемелердин жардамы менен аныкталат. Концентрацияланган элементтерге мүнөздүү: четки жана ички электроддорду бирдей материалдардан жасалат (акыркы элементте эки сырткы электрод чөкмө AgCl менен капталган күмүш зымынан, ал эми ички электрод цинктен жасалган).

Жалпы жолунан которуусуз концентрацияланган гальваникалык элемент, (III) элементке окшогон эки гальваникалык элементтен чогултулат:



(9.7.7.)-жана (9.7.9.)- теңдемелерден бул элементтин Э.К.К.ү төмөндөгүдөй аныкталынат:

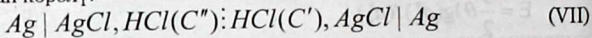
$$\begin{aligned} E &= \frac{\nu_+ + \nu_-}{n} \theta \lg \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} = \frac{Z_+ + |Z_-|}{Z_+ \cdot |Z_-|} \theta \lg \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} = \\ &= \frac{Z_+ + |Z_-|}{Z_+ \cdot |Z_-|} \theta \lg \frac{m_+'' \gamma_{\pm}''}{m_{\pm}' \gamma_{\pm}'} = \frac{Z_+ + |Z_-|}{Z_+ \cdot |Z_-|} \theta \lg \frac{C_+'' \gamma_{\pm}''}{c_{\pm}' \gamma_{\pm}'} \end{aligned}$$

(9.7.11.)

Бул теңдеменин эритмедеги электролиттердин активдүүлүктөрүн жана активдүүлүктөрүнүн коэффициенттерин аныктоодо колдонсо болот.

9.7.5. Өткөөлдүү гальваникалык элементтер

Өткөөлдүү гальваникалык элементтерде ар кандай же бирдей элементтердин, ар кандай концентрацияларынын ортосунда түздөн-түз байланыштар болушу мүмкүн: Мисалы, төмөнкү кайталанма концентрацияланган өткөөлдүү элементти карап көрөлү:



$C'' > C'$ болсун дейли. Анда эки концентрацияга ээ болгон HCl ду түздөн-түз байланыштырганда, кислота концентрацияланган эритмеден суюлтулган эритмеге диффузиялана баштайт биринчи учурларда H^+ иону чоң кыймылдуулукка ээ болгондуктан, хлор ионунан тезирээк жылат. Эгерде, концентрацияланган эритмеден хлор ионуна караганда H^+ көбүрөөк кетсе, анда бул эритменин чегинде хлор иону салыштырмалуу көп болуп эритменин чеги терс заряддала баштайт. Ал эми суюк эритме H^+ иондорун алып ал оң заряддала баштайт.

Ошентип эки эритменин ортосунда потенциалдардын айырмасы пайда болуп, ал H^+ кыймылын начарлатып, хлор ионунун кыймылын күчөтөт. H^+ жана Cl^- иондорунун кыймылдары теңелмейинче бул потенциалдардын айырмасы өсө берет. Ошентип, стационардык абалда оң заряддалган иондун кыймылдуулугу терс иондун кыймылдуулугунан чоң болсо, эки эритменин ортосунда туруктуу потенциалдардын айырмасы пайда болуп, суюлтулган эритме бир аз оң зарядка, ал эми концентрацияланган эритме бир аз терс зарядга ээ болот. Стационардык абалда эки эритменин ортосундагы потенциалдардын айырмасы диффузиялык потенциал деп аталат.

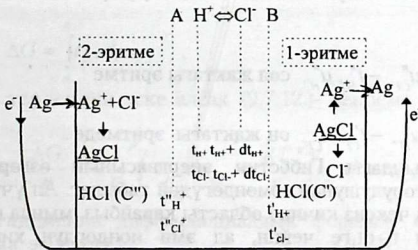
Диффузиянын негизинде эки эритменин (HCl) чегинде концентрациялык градиентке ээ болгон өтүүчү катмар пайда болот.

Эгерде өткөөлдүү гальваникалык элемент (VII) аркылуу начар электр тогун өткөрсөк (мисалы Э.К.К. өлчөгөндө) анда өтүүчү диффузиялык катмар аркылуу оң жана терс иондор карама - каршы багытта жыла башташып, диффузиялык агымга таасирин тийгизет.

Диффузиялык катмар аркылуу электролит концентрацияланган эритмеден суюлтулган эритмеге диффузияланганда оң жана сол электролиттердин концентрациялары тажрыйба

убагында өзгөрбөсө диффузиялык агымы стационардык абалда болот, жана бул учурда иондордун электрдик которулушу диффузиялык катмар аркылуу электролиттердин концентрацияларынын градиенттери менен электрдик потенциалдын градиенттери убакыт бирдиги ичинде өзгөрүүсүз калат деп божомолдонот.

Ток өткөндө, ар бир иондун жардамы менен которулган электр сандары которуу сандары менен мүнөздөлөт. Эритмени составы диффузиялык катмарда үзгүлтүксүз өзгөргөндүктөн которуу сандары да өзгөрөт. Оң жактагы эритмеги H^+ жана Cl^- иондорунун которуу сандарын t'_{H^+} жана t'_{Cl^-} жана сол жактагысын t''_{H^+} жана t''_{Cl^-} менен белгиленейли (9.8-сүрөт). Диффузиялык катмарда солдон оңду көздөй которуу сандары үзгүлтүксүз өзгөрөт. P, T жана составы турактуу кезинде VII - элементтин ичи аркылуу солдон оңду көздөй 1F ток өткөндөгү кайталанма процессти карайлы. Бул процесс схема түрүндө 9.8-сүрөттө көрсөтүлгөн

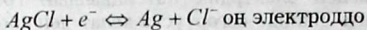
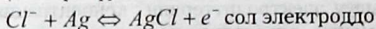


9.8.- Гальваникалык элементтеги токтуу сүрөт. өтүшүнүн схема түрүндөгү көрсөтүлүшү.

А жана В вертикалдык сызыктары аркылуу диффузиялык өтүү чектери белгиленген. А нын сол В нын оң жактарында хлордуу суутек турукутуу концентрацияларга ээ (C'' жана C')

Вертикалдык чекиттер менен өтүү областындагы чексиз кичине катмар көрсөтүлгөн. Бул процесстеги Гиббстин энергиясынын өзгөрүшүн табабыз. Электроддук реакциялардын

негизинде хлорду күмүш электроддорунда төмөндөгүдөй процесстер жүрөт:



жана $Cl(C'') = Cl(C')$ жалпы процесс б.а. 2-эритме 1 экв Cl ионун жоготуп, 1-эритмеге ошончо хлор иону кошулат. Муну менен байланыштуу Гибстин энергиясынын өзгөрүшү:

$$\Delta G_1 = \mu'_{Cl^-} - \mu''_{Cl^-}$$

Ички элементте каралган процессте электр тогу солдон онду карай катиондор менен, ал эми ондон солду карай аниондор менен берилет. 2-эритмеден (Анын сол жагынан) кеткен H^+ ионун экв саны t''_{H^+} , ал эми 1-эритмеге (Внын оң жагына) кошулганы t'_{H^+} барабар. 1-эритмеден кеткен Cl ионунун экв. саны t'_{Cl^-} барабар, ал эми экинчи эритмеге кошулган саны t''_{Cl^-} . Гибстин энергиясынын өзгөрүшү төмөндөгүчө аныкталат:

$$\Delta G_2 = t''_{Cl^-} \mu''_{Cl^-} - t'_{H^+} \mu''_{H^+} \text{ сол жактагы эритме}$$

$$\Delta G_3 = t'_{H^+} \mu'_{H^+} - t'_{Cl^-} \mu'_{Cl^-} \text{ оң жактагы эритмеде.}$$

Өтмө областындагы Гибстин энергиясынын өзгөрүшүүсү иондордун которулушунан төмөндөгүдөй табылат. Ал үчүн өтүү катмарындагы чексиз кичине областы карайбыз, мында которуу сандары t_1 ден $t_1 + dt_1$ ге чейин, ал эми иондордун химиялык потенциалдары туруктуу деп эсептесе болот, жана алар μ_{H^+} жана μ_{Cl^-} барабар. Бул өтүү обласына кирген H^+ иондорунун саны t_{H^+} , ал эми андан чыкканы $t_{H^+} + dt_{H^+}$ ка барабар.

Демек, бул чексиз кичине областан dt_{H^+} экв H^+ иону кетет жана dt_{Cl^-} иону кошулат. Чексиз кичине областагы Гибстин энергиясынын өзгөрүшү: $\mu_{H^+} dt_{H^+} + \mu'_{Cl^-} dt_{Cl^-}$

А дан В га чейин өтмө обласындагы Гибстин энергиясынын суммалык өзгөрүшүн интеграл түрүндө төмөндөгүдөй көрсөтсө болот:

$$\Delta G_4 = - \int_A^B \mu_{H^+} dt_{H^+} + \int_A^B \mu_{Cl^-} dt_{Cl^-}$$

Интегралдоонун чектери В1-эритмеге, А 2- эритмеге тура келет. Гальваникалык элемент (VIII) аркылуу 1F өткөндө Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = \\ &= \mu'_{Cl^-} - \mu''_{Cl^-} - t''_{H^+} \mu''_{H^+} + t''_{H^+} \mu_{H^+} - t'_{Cl^-} \mu'_{Cl^-} + \\ & t'_{Cl^-} \mu''_{Cl^-} - \int_A^B \mu_{H^+} dt_{H^+} + \int_A^B \mu_{Cl^-} dt_{Cl^-}; \\ t_{H^+} + t_{Cl^-} &= 1; dt_{H^+} = -dt_{Cl^-}; \mu_{Cl^-} + \mu_{H^+} = \mu_{HCl} \end{aligned}$$

болгондуктан:

$$\Delta G = t'_{H^+} \mu'_{HCl} - t''_{H^+} \mu''_{HCl} - \int_A^B \mu_{HCl} dt_{H^+}$$

Айрым -айрым интегралдасак төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\Delta G = \int_A^B t_{H^+} d\mu_{HCl} \quad (9.7.12.)$$

(9.6.7)- теңдемени эске алсак (9.7.12.)- теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$E = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{1}{F} \int_{\mu'_{Cl^-}}^{\mu''_{Cl^-}} t_{H^+} d\mu_{Cl^-} = \frac{RT}{F} \int_{a'_{HCl}}^{a''_{HCl}} t_{H^+} d \ln a_{HCl} \quad (9.7.13.)$$

Бул теңдеменин дифференциалдык формасы болуп төмөнкү туюнтма эсептелет.

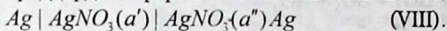
$$t_{H^+} = \frac{F}{RT} \cdot \frac{dE}{d \ln a_{HCl}} \quad (9.7.14.)$$

Бул теңдеменин жардамы менен HClдун ар кандай концентрацияларында график жолу менен Э.К.К. түн электролиттин концентрациясынан болгон көз карандылыгынын негизинде которуу сандары аныкталат.

Бир электролиттин эритмесиндеги иондордун которуу сандары концентрациядан аз өзгөргөндүктөн (9.7.13.) теңдемени $t_{H^+} = \text{const}$ деп божомолдуу интегралдаса болот. Интегралдоонун жыйынтыгы төмөнкүнү берет:

$$E = t_{H^+} \theta \lg(a''_{HCl} / a'_{HCl}) = 2t_{H^+} \theta \lg(a''_{\pm} / a'_{\pm}) \quad (9.7.15.)$$

Ушундай эле жол менен электроддук реакцияга аниондор эмес, катиондордун катышуусу менен жүргөн өткөөлдүү гальваникалык элементтердин Э.К.К. төрү үчүн да теңдемелерди алса болот. Мисалы, төмөнкү катиондорго кайталанма электроддордон түзүлгөн гальваникалык элемент үчүн:



$$E = \theta \int_{a'}^{a''} t_{NO_3} - d \lg a_{AgNO_3} \quad (9.7.16.)$$

t_{NO_3} болгон шартта

$$E = t_{NO_3} \theta \lg(a''_{AgNO_3} / a'_{AgNO_3}) = 2t_{NO_3} \theta \lg(a''_{\pm} / a'_{\pm}) \quad (9.7.17.)$$

Бирдей электролиттердин эритмелерине салынган, электродору бирдей заттардан жасалган (VII) жана (VIII) элементтерге окшогон гальваникалык элементтерди өткөөлдүү концентрацияланган элементтер деп аташат. Алар электролиттердин концентрациялары жана процесстердин багыттары менен гана айырмаланышат.

9.8 Ионселективдүү электродор (ИСЭ).

9.8.1 Мембрандык потенциал.

Жогоруда каралган кайталанма электроддордун потенциалы (9.5-глава) электрондордун катышуусу менен жүргөн оксредсистемалардын абалы менен аныкталат, б.а электроддук реакцияга катышкан компоненттердин активдүүлүктөрү менен мүнөздөлөт. Ал эми ионселективдүү (ионго тандалма же ионго сезгич) электроддордун (ИСЭ) түзүлүшү жана касиеттери өзгөчө.

ИСЭнин потенциалы эки эритмени бөлүп турган мембрана менен эритмелердин ортосунда иондордун бөлүнүшүнүн негизинде аныкталынат. Мындай электрохимиялык системада көбүнчө бирдей белгидеги заряддалган иондор бөлүнөт. Ошондуктан мембрана ион өткөргүч болуп эсептелинет.

1960-жылдардын жарымына чейин ИСЭ негизинен айнектен жана белгилүү функционалдык группалары бар катуу иониттерден (чайыр, минералдар, топурак ж.б.) жасалган. 60 - 70 - жылдары ондогон ИСЭ жасалган: суюк жана катуу иониттерден, моно - жана поликристаллдардан, мембрана

активдүү комплексондордон (МАК), элемент органикалык кошулмалардан жасалган. K^+ , Na^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , $\Sigma(Ca^{2+}, Ba^{2+}), Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+$, F^- , Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , CN^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} ж.б. иондоруна селективдүү болгон электроддор алынды. Бул тизмеге органикалык иондор үчүн суюк электроддорду, газдарды аныктоочу электроддорду кошсо болот.

ИСЭнин негизги бөлүгү мембрана, эки эритмени бөлүп турат:

1 - эритме (\mathcal{E}_1) | Мембрана (M_m) | 2 - эритме (\mathcal{E}_2)

ИСЭнин мембранасы, бирдей заряддагы бирдей белгидеги иондор чогуу эритмеде болгондо, алардын ичинен бир гана ионго сезгич болуш керек. Мембрана бөлүп турган эки эритменин ортосундагы потенциалдардын айырмасы эки гальвани-потенциал менен мембрананын ичиндеги диффузиялык потенциалдын суммасына барабар:

$$\Delta_{\mathcal{E}_2}^{\mathcal{E}_1} \varphi = \Delta_{\mathcal{E}_1}^{m\phi} \varphi - \Delta_{\mathcal{E}_2}^{m\phi} \varphi + \Delta \varphi_D \quad (9.8.1)$$

Эгерде 2-эритме стандарттык ($\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{ст}$) болсо, анда $\Delta_{\mathcal{E}_2}^{m\phi} \varphi = -\Delta \varphi^0$ деп кабыл алынса төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\Delta_{\mathcal{E}_{ст}}^{\mathcal{E}_1} \varphi = \Delta \varphi_2^0 + \Delta_{\mathcal{E}_1}^{m\phi} \varphi + \Delta \varphi_D \quad (9.8.2)$$

Мембрана аркылуу өтүүчү иондордун (i) электрохимиялык потенциалдарынын ($\overline{\mu}_{\mathcal{E}_2} = \overline{\mu}_{\mathcal{E}_1}$) негизинде, мембрана менен изилденүүчү эритменин чегиндеги потенциал ($\Delta_{\mathcal{E}_1}^{m\phi} \varphi$) үчүн теңдеме төмөндөгүдөй алынат: 1 - эритме менен чектеш мембрананын ички бөлүгүндө:

$$\overline{\mu}_i = \overline{\mu}_i + RT \ln \overline{a}_i + Z_i F \overline{\varphi}$$

Мында жана мындан кийин $\overline{\mu}_i$ менен $\overline{\varphi}$ нин үстүндөгү таякчалар катуу фазага (мембранага) тиешелүү дегенди билгилөө үчүн колдонулат; $\overline{\mu}_i$ - электрохимиялык потенциал.

$$\text{Эритмеде} - \overline{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + Z_i F \varphi :$$

ошондуктан: $Z_1 F(\bar{\varphi} - \varphi) = Z_1 F \Delta_3^{m6} \varphi = \mu_1^0 - \bar{\mu}_1 + RT \ln(\alpha_1 / \bar{\alpha}_1)$

$$\text{же } \Delta_3^{m6} \varphi = \Delta \varphi_1^0 + \left(\frac{\theta}{Z_1}\right) \ln(\alpha_1 / \bar{\alpha}_1) \quad (9.8.3)$$

мында, $\Delta \varphi_1^0 = (\mu_1^0 - \bar{\mu}_1) / Z_1 F$ (6.8.2)- теңдемеден:

$$\Delta_3^3 \varphi = \Delta \varphi^0 + \Delta \bar{\varphi}_D + \frac{\theta}{Z_1} \lg(\alpha_1 / \bar{\alpha}_1)$$

$$\text{мында, } \Delta \varphi^0 = \Delta \varphi_1^0 + \Delta \varphi_2^0 \quad (9.8.4)$$

Диффузиялык потенциал, мембрананын ичиндеги иондордун электрохимиялык потенциалдарынын градиенттери менен иондордун ар кандай кыймылдуулуктарынын негизинде пайда болот.

Мембранага өтүүгө жана анын потенциалына таасирин тийгизген A^+ жана B^+ мембрана активдүү иондорду кармаган эритме менен мембрананын (айнектин) чегиндеги пайда болгон гальвани-потенциал үчүн теңдеме Никольский тарабынан чыгарылып, айнек электродунун теориясын иштеп чыккан. Бул теория боюнча эритме менен ага чектеш иониттик мембрананын чегинде, бирдей валенттүү A^+ жана B^+ иондорунун ортосунда орун алмашуу реакциясы бар деп жана ал тең салмактуулукту төмөндөгүдөй жазышкан :



тең салмактуулук турактуулугу

$$K_{AB} = \frac{\alpha_{A^+} \alpha_{B^+}}{\alpha_{A^+} \alpha_{B^+}} \quad (9.8.5)$$

мында, K_{AB} -таасир этүү коэффициенти же A^+ жана B^+ иондорунун орун алмашуу турактуулугу, B^+ иону A^+ ионуна салыштырмалуу мембранадан сүрүп чыгаруу мүмкүнчүлүгүн көрсөтөт.

Иондордун мембрана менен өз ара аракеттенүү энергиялары бир ионду экинчи ион менен алмаштыруудан начар өзгөргөндүктөн A^+ жана B^+ иондорунун мембранадагы активдүүлүктөрүн өздорүнүн концентрацияларына барабар деп кароого болот. Орун алмашуу процессиндеги иондордун активдүүлүктөрүнүн коэффициенттеринин турактуулуктары ага

жооп берет. Ошондуктан, төмөнкүдөй жазып алса болот (A^+ жана B^+ иондорунун белгилери жазылбаса):

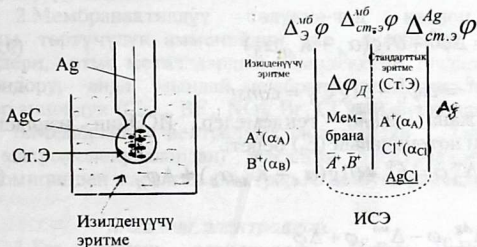
$$\bar{\alpha}_A = \bar{C}_A \quad \text{жана} \quad \bar{\alpha}_B = \bar{C}_B \quad (9.8.6)$$

Мембрананын орун алмашуу сыйымдуулугун C турактуу чоңдук деп божомолдошот;

$$\bar{C} = \bar{C}_A + \bar{C}_B = const \quad (9.8.7)$$

мында, символдордун үстүндөгү - белги заттар же анын касиеттери катуу фазага (мембранага) тиешелүү дегенди билдирет.

Изилденүүчү эритмеге салынган ИСЭнин түзүлүшүн карап көрөлү (9.8.1 (сүрөт)).



9.8.1-сүрөт. ИСЭнин түзүлүшү жана жазылышы.

Мембрана, мембранага өтүүгө жана ал аркылуу жылууга мүнкүнчүлүгү бар иондорду кармаган эки эритмени (изилденүүчү жана стандарттык) бөлөт. Стандарттык эритмеде бир түрдөгү мембрана активдүү ион- A^+ кармалып, ар бир ИСЭдун стандарттык эритмелеринин составы бирдей болот. Изилденүүчү эритмеде активдүүлүктөрү α_A жана α_B болгон эки A^+ жана B^+ иондор кармалышы мүмкүн. Күмүш зымы менен изилденүүчү эритменин ортосундагы потенциалдардын айырмасы $\Delta_{\text{Э}}^{Ag} \varphi$, б.а изилденүүчү эритмедеги ИСЭнин потенциалы төрт чоңдуктан турат:

$$\Delta_{\text{Э}}^{Ag} \varphi = \Delta_{cl, \text{Э}}^{Ag} \varphi - \Delta_{cl, \text{Э}}^{мб} \varphi + \Delta \varphi_{\text{м}} + \Delta_{\text{Э}}^{мб} \varphi = const + \Delta \varphi_{\text{Д}} + \Delta_{\text{Э}}^{мб} \varphi \quad (9.8.8)$$

Эки биринчи кошулуучу туруктуу чоңдукка ээ жана изилденүүчү эритмедеги α_A жана α_B чоңдуктарынан көз карандысыз. ИСЭнин потенциалы негизинен акыркы кошулуучу б.а мембрана менен изилденүүчү эритменин ортосундагы гальвани-потенциал менен аныкталынат. Аны (9.8.5)-9.8.7) - теңдемелер жана мембрана менен изилденүүчү эритменин ортосундагы орун алмашуу тең салмактуулуктан аныктаса болот:

$$\bar{C}_B = \bar{C} - \bar{C}_A = (K_{AB} \alpha_B / \alpha_A) \bar{C}_A$$

же

$$\bar{C}_A = \bar{C} \alpha_A / (\alpha_A + K_{AB} \alpha_B)$$

$Z=1$ жана $\bar{\alpha}_A = \bar{C}_A$ болгондо (9.8.3) теңдемеден төмөнкү алынат:

$$\Delta_{\Sigma}^{mb} \varphi = \Delta \varphi^0 + \theta \lg(\alpha_A + K_{AB} \alpha_B) \quad (9.8.9)$$

мында $\Delta \varphi^0 = \Delta \varphi_1^0 - \theta \lg \bar{C}_B = const$

(9.8.8) жана (9.8.9)- теңдемелер, ИСЭнин изилденүүчү эритмедеги потенциалын (E_1) берет:

$$E_1 = \Delta_{\Sigma}^{Ag} \varphi = E_1^0 + \theta \lg(\alpha_A + K_{AB} \alpha_B) + \Delta \varphi_D \quad (9.8.9)$$

мында,

$$E_1^0 = \Delta_{cl.\Sigma}^{Ag} \varphi - \Delta_{cl.\Sigma}^{mb} \varphi + \Delta \varphi^0$$

Эгерде $\Delta \varphi_D = 0$ болсо, анда:

$$E_1 = E_1^0 + \theta \lg(\alpha_A + K_{AB} \alpha_B) \quad (9.8.11)$$

(9.8.11)-теңдеме Никольскийдин теңдемеси деп аталат.

9.8.2. ИСЭнин түрлөрү.

Мембрананын түрлөрү боюнча ИСЭнин бөлүнүшүн 1975-ж. ИЮПАК (ИЮПАК -таза жана колдонмо химия боюнча эл аралык союз) сунуш кылган. Жаратылышы жана жасалышы боюнча ИСЭлер төмөндөгүдөй болуп бөлүнөт:

1. Катуу мембраналуу.

1. Айнектен, монокристаллдардан жана туздардын порошокторунан кысылып алынган туздардын сплавтарынан жасалган заттар, электроддордун гомогендик мембраналарын түзөт.

2. Инерттик матрицага кошулган электродактивдүү заттардан жасалган мембраналар гетерогендик мембраналар болот.

2. Суюк мембраналуу.

Мындай электроддордун мембраналарында органикалык фаза суудан чел кабык же көпшөк (майда торчолонгон) диафрагма менен бөлүнөт.

1. Сууда эрибеген чоң аниондор мисалы, алкилфосфор кислотасы $RORO_2H$, тетра-хлорфенилборат аниондору органикалык эриткичтерде, мембранактивдүү касиеттерге ээ болот. Мындай мембранадан жасалган электроддор катиондук (Ca^{2+}, Ba^{2+}) функцияга ээ.

2. Мембранактивдүү бөлүкчө-чоң катион болсо, мисалы, төртүчүлүк аммонийдин (же фосфоний, арсоний) негиздери, өтмө металлдардын комплекстик туздарынын чоң катиондору, анда мындай мембраналардан жасалган электроддор аниондук ($ClO_4, BF_4, NO_3, Br, Cl$ ж.б) функцияга ээ.

3. Мембранасы нейтралдык лигандардан (антибиотиктер, макромолекулалардан) жасалган электроддор, мисалы валиномицинден жасалган электрод K^+ -ионуна кайталанма.

3. Өзгөчө электроддор.

1. Газ сезгич электроддор менен индикатордук электроддор. Аларда электроддордун мембранасы газ өткөрүүчү заттардан жасалат.

2. Ферменттик электроддор. Химиялык реакция учурунда пайда болгон иондор менен аракеттенген электроддор. Эгерде мында химиялык тең салмактуулук тез пайда болсо, анда пайда болгон иондорго сезгич ИСЭнин потенциалы боюнча реакцияга катышуучу башка заттардын концентрацияларын билсе болот. Аныкталынуучу зат субстрат гана болбостон, фермент же анын нигибитору да болушу мүмкүн.

Каралган бардык электроддордун потенциалдары Никольскийдин теңдемеси (9.8.11) менен аныкталынат, бирок таасир этүү коэффициенттери ар кандай маанилерге ээ болот.

9.8.3. Айнек электроду.

ИСЭнин ичинен эң биринчи айнек электроду ачылып изилденген жана практикада кеңири колдонулат. Анын иштелип чыгышынын башталышы эритмелерде суутек иондорунун активдүүлүктөрүн аныктоо маселелери менен байланыштуу болгон. 1950-жылдары металл функциялуу (Na^+ , K^+ , Ag^+ ж.б) айнек электроддору ар кайсы өлкөлөрдө чыгарыла баштаган.

Айнек электродунун теориясынын, эритме менен ион алмашуу процесстерине ($\overline{\text{A}^+} + \text{B}^+ = \text{A}^+ + \overline{\text{B}^+}$) катышкан айнек-ион алмашуучу болот деген көз караш түзөт. Айнек катуу электролит катарында көрсөтүлөт. Ошондуктан, айнек электродуна жогоруда көрсөтүлгөн мембраналык электроддун теориясы колдонулат, жана ал теория 1-жолу ушул электрод үчүн иштелип чыккан.

Кремний, натрий жана кальций кычкылдарынан турган айнек H^+ -ионуна өзгөчө сезгичтүүлүккө ээ. Мындай айнекти кычкыл же нейтралдык суунун эритмесине кармаганда, айнектин бетиндеги Na^+ иондору H^+ иондору менен толугу менен орун алмашат. Ошондуктан, айнектен жасалган айнек электродунун мембранасы көбүнчө H^+ -функциялуу болот. Эгерде жолтоо болуучу ион Na^+ болсо, анда айнек электродунун потенциалы же айнек мембраналуу электроддунун (9.8.1-сүрөт) потенциалы төмөндөгүдөй түргө келет:

$$E = E^0 + \theta \lg(\alpha_{\text{H}^+} + \alpha_{\text{H}/\text{Na}} \alpha_{\text{Na}}) \quad (9.8.12)$$

$K_{\text{H}/\text{Na}} - \text{H}^+$ функциялуу электродко, Na ионунун таасир этүү коэффициенти. Мында, Na^+ ионунун таасир этүү коэффициенти абдан кичине болгондуктан ($10^{-14} - 10^{-12}$), бул теңдеме күчтүү щелочтуу эритмелерден башка эритмелер үчүн жөнөкөйлөнөт:

$$E = E_{\text{H}} = E^0 + \theta \lg \alpha_{\text{H}^+} \quad (9.8.13)$$

Электроддук потенциалы (9.8.13)-теңдеме менен аныкталуучу айнек электроддор эритмелердеги суутек иондорунун активдүүлүктөрүн (рН) аныктоодо кеңири колдонулат.

$\text{pH} \geq 12$ болгон күчтүү щелочтуу эритмелерде гана б.а., $\alpha_{\text{H}^+} < K_{\text{H}/\text{Na}} \alpha_{\text{Na}}$ болгондо, электрод Na^+ -функциялуу болот:

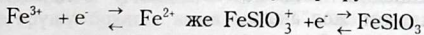
$$E = E_{\text{Na}} = E^0 + \theta \lg K_{\text{H}/\text{Na}} + \theta \lg \alpha_{\text{Na}^+} \quad (9.8.14)$$

Натрийдин кычкылынын ордуна литийдин кычкылын же барийдин, цезийдин, лантандын кычкылдарын кошуу менен айнек электродунун рН-тан болгон иштөө интервалын (H^+ функциясын) бир топ чоңойтууга болот. Азыркы мезгилде $100-150^{\circ}$ Сда $pH \approx -2-14$ (жана андан да чоң) интервалда иштөөчү айнек электроддору белгилүү.

Айнектин составына алюминийдин жана бордун кычкылдарын кошуп айнек электродунун H^+ -функциясын азайтуу менен ($K_{HNa} \cdot 10^{-2} - 10^0$ чейин чоңойтулат) Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ag^+ иондоруна сезгич (тандалма), электроддорун алууга жетишилди.

Аналитикалык химияда жана илимдин башка тармактарында кычкылдандыруу потенциалын өлчөөчү айнек электроддору кеңири колдонула баштады. Микробиологиялык өнөр-жайларда, вино жасоодо, целлюлоза-кагаз заводдорунун суу таштандыларын анализдөөдө, анилин-краска өнөр жайларында ж.б. илим менен техниканын тармактарында, процесстердин жүрүшүн көзөмөлдөөгө ИСЭ мүмкүнчүлүк берет.

Айнек электроддордун составына ар кандай кычкылдануу даражасына ээ болгон темирдин же титандын кычкылдарын кошуу менен бирге, айнекке электрондук өткөргүчтүк касиет берилет, б.а. мындай электроддун потенциалы электрондун да касиеттеринен көз каранды болот. Металлдардын кычкылданган жана калыбына келген абалдарынын ортосунда электрондордун катышуусу менен төмөндөгүдөй тең салмактуулуктар орун алат:



Мындай процесстер айнектеги электрондордун активдүүлүктөрүнүн кээ бир турактуулуктарына алып келет. Ошондуктан, өзгөчө айнек аралашмадан жасалган электроддун мембранасы инерттүү металл сымал болот.

Эритмедеги газдар (кислород, суутек) ошондой эле платина электроддорун уландыруучу заттар мындай электроддорго таасирин тийгизбейт.

3-БӨЛҮК

ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА 10. ФОРМАЛДУУ КИНЕТИКА

Химиялык процесстерди окуп үйрөнүүдө кээ бир реакциялар секунданын кандайдыр бир үлүшүндө, ал эми кээ бир реакциялардын жүрүшү тескерисинче бир нече саатка жана суткаларга созулуп жай жүрөөрүн байкоого болот. Мисалы: суутек кычкылтек менен ысытканда өтө тез реакцияланышат; абада калтырылган темирдин кычкылданышы көп жылга созулат.

Химиялык реакциялардын ылдамдыктарын, механизмдерин, жүрүү себептерин жана ар кандай факторлордун (температура, басым концентрация, жарык нуру ж.б.) реакцияга тийгизген таасирин окутуучу илим - химиялык кинетика болуп саналат.

Реакциянын ылдамдыгын окуунун эки жагы бар: биринчиден реакциялануучу аралашма канча убакытта тең салмактуулукка келээрин тажрыйбада билүү абдан зарыл. Реакциянын ылдамдыгы температурадан, басымдан, концентрациядан, катализдин өзгөчөлүктөрүнөн, жарык нурларынан жана башкалардан көз каранды болгондуктан, аларды өзгөртүү менен реакцияны каалагандай багытта жүргүзүүгө болот. Экинчиден реакциянын ылдамдыгын билүү, реакциянын механизмдин изилдөөгө жол ачат.

Реакциялардын жүрүү жолдору менен молекулалардын мейкиндикте белгилүү тартипте өз ара аракеттенип реакцияланышы, реакциянын механизми деп аталат.

Механизм - деген терминдин эки мааниси бар: биринчи мааниси химиялык реакцияны түзгөн бардык элементардык стадиялардын жыйындысын түшүндүрсө, ал эми экинчи мааниси ар бир элементардык стадиядагы реакциялануучу молекулалар бири-бирине кандайча жакындап кошулаарын түшүндүрөт. Формалдуу кинетикада механизмдин биринчи жагы каралат. Ал эми реакцияга кирген заттардын молекулалык касиеттеринин негизинде, бөлүкчөлөрдүн бири-бирине кошулуу себептерин б.а. механизмдин экинчи жагы молекулалык кинетикада каралат.

10.1. Химиялык реакциянын ылдамдыгы

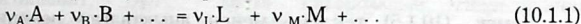
Жабык системадагы гомогендик реакцияны карайлы.

Убакыт жана көлөм бирдигинде реакцияга кирген заттардын концентрацияларынын өзгөрүшү реакциянынын ылдамдыгы деп аталат.

Ал эми турактуу көлөмдө жүргөн реакциялардын ылдамдыгы убакыт бирдигинде заттардын өзгөрүшү менен гана аныкталынат.

Бир стадиялуу жана бир багытта жүргөн реакциялар жөнөкөй, ал эми эки же андан көп стадиялуу реакциялар татаал реакциялар деп аталат.

Төмөнкү стехиометриялык теңдеме менен берилген гомогендик реакцияны карайлы:



мында А, В...- реакцияга кирген заттар, L, М... -пайда болгон заттар (кийинки заттар продукталар); v_A, v_B, v_L, v_M -стехиометрия коэффициенттери.

Реакциянын ылдамдыгы төмөндөгүдөй аныкталат:

$$\mathcal{G} = \pm \frac{dn_i}{V \cdot dt} \quad (10.1.2)$$

мында, dn_i, dt -убакыт ичинде реакцияга кирген же пайда болгон заттардын молекуласынын же молунун өзгөрүшү. Кинетикада $\mathcal{G} > 0$ деп кабыл алынгандыктан, реакциянын ылдамдыгы реакцияга кирген заттардын концентрациясынын өзгөрүшү боюнча аныкталса "-" белги, ал эми пайда болгон заттар боюнча аныкталса "+" белги коюлат. Анткени, реакцияга кирген заттардын концентрациясынын өзгөрүшү боюнча аныкталган туундунун белгиси терс болгондуктан, "-" белги коюлат. Көлөм турактуу болгондо (10.1.2) теңдеме төмөнкү түрдө жазылат:

$$\mathcal{G}_i = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad (10.1.3)$$

Реакциянын ылдамдыгы заттардын концентрациясынан гана көз каранды болбостон реакцияга кирген заттардын стехиометриялык коэффициентеринен да көз каранды. Мисалы, (10.1.1) реакциясы үчүн ылдамдык төмөндөгүдөй аныкталат.

$$\mathcal{G} = -\frac{1}{v_A} \mathcal{G}_A = -\frac{1}{v_B} \mathcal{G}_B = \frac{1}{v_L} \mathcal{G}_L = \frac{1}{v_M} \mathcal{G}_M \quad (10.1.4)$$

мында, $\vartheta_A, \vartheta_B, \vartheta_L, \vartheta_M$ - A, B, L, M - заттары боюнча аныкталынган реакциянын ылдамдыктары; химиялык реакциянын ылдамдыгынын бирдиги моль/(м³·сек) же моль/(сек) менен ченелет.

Реакциянын ылдамдыгы химиялык өзгөрүлмө (ξ) боюнча да аныкталынат [(6.2.2) жана (6.2.3) теңдемелерди кара]:

$$\vartheta = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (10.1.5)$$

Химиялык өзгөрүлмөнүн дифференциалы төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}; \quad i=A, B, L, M, \dots$$

Демек, (10.1.5) теңдеме менен аныкталган реакциянын ылдамдыгы бардык заттар үчүн бирдей.

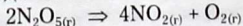
10.2. Химиялык реакциянын ылдамдыгын өлчөө

10.2.1. Химиялык ыкмалар

Заттардын санынын убакыттан болгон өзгөрүү убагында пробалар алынат. Пробалардагы заттардын концентрациясы өзгөрүп кетпес үчүн муздатуу жолу менен же химиялык жол менен реакциянын ылдамдыгы токтолуп же акырындатылып аралашманын составы анализденет.

10.2.2. Физика-химиялык ыкмалар

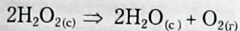
1. Басымды өлчөө. Газдык реакцияларда бөлүкчөлөрдүн санынын өзгөрүшү менен жүрсө, анда жабык системанын басымынын өзгөрүшү боюнча реакциянын ылдамдыгы аныкталынат. Мисалы, азоттун кычкылынын (NO_2) ажыроо убагында системанын жалпы басымы чоңоет:



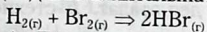
Бул ыкма басымы өзгөрүүсүз жүргөн реакциялар үчүн жараксыз.

2. Көлөмдү өлчөө боюнча (волпометрия). Эгерде суюк фазадагы реакциянын негизинде газ бөлүнүп чыкса, анда бөлүнүп чыккан газдын көлөмү боюнча реакциянын ылдамдыгын өлчөөгө болот. Ушундай ыкма менен суутектин

өтө кычкылынын ажыроо реакциясынын кинетикасы изилденет:



3. Спектроскопия. Бул ыкманы басымы же көлөмдөрү өзгөрүүсүз жүргөн реакциялар үчүн колдонуу абдан ыңгайлуу. Мисалы, төмөнкү реакцияда бром жарыкты жуткандыктан, спектрофотометрдин жардамы менен жарык нурларынын интенсивдүүлүгүнүн өзгөрүшү боюнча реакциянын ылдамдыгы аныкталынат:



4. Поляриметрия. Реакция убагында аралашманын оптикалык активдүүлүгү өзгөрсө, поляриметрдин жардамы менен оптикалык айлануу бурчуну өлчөө менен ылдамдык аныкталынат. Бул ыкма сахарозанын гидролизинин кинетикасын изилдөөдө колдонулат.

5. Электрохимиялык ыкмалар. Реакция учурунда иондордун саны же иондордун жаратылышы өзгөрсө, эритменин электр өткөрүмдүүлүктөрүн өлчөө менен реакциянын жүрүшүн байкоого болот. Мисалы уксус ангидридини гидролиздегенде пайда болгон уксус кислотасы диссоциацияга ажырап, эритменин электр өткөрүмдүүлүгүн өзгөртөт. Эритменин электрдик каршылыгын өлчөө менен реакциянын жүрүшү байкалат. Бул ыкманын жардамы менен электроддордо жүргөн реакциялар да изилденет.

6. Башка ыкмалар. Аралашманын составы рефрактометрия, масс-спектрометрия, хроматография ж.б. ыкмалар менен аныкталынат.

10.3. Массалардын таасир этүү закону жана ылдамдыктын турактуулугу

Тажрыйбалык маалыматтардын негизинде, реакцияга жооп берген кинетикалык теңдемени түзүү фармалдуу кинетиканын бирден бир маселеси болуп саналат. Туруктуу температурада гомогендик реакциянын ылдамдыгы, реакцияга кирген заттардын концентрацияларынын көбөйтүндүсүнө түз пропорциялаш. Бирок ар бир концентрация даражага көтөрүлүп алынат, жөнөкөй реакциялар үчүн даража стехиометриялык коэффициентке барабар болот:

$$\mathcal{Q} = k_i \cdot \prod_i C_i^{|v_i|} \quad (10.3.1)$$

Бул эреже, тең салмактуулуктун турактуулугундай эле массалардын таасир этүү закону деп аталып, химиялык кинетиканын негизги постулаты деген ат менен белгилүү.

Татаал реакциялар үчүн төмөнкү теңдеме туура:

$$\mathcal{Q} = k_i \cdot \prod_i C_i^{\beta_i} \quad (10.3.2)$$

к-пропорционалдуулуктун турактуулугу, салыштырма ылдамдык же ылдамдыктын турактуулугу деп аталат. β_i -стехиометриялык коэффициенттерден айырмаланышы мүмкүн. Концентрациянын (C_i) даража көрсөткүчү i -заты боюнча реакциянын катары деп аталып, стехиометриялык (ν_i) жана кинетикалык (β_i) деп айырмаланат. Жөнөкөй реакциялардын катарлары бири-бирине дал келсе ($\nu_i = \beta_i$), ал эми татаал реакцияларда көпчүлүк учурлар бири-бирине дал келбейт. Реакциялардын катарларынын суммалары жалпы катар деп аталат.

Реакциянын кинетикалык катары оң же терс белгидеги бүтүн же бөлчөк сандарга барабар болушу мүмкүн. Ал эми стехиометриялык катары оң белгидеги бүтүн сандарга гана барабар.

Реакцияга кирген заттардын концентрацияларынын көбөйтүндүсү же концентрациялары бирге барабар болгондо $\mathcal{Q} = k$ болгондуктан реакциянын константасы салыштырма ылдамдык деп да аталат. Кээде реакция учурунда k турактуу болуу менен бирге, реакциянын шарттын өзгөрткөндө (температура, басым, эриткичти өзгөрткөндө ж.б.) өзгөрөт. Бул учурда k ны ылдамдыктын коэффициенти деп да атоого болот. Ылдамдыктын турактуулугунун бирдиги реакциянын тартибинен көз каранды болуп, (10.3.2) формула боюнча аныкталынат. Реакциянын молекулалуу жөнөкөй реакциялар үчүн анын катарына барабар. Бир убакытта элементтардык химиялык кагылышууга катышкан бөлүкчөлөрдүн саны реакциянын молекулалуугун билдирет. Реакциялар моно-, би-жана три-молекулалуу болот. Бир эле убакытта үч молекуладан ашык бөлүкчөлөрдүн кагылышуусу менен жүргөн реакциялар кездешпейт.

10.4. Жөнөкөй реакциялардын кинетикасы

Стехиометриялык жана кинетикалык катардагы бири-бирине дал келген биринчи, экинчи жана үчүнчү катардагы реакциялардын ылдамдыктарынын убакыттан болгон өзгөрүш закон ченемдүүлүктөрүн карайлы. Көбүнчө биринчи жана экинчи катардагы реакциялар кездешет. "Таза түрдөгү" жөнөкөй реакциялар жок эсе. Ал көпчүлүк учурларда татаал химиялык процесстердин стадиялары болуп саналат.

10.4.1. Нөлүнчү катардагы реакциялар

Катары нөл болгон реакциянын ылдамдыгы концентрациядан көз карандысыз:

$$g = k \quad \text{же} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (10.4.1)$$

Реакцияга кирген заттардын концентрациясы башка фазадан ташылып толукталып турса, ылдамдык концентрациядан көз каранды болбойт. Мисал катарында сууда аз эриген эфир менен суудан турган эки фазалуу системадагы эфирдин сууда ажырашын алсак болот. Суу фазадагы эфирдин азайышы үстүңкү бетинде жайгашкан эфир менен толукталып турат.

Реакциянын ылдамдыгы бөлүкчөлөрдүн активдештирүү үчүн керек болгон энергия менен аныкталган учурда дагы реакциянын катары нөлгө барабар болот. Мисалы, фотохимиялык реакцияларда чечүүчү фактор болуп заттардын концентрациясы эмес сиңирилген жарыктын өлчөмү болуп эсептелинет. Кээ бир катализдик реакцияларда реакциянын ылдамдыгы реакцияга кирген заттардын концентрацияларынан эмес, катализатордун концентрацияларынан көз каранды болот.

(10.4.1) теңдемени интегралдайлы:

$$-\int d[A] = \int k dt \Rightarrow [A_0] - [A] = kt \quad (10.4.2)$$

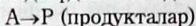
мында, $[A_0] - [A]$ затынын баштапкы $t=0$ болгон учурдагы концентрациясы, ал эми $[A] - t$ убакытагы концентрациясы. Мындан кийин концентрацияны белгилеген белги "[]" түшүрүлүп, мисалы, $[A_0] = A_0$ жана $[A] = A$ деп кыскартып жазылат. (10.4.2) теңдемеден $A = A_0/2$ десек, реакцияланган

заттын баштапкы концентрациясынын эки эсе азайышына кеткен убакыт $t_{1/2}$ - жарым ажыроо убакыт аныкталынат:

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k}$$

10.4.2. Биринчи катардагы реакциялар

Ажыроо, изомерлешүү реакцияларына окшогон мономолекулалык реакциялар биринчи катардагы реакцияларга мисал боло алат. Жалпы жолунан $T, p = \text{const}$ болгон учурда төмөндөгүдөй схемада жүргөн реакциялар үчүн:



массалардын таасир этүү законуна ылайык реакциянын ылдамдыгы концентрациянын биринчи даражасына пропорциялаш өзгөрөт:

$$-\frac{dA}{dt} = kA \quad (10.4.3)$$

A затынын концентрациясынын убакыттан болгон көз карандылыгын табуу үчүн (10.4.3) теңдемени өзгөртүп жазып алып, $t = 0$ болгондо $A = A_0$ деп интегралдайлы:

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = \int_0^t k \cdot t ; \quad \ln \frac{A}{A_0} = kt \text{ же } k = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A} \quad (10.4.4)$$

A_0 - A затынын баштапкы концентрациясы б.а. интегралдоонун төмөнкү чеги; A - анын t убакыттагы концентрациясы, интегралдоонун жогорку чеги. (10.4.4) теңдемени потенциалөө менен убакыттан көз каранды болгон A затынын учурдагы концентрациясы табылат:

$$A = A_0 \cdot \exp(-kt) \quad (10.4.5)$$

(10.4.5) теңдемеге жооп берген кинетикалык ийри сызык (10.4.1) - сүрөттө көрсөтүлгөн. (10.4.5) теңдемени биринчи катардагы түз сызыктуу теңдемеге келтирели:

$$\ln A = \ln A_0 - kt \quad (10.4.6)$$

$\ln A$ нын t дан болгон көз карандылыктагы графиги түз сызыкты берет. Мында $-\text{tg } \varphi = k = -d(\ln A) / dt$ (10.4.2-сүрөт). Тажрыйбадан алынган чекиттер боюнча жүргүзүлгөн түз сызык ордината огуна $\ln A = \ln A_0$ болгон чекитте кесип өтөт. $\ln A$ ны табуунун бул жолу экстрополяция методу деп аталат. (10.4.2), (10.4.4) теңдемелер k нын маанилерин аныктоодо колдонулат. $A_0 = \alpha$ деп, A затынын

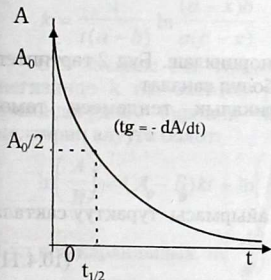
реакцияга кирген бөлүгүн x менен белгилесек, $a - x = A$ болот. Анда (10.4.2) теңдемеден ондук логарифмага өтсөк тажрыйбада кеңири колдонулган төмөнкү теңдеме алынат:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \left[\frac{a}{a-x} \right] \quad (10.4.7)$$

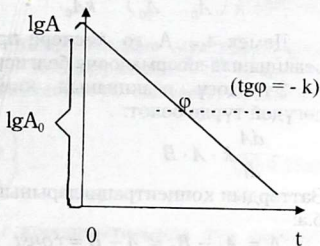
Реакцияга кирген заттын баштапкы концентрациясынын эки эсе азайышына кеткен убакыт төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2} \ln \frac{A_0}{A_0/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{2,3}{k} \lg 2 = \frac{0,693}{k} \quad (10.4.8)$$

(10.4.8)-теңдемеден көрүнүп тургандай, $t_{1/2}$ реакцияланган заттын баштапкы концентрациясынан көз каранды эмес болгондуктан, бул биринчи тартиптеги реакцияларды айырмалоочу белги болуп эсептелет.



10.4.1-сүрөт. Биринчи катардагы реакциянын кинетикалык ийри сызыгы: $t_{1/2}$ - жарым ажыроо убакыты



10.4.2-сүрөт. Кинетикалык ийри сызыкты түзөтүү

10.4.3. Экинчи катардагы реакциялар

Бул реакциялар төмөндөгүдөй схемалар боюнча жүрөт:

1) $A + A \Rightarrow$ продукталар же 2) $A + B \Rightarrow$ продукталар.

Биринчи учур үчүн кинетикалык теңдеме төмөндөгүдөй түрдө жазылат:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^2$$

Бул теңдемени интегралдайбыз:

$$\int_{A_0}^A -\frac{dA}{A^2} = \int_0^t k dt; \quad \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = kt; \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) \quad (10.4.9)$$

мында, интегралдоонун төмөнкү чеги $t=0$ болгондо $A=A_0$ туура келет, ал эми жогорку чеги t убакыттагы A нын учурдагы концентрациясы. График түрүндө көрсөтүүдө төмөнкү теңдемени колдонуу ыңгайлуу:

$$\frac{1}{A} = kt + \frac{1}{A_0} \quad (10.4.10)$$

Бул теңдеме $(1/A - t)$ координатасында түз сызыкты берет. Түз сызыктын жантаюу бурчунун тангенци k га барабар. (10.4.9) теңдемеден $A=A_0/2$ деп, заттын жарым ажыроо убактысы аныкталат:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{2}{A_0} - \frac{1}{A_0} \right) = \frac{1}{kA_0}$$

Демек, $t_{1/2}$ A_0 го тескери пропорциялаш. Бул 2-тартиптеги реакциянын айырмалоочу белгиси болуп саналат.

2-түрдөгү реакциянын кинетикалык теңдемеси төмөндөгүдөй түрдө болот:

$$-\frac{dA}{dt} = k \cdot A \cdot B$$

Заттардын концентрацияларынын айырмасы турактуу сакталат б.а:

$$\Delta = A_0 - B_0 = A - B = const \quad (10.4.11)$$

Анда акыркы теңдемеден төмөнкү алынат:

$$-\frac{dA}{dt} = k(A - \Delta)A;$$

Бул теңдемени интегралдоо үчүн бөлчөктү жөнөкөй бөлчөктөрдүн суммасына ажыратылып жазылат:

$$\frac{1}{A(A - \Delta)} = -\frac{1}{\Delta} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A - \Delta} \right)$$

$t=0$ дө $A=A_0$ деп интегралдайбыз:

$$\frac{1}{\Delta} \left(\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} - \int_{A_0}^A \frac{d(A-\Delta)}{A-\Delta} \right) = \int_0^t k dt; \quad \frac{1}{\Delta} \left(\ln \frac{A}{A_0} - \ln \frac{A-\Delta}{A_0-\Delta} \right) = kt$$

$$\frac{1}{\Delta} \ln \frac{A(A_0-\Delta)}{A_0(A-\Delta)} = kt$$

(10.4.11)- теңдеменин негизинде төмөнкүлөргө ээ болобуз:

$$\frac{1}{A_0 - B_0} \ln \frac{A}{A_0} \cdot \frac{B_0}{B} = kt; \quad k = \frac{1}{t(A_0 - B_0)} \ln \frac{A}{A_0} \cdot \frac{B_0}{B} \quad (10.4.12)$$

$A_0 = \alpha$, $B_0 = b$ жана x менен A жана B заттарынын реакцияга кирген бөлүктөрүн белгилесек, анда $\alpha - x = A$ жана $b - x = B$ реагенттердин учурдагы концентрацияларына барабар болуп,

(10.4.12)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)} \quad (10.4.13)$$

Бул акыркы эки теңдеме тажрыйбалык маалыматтардын негизинде k ны эсептөө үчүн колдонулат. (10.4.12)-теңдемени төмөндөгүдөй биринчи тартиптеги түз сызыктуу теңдемеге келтирип алууга болот:

$$\ln \left(\frac{A}{B} \right) = (A_0 - B_0)kt + \ln \left(\frac{A_0}{B_0} \right) \quad (10.4.13a)$$

Бул көз карандылык $\ln \left(\frac{A}{B} \right) - t$ координатасында түз сызыкты

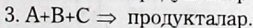
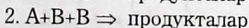
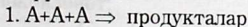
берет, анын жантаюу бурчунун тангенци боюнча ылдамдыктын турактуулугу аныкталынат:

$$\text{tg} = (A_0 - B_0)k$$

$A_0 = B_0$ болсо, маселе жөнөкөйлөнүп, (10.4.9) теңдеме алынат. Экинчи тартиптеги реакциялар үчүн k нын бирдиги: (конц¹ убакыт⁻¹) болот.

10.4.4. Үчүнчү катардагы реакциялар

Бул реакцияларды төмөндөгүдөй схемалар боюнча көрсөтүүгө болот:



1. Биринчи учур кинетикалык теңдеме төмөндөгүдөй жазылат:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^3 \quad -\frac{dA}{A^3} = kt$$

Бул теңдеме төмөндөгүдөй чыгарылат:

$$\int_{A_0}^A A^{-3} dA = \int_0^t kt \Rightarrow \frac{1}{2A^2} - \frac{1}{2A_0^2} = kt \quad (10.4.14)$$

2. Биринчи жана үчүнчү типтеги реакцияга караганда 2-типтеги реакция көп кездешет. X менен A затынын сарпталышын белгилесек, анда $A_0 - X$ A затынын, ал эми $B - 2X$ B затынын учурдагы концентрациялары болот; мында коэффициент 2A га караганда B нын эки эсе тез сарпталышын билдирет. Реакциянын ылдамдыгы төмөндөгүдөй болот:

$$\frac{dX}{dt} = k(A_0 - X)(B_0 - 2X)^2 \Rightarrow \frac{dX}{(A_0 - X)(B_0 - 2X)^2} = kt$$

Бөлчөктү жөнөкөй бөлчөктөргө ажыратып интегралдайбыз:

$$\frac{1}{(2A_0 - B_0)^2} \int_0^x \frac{1}{A_0 - X} + \frac{2(2A_0 - B_0)}{(B_0 - 2X)^2} - \frac{2}{B_0 - 2X} dX = \int_0^t k dt;$$

$$\frac{1}{(2A_0 - B_0)^2} \left[\ln \frac{A_0}{A_0 - X} + (2A_0 - B_0) \left(\frac{1}{B_0 - 2X} - \frac{1}{B_0} \right) + \ln \frac{B_0 - 2X}{B_0} \right] = kt.$$

$A_0 - X = A$ жана $B - 2X = B$ болгондуктан, бул туюнтманы төмөндөгүдөй жазып алса болот:

$$kt = \frac{1}{(2A_0 - B_0)^2} \left[\ln \frac{A_0 B}{AB_0} + \frac{(2A_0 - B_0)(B_0 - B)}{B_0 B} \right] \quad (10.4.15)$$

k нын бирдиги (конц)⁻² (убакыт)⁻¹

3. Үчүнчү учур үчүн кинетикалык теңдеме төмөндөгүдөй жазылат:

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k \cdot A \cdot B \cdot C$$

Бул теңдеменин чыгарылышы таталыраак, ошондуктан аны бул китепте каралбайт.

10.5. Жалган катар

Реакциянын механизми менен кинетикалык теңдемесин түзүүдө негизги маселе реакциянын катарын аныктоо болуп саналат. Татаал стехиометриялык реакциялар жана анын катарынын өсүшү, концентрациянын убакыттан болгон көз карандылыгын аныктоонун маселелерин гана татаалдантпастан, колдонууга ыңгайсыз болгон татаал интегралдык теңдемелерге алып келет. Мисалы, А, В, С- заттарынын баштапкы концентрациялары бири-бирине барабарланып алынса ($A=B=C$), анда интегралдык теңдеме жөнөкөйлөнүп (10.4.14)-түргө келет.

Белгилүү шарттарда реакциянын катарын төмөндөтүп, анын негизинде кинетикалык теңдемелерди да жөнөкөй түргө келтирип, маселени жеңилдетүүчү ыкмалар бар. Мисалы,

$$-\frac{dA}{dt} = kAB^2 \text{ түрүндөгү теңдемеде } B \text{ затынын концентрациясы}$$

А затыныкына караганда чоң өлчөмдө алынса, ($B \gg A$), реакция учурунда В турактуу калып реакциянын катары бирге барабар болуп калат.

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A \quad (10.5.1)$$

Мында, $k_1 = k \cdot B_0^2$ жаңы турактуулук.

Демек, реакциянын катары үчтөн бирге чейин азайды. Биринчи катардагы реакцияларга жооп берген интегралдык теңдеме (10.4.4) үчүнчү катардагы теңдемеге (10.4.15) караганда жөнөкөй түргө ээ. (10.5.1) түрүндөгү туюнтма псевдобиринчи (биринчи жалган) катардагы кинетикалык теңдеме, ал эми k_1 псевдобиринчи катардагы ылдамдыктын турактуулугу деп аталат. Реакциянын катары буфердик чөйрөдө же пайда болгон заттар менен өз ара аракеттенишип реакцияга кирген заттардын бирин кайра пайда кылуучу өзгөчө заттарды кошуу менен реакциянын катарын төмөндөтүлөт.

Ошондой эле стехиометриялык аралашма даярдоо менен б.а. реакцияга кирген заттардын концентрациялары өздөрүнүн стехиометриялык коэффициенттерине болгон катыштары турактуу сактоо менен кинетикалык анализ жөнөкөйлөнөт:

$$b = \frac{C_1}{|v_1|} = \frac{C_2}{|v_2|} = \frac{C_3}{|v_3|}$$

Мунун негизинде (10.2.3)-теңдеме жөнөкөй түргө келет:

$$\mathcal{G} = \left(K \prod_{i=1}^{\alpha} |v_i|^{\beta_i} \right) B^{\beta} = kB^{\beta} \quad (10.5.2)$$

Мында β - жалпы (псевдо) катар.

10.6. Реакциянын катарын аныктоонун ыкмалары

Реакциянын механизми менен кинетикалык теңдемесин алууда, реакциянын катарын аныктоо негизги маселе болуп эсептелинет.

Реакциянын катарын төмөндөтүү же стехиметриялык аралашманы даярдоо менен кинетикалык теңдемелерди (10.5.2)- түргө келтирүүгө болот. β -абдан аз өлчөмдөгү алынган - реакцияланган зат боюнча реакциянын катары же реакциянын жалпы катары деп аталат.

10.6.1. Дифференциалдык методдор

Вант-Гоффтун ыкмасы. (10.5.2) теңдемелерге жооп берген кинетикалык ийри сызыктан, убакыттын эки учуру үчүн (эгер k -турактуу болсо) төмөндөгү эки белгиси бар теңдемелердин системасы алынат:

$$\begin{cases} \ln \mathcal{G}_1 = \ln k + \beta \ln C_1 \\ \ln \mathcal{G}_2 = \ln k + \beta \ln C_2 \end{cases}$$

Демек, β -ны эсептөө үчүн t_1 жана t_2 учурдагы концентрациялар менен ылдамдыктар белгилүү болушу зарыл:

$$\beta = \ln \left(\frac{\mathcal{G}_1}{\mathcal{G}_2} \right) / \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)$$

Баштапкы ылдамдыктардын ыкмасы. Вант-Гоффтун ыкмасына окшош, (10.1.1) реакциясында А затынан башкасынын бардыгынын баштапкы концентрациялары бири-бирине барабар болсо, анда эки ар кандай аралашманын баштапкы ылдамдыктары үчүн төмөндөгүлөр алынат:

$$\mathcal{G}_{01} = kA_{01}^{v_A} B_0^{v_B} ; \quad \mathcal{G}_{02} = kA_{02}^{v_A} B_0^{v_B}$$

\mathcal{G}_{01} менен \mathcal{G}_{02} -биринчи жана экинчи аралашмадагы реакциянын баштапкы ылдамдыктары; A_{01} менен A_{02} -аралашмалардагы А затынын баштапкы концентрациялары. Бул теңдемелерди

бирин экинчисине бөлүп, логарифмаласа реакциянын А заты боюнча катары табылат:

$$v_A = \ln\left(\frac{Q_{01}}{Q_{02}}\right) / \ln\left(\frac{A_{01}}{A_{02}}\right)$$

Бул ыкма менен реакция кирген заттардын ар бири боюнча реакциянын катары табылып, андан соң реакциянын жалпы катары аныкталынат. Бул ыкманы колдонууда, биринчиден жекече катар аныкталынып жаткан заттын баштапкы концентрацияларынын айырмасы өтө аз болбошу зарыл, анткени ылдамдыкты эсептөөдөн кеткен каталиктар V ны эсептөөдөгү кеткен каталикка кошулат. Экинчиден баштапкы концентрациялардын айырмасы өтө чоң болбошу зарыл, себеби реакциянын шартынын өзгөрүшү k нын өзгөрүшүнө да алып келет.

10.6.2. Интегралдык ыкмалар

Кинетикалык теңдемелерди тандап алуу ыкмасы. Биринчи жана экинчи катардагы реакцияларга жооп берген кинетикалык ийри сызыктардан бир нече чекиттери үчүн интегралдык теңдемелерден (10.4.4) жана (10.4.13) ылдамдыктын турактуулугу эсептелинет. Реакциянын катары k нын турактуу маанилерине алып келген теңдеме жооп берет. Реакциянын акыркы убакыттарында бул белги дана байкалат.

Түз сызыктуу көз карандылыктарды берүүчү теңдемелердин жардамы менен реакциянын катарынын тандалынышы бул методунун экинчи түрү болуп эсептелинет; биринчи тартиптеги реакциялар үчүн $-\ln A - t$ (10.4.6), ал эми 2-тартиптеги реакциялар үчүн $-1/A - t$ же $\ln A/B - t$ (10.4.10) же (10.4.13a) көз карандылыктарында түз сызыктуу графиктер алынат.

Заттарды $1/P$ бөлүгүнө айландырууга кеткен убакыттын ыкмасы. Кинетикалык теңдеме төмөнкү түрдө болсун дейли:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^\beta$$

Бул теңдемени $\beta \neq 1$ болгон шартта интегралдаса төмөнкү алынат:

$$\frac{1}{\beta-1} \left(\frac{1}{C^{\beta-1}} - \frac{1}{C_0^{\beta-1}} \right) = kt$$

$t_{1/P}$ убакытта зат $1/P$ ($P > 1$) бөлүгүнө реакцияланса б.а. $C = C_0 - C_0/P$, анда:

$$C_0^{1-\beta} \left\{ \frac{1}{\beta-1} \left[\left(\frac{P}{P-1} \right)^{\beta-1} - 1 \right] \right\} = k_i t_{1/P}$$

Логарифмалагандан кийин төмөнкү алынат:

$$\ln t_{1/P} = \text{const} + (1-\beta) \ln C_0$$

мында const бардык турактуу чоңдуктарды өзүнө камтыйт. Тажрыйбада ар кандай баштапкы концентрациялар (C) алынып, анын $1/P$ бөлүгүнө айлануу убакыты табылат. $\ln t_{1/P} - \ln C_0$ координатасындагы түз сызыктын жантаюсу $1-\beta$ ны берет.

10.7. Татаал реакциялар

Заттардын ортосундагы реакциялардын басымдуу бөлүгү, көп стадиялуу химиялык кубулуштар болуп эсептелинет. Кинетикада татаал реакциялардын айрым стадиялары бири-биринен көз карандысыз жүрөт деген жобо бар, башкача айтканда айрым стадиялардын ылдамдыктарынын турактуулуктары башка стадиялардын болушунан көз карандысыз.

Бул жобо дайыма аткарыла бербейт, бирок төмөндөгү каралуучу реакцияларда аткарылат.

10.7.1. Кайталанма реакциялар

Бир эле учурда карама-каршы багытта жүргөн реакциялар кайталанма реакциялар деп аталат.



болгон эң жөнөкөй реакцияны карайлы. Заттардын концентрацияларынын өзгөрүшүн ажыроо жана топтолуу кубулуштары аныктагандыктан, реакциянын ылдамдыгы

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A - k_2 B \text{ болот,}$$

мында k_1 жана k_2 түз жана тескери багытта жүргөн реакциялардын турактуулуктары, A затынын азайышын X

менен белгилесек, ошончо санда В затынын топтолушуна алып келсе, анда $A=A_0-X$; $B=B_0+X$ деп, төмөнкү алынат:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(A_0 - X) - k_2(B_0 + X) = (k_1A_0 - k_2B_0) - (k_1 + k_2)X$$

өзгөрүлмө чондуктарды бөлүп, 0 дөн X ке чейин интегралдасак төмөнкүлөр алынат:

$$\int_0^X \frac{dx}{(k_1A_0 - k_2B_0) - (k_1 + k_2)X} = \int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{k_1 + k_2} \ln(k_1A_0 - k_2B_0) - (k_1 + k_2)X \Big|_0^X = t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{(k_1A_0 - k_2B_0) - (k_1 + k_2)X}{k_1A_0 - k_2B_0} = -(k_1 + k_2)t$$

Кайрадан концентрацияларга өтүп, потенциалесек төмөнкү алынат:

$$\frac{k_1A - k_2B}{k_1A_0 - k_2B_0} = \exp[(-k_1 + k_2)t] \quad (10.7.1)$$

Реакция бүткөндө ($t \Rightarrow \infty$) бул теңдеменин оң жагы нөлгө барабарланып, А жана В заттарынын концентрациялары, өздөрүнүн тең салмактуулуктагы концентрацияларына (A_T, B_T) барабар болот, б.а:

$$\frac{k_1A_T - k_2B_T}{k_1A_0 - k_2B_0} = 0$$

Демек, химиялык тең салмактуулукта түз жана тескери багыттагы реакциялардын ылдамдыктары бири-бирине барабар болгондуктан: $k_1A_T = k_2B_T$ болот. Суюлтулган эритмелер жана газдар үчүн B_T/A_T катышын тең салмактуулуктун турактуулугу менен белгилеп алууга болгондуктан, төмөнкү алынат:

$$K = \frac{B_T}{A_T} = \frac{k_1}{k_2} \quad (10.7.2)$$

(10.7.1) теңдеменин сол жагындагы бөлчөктүн алымы менен бөлүмүн k_2 ге бөлүп, андан соң (10.7.2)- теңдеме боюнча ылдамдыктардын турактуулуктарынын катыштарын концентрациялардын катыштары менен алмаштырып, алынган теңдемени логарифмаласа төмөнкү алынат:

$$\ln \left[\frac{AB_t - A_t B}{A_0 B_t - A_t B_0} \right] = -(k_1 + k_2)t$$

А жана В заттарынын баштапкы, учурдагы жана тең салмактуулуктагы концентрациялары белгилүү болсо, $k_1 + k_2$ нин суммасы эсептелинет. Андан соң (10.7.2) теңдемени эске алуу менен k_1 жана k_2 эсептелинет.

10.7.2. Удаалаш реакциялар

Биринчи стадиядан пайда болгон продукта (P) экинчи стадиянын баштапкы заты болсо, анда реакция жалпы жолунан удаалаш реакциялар деп аталат.

Заттардын концентрацияларынын убакыттан болгон өзгөрүшүн жөнөкөй реакция үчүн карайлы:

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B ; \quad -\frac{dA}{dt} = k_1 A ; \quad \frac{dP}{dt} = k_1 A - k_2 P \quad (10.7.3)$$

Аралык заттын (P) концентрациясынын убакыттан болгон көз карандылыгы эки дифференциалдык теңдеменин (10.7.3) системасы менен аныкталынат. Бул эки теңдемени кошуу менен В затынын концентрациясын эсептөө үчүн теңдеме алынат. (10.7.3) теңдеменин биринчи теңдемесин (10.4.5) түрүндө жазып алса болот:

$$A = A_0 \exp(-k_1 t) \quad (10.7.4)$$

анда 2-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\frac{dP}{dt} = k_1 A_0 \exp(-k_1 t) - k_2 P ; \quad \frac{dP}{dt} + k_2 P = k_1 A_0 \exp(-k_1 t)$$

Теңдеменин эки жагын тең $\exp(k_2 t)$ га көбөйтүп, сол жагын төмөндөгүдөй жазып алууга болот:

$$\frac{dP}{dt} \exp(k_2 t) + k_2 [\exp(k_2 t)] P = \frac{d[P \exp(k_2 t)]}{dt}$$

Бул теңдеме эске алынса төмөнкү алынат:

$$\frac{d[P \exp(k_2 t)]}{dt} = k_1 A_0 \exp[-(k_1 - k_2)t]$$

$t=0$ до $P=0$ деп өзгөрүлмөлөрдү бөлүү методу менен бул теңдемени интегралдаса төмөнкү алынат:

$$P \exp(k_2 t) = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} * \{1 - \exp[-(k_1 - k_2)t]\}$$

анда P төмөнкүгө барабар болот:

$$P = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} * [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)] \quad (10.7.5)$$

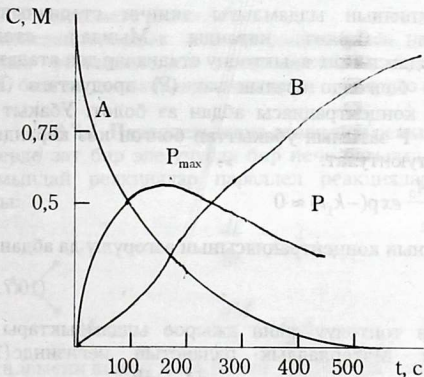
Эгерде $B_0=0$ болсо, материалдык баланстын негизинде төмөнкүгө ээ болобуз:

$$A_0 = A + P + B \quad (10.7.6)$$

Анда (10.7.4) жана (10.7.5)- теңдемелерди эске алуу менен B үчүн төмөнкү алынат:

$$B = A_0 \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\} \quad (10.7.7)$$

10.7.1-суретте $A_0=1$, $k=0,01$ жана $k=0,005C^{-1}$ болгон учур үчүн A , P , B нын убакыттан болгон көз карандылык графиги көрсөтүлгөн.



10.7.1-сурет. Удалаш реакциялар үчүн A , P жана B заттарынын концентрацияларынын убакыттын болгон көз карандылыктары

A затынын концентрациясы акырын азайып, P ныкы максимум аркылуу өтөт. Убакыттын баштапкы учурунда B нын концентрациясы салыштырмалуу аз (индукциялык мезгил), бирок B нын пайда болуу ылдамдыгы (P нын концентрациясы

чоңоет) өсөт. Максимальдуу ылдамдык P_{\max} чекитинде байкалып, андан ары төмөндөйт. Внын топтолуу ийри сызыгы S-формага ээ.

10.7.3. Аныктоочу стадия (лимитирующая стадия)

(10.7.5) жана (10.7.7) теңдемелер эки чектелген шартта жөнөкөйлөнөт:

1 $k_1 \gg k_2$ - болгондо баштапкы зат (А) бат Р затына ажырап, А затынын концентрациясы тез нөлгө барабарланат. Бул шартта (9.7.5) жана (9.7.7) теңдемелер төмөндөгүдөй түргө келет:

$$P = A_0 \exp(-k_2 t) ; \quad B = A_0 [1 - \exp(-k_2 t)]$$

В затынын топтолуу ылдамдыгын, химиялык реакциянын ылдамдыгы \mathcal{G} катары алынса, анда материалдык баланс негизинде $A_0 = P + B$, төмөнкү алынат.

$$\mathcal{G} = \frac{dB}{dt} = -\frac{dP}{dt} = k_2 A_0 \exp(-k_2 t) = k_2 P$$

Демек, реакциянын ылдамдыгы экинчи стадиянын гана турактуулугунан (k_2) көз каранды. Мындай стадиялар реакциянын ылдамдыгын аныктоочу стадиялар деп аталат.

2. $k_1 < k_2$ - болгондо аралык зат (Р) продуктага (В) бат ажырап, анын концентрациясы абдан аз болот. Убакыт $t > 1/k_2$ болгон учурда Р затынын убакыттан болгон көз карандылыгы төмөндөгүдөй туюнтулат:

$$P = \frac{k_1 A_0}{k_2} \exp(-k_1 t) \approx 0$$

Демек, Р затынын концентрациясынын өзгөрүшү да абдан аз:

$$\frac{dP}{dt} \approx 0 \quad (10.7.8)$$

б.а. Р затынын топтолуу жана ажыроо ылдамдыктары бир-бирине жакын. Материалдык баланстын негизинде (10.7.6),

(10.7.8) теңдеме эске алынса $-\frac{dA}{dt} \approx \frac{dB}{dt}$ б.а. реакциянын

ылдамдыгы ажыроо ылдамдыгына барабар:

$$\mathcal{G} = k_1 A_0 \exp(-k_1 t) = k_1 A \quad (10.7.9)$$

Мындай шартта жай жүргөн биринчи стадия аныктоочу стадия болуп саналат. Бул учурда реакция өзгөчө квазистационардык деп аталган режимде жүрөт. Квазистационардык режим

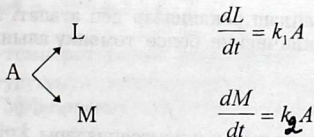
реакцияга өтө тез кошулуучу аралык заттарды (атомдор, радикалдар, иондор, аралык комплекстер ж.б.) пайда кылуучу реакцияларда пайда болот. Алардын концентрациясы реакциянын жүрүшүндө абдан аз жана реакциянын жүрүү мезгилинин көпчүлүк учурунда топтолуу жана ажыроо ылдамдыктары бири-бирине жакын. Ошол себептүү концентрациянын өзгөрүү ылдамдыгы нөлгө жакын.

Методдун математикалык туюнтмасы (10.7.8) теңдеме болуп эсептелинет. Дифференциалдык теңдемелерди алгебралык теңдемелер менен алмаштырылганда (10.7.3) түрүндөгү татаал химиялык процесстердин дифференциалдык теңдемелеринин системасын чыгаруу маселеси жөнөкөйлөнөт. Чындыгында, $dP/dt=0$ болгон шартта квазистационардык концентрация аныкталат, $P=k_1A/k_2$. Ылдамдык, $\frac{dB}{dt} = k_2P = k_1A = k_1A_0 \exp(-k_1t)$ -туюнтмасынан оңой табылат, ал (10.7.9) теңдемеге дал келет.

Квазистационардык концентрациялардын методу- татаал химиялык реакциялардын ылдамдыктарынын, концентрациялардан болгон көз карандылыктарын чечүүдө колдонулат.

10.7.4. Параллель жана атаандаш реакциялар

Эгерде зат бир эле учурда бир нече багытта реакцияланса, анда мындай реакциялар параллель реакциялар деп аталат. Мисалы:



Эки теңдемени кошуп жана бирин экинчисине бөлөбүз:

$$\frac{d(L+M)}{dt} = (k_1 + k_2)A; \quad \frac{dL}{dM} = \frac{k_1}{k_2}$$

экинчи теңдемени $t=0$ до $L_0=M_0=0$ деп, интегралдайбыз:

$$\int_{L_0}^L dL = \frac{k_1}{k_2} \int_{M_0}^M dM; \quad L = \frac{k_1}{k_2} M \quad (10.7.10)$$

Материалдык баланстын шарты төмөндөгүдөй болот.

$$A_0 = A + L + M \quad (10.7.11)$$

Мындан:

$$\frac{d(L+M)}{dt} = -\frac{dA}{dt} = (k_1 + k_2)A$$

убакыт $t=0$ болгондо, $A=A_0$ деп интегралдаса төмөнкү алынат:

$$A = A_0 \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (10.7.12)$$

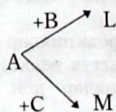
(10.7.10)-(10.7.12) теңдемелерден заттардын концентрацияларынын убакыттан болгон көз карандылыктары алынат:

$$L = \frac{k_1}{k_1 + k_2} A_0 \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

$$M = \frac{k_2}{k_1 + k_2} A_0 \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

(10.7.12) теңдемени логарифмалап, $\ln A-t$ координатасында түзүлгөн түз сызыктын жантаюусунан k_1+k_2 аныкталынат. Андан соң (10.7.10)- теңдеменин негизинде k_1 менен k_2 айрым-айрым табылат.

Эми маселени төмөндөгүдөй бир аз таталыраак учурун карайлы:



$$\frac{dL}{dt} = k_1 AB$$

$$\frac{dM}{dt} = k_1 AC$$

Мындай реакциялар атаандаш реакциялар деп аталат. Акыркы теңдемелердин бирин экинчисине бөлсө төмөнкү алынат.

$$\frac{dL}{dM} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \cdot \left(\frac{B}{C}\right)$$

Эгерде заттардын баштапкы концентрациялары төмөндөгүдөй шартка жооп берсе: $A_0 \ll B_0, C_0$ жана $L_0 = M_0 = 0$ акыркы теңдеменин интегралы төмөндөгүдөй болот:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{L_\infty}{M_\infty} \cdot \frac{C_0}{B_0}$$

Мында L_∞ менен M_∞ заттардын акыркы концентрациялары.

Эгерде бул теңдеменин оң жагындагы чоңдуктар белгилүү болсо, A заты менен атаандаш реакцияланган, C затына салыштырмалуу B затынын реакцияланышуунун жөндөмдүүлүгүн

мүнөздөөчү k_1/k_2 табылат. Бул катыш реакцияланууну салыштырма жөндөмдүүлүгү деп аталат. Эгер ылдамдыктардын турактуулуктарынын бири кандайдыр бир жол менен аныкталган болсо, анда экинчисин аныктоого мүмкүнчүлүк пайда болот. Ылдамдыктардын турактуулуктарын аныктоонун мындай-атайдаш реакциянын методу-концентрациялардын убакыттан болгон өзгөрүшүн аныктоого мүмкүнчүлүк болбогон тез жүрүүчү реакцияларды изилдөөдө колдонулат.

Биз стадияларынын катары бирге барабар болгон татаал реакцияларды карадык. Бул жөнөкөй схемалар интегралдоого мүмкүн болгон дифференциалдык теңдемелердин системасына алып келди. Кээ бир башка татаал учурларда, эсептик методдорду ;

колдонуу менен божомолдуу гана чыгарылыштар алынат.

10.8. Реакциянын ылдамдыгынын турактуулугунун температурадан болгон көз карандылыгы

Температура реакциянын ылдамдыгынын турактуулугуна чоң таасирин тийгизет, температура өскөн сайын анын мааниси өсөт. Реакциянын катары анчейин чоң эмес температуралык интервалда көпчүлүк учурда өзгөрбөйт.

Көпчүлүк учурларда, температураны 10^0 ка чоңойткондо ылдамдыктын турактуулугу 2-4 эсе өсөт (Вант-Гоффтун эрежеси):

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2 \div 4 \quad (10.8.1)$$

γ -температуралык коэффициент деп аталат. Реакциянын турактуулугунун температурадан болгон көз карандылыгы Вант-Гофф-Аррениустун теңдемеси менен сүрөттөлөт:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (10.8.2)$$

Мында E_a -реакциянын Аррениустук (тажрыйбалык) активдештирүү энергиясы.

Эгер $E_a = \text{const}$ болсо, (10.8.2) теңдемени интегралдаса төмөнкү алынат:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10.8.3)$$

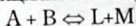
Мында А-экспоненциал алдындагы көбөйтүндү.

E_a менен А-химиялык реакциянын негизги мүнөздүк чоңдуктары болуп эсептелинет.

Реакциянын изохорасынын теңдемесин (10.8.3) колдонуу менен Вант-Гофф эмне себептен байкалуучу көз карандылыктардын түрү (10.8.1) жана (10.8.2) теңдемелерде көрсөтүлгөндөй болорун түшүндүргөн:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (10.8.4)$$

мында $\Delta U^0 - V = const$ болгон шарттагы реакциянын жылууулук эффектиси: $K = \frac{k_1}{k_2}$ төмөнкү гомогендик кайталанма реакциянын тең салмактуулук константасы:



Реакциянын жылууулук эффектисин $\Delta U^0 = E_1 - E_2$ деп алсак, анда (10.8.3)-төмөнкү түргө келет:

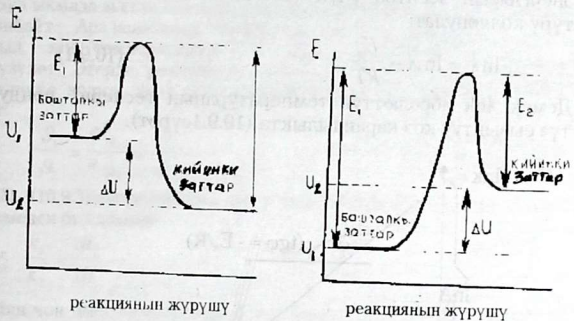
$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{(E_1 - E_2)}{RT^2}$$

Бул туюнтманы эки теңдемеге ажыратып жазып алса болот:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + I \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + I$$

мында E_1 менен E_2 -энергиялык бирдикке ээ, ал эми I түз жана тескери реакциялар үчүн бирдей мааниге ээ жана тажрыйбалык эсептөөлөрдөн $I=0$ экендиги далилденген. Мындан (10.8.2) жана (10.8.3) теңдемелер келип чыгат. E_a -нын физикалык маанисин түшүндүрүү үчүн, Аррениус бардык эле бөлүкчөлөр реакциялангышпастан, алардын ичинен активдешкен абалдагы гана бөлүгү реакцияга кирет деп божомолдогон. Активдешкен молекулалар, нормалдуу туруктуу молекулаларга салыштырмалуу ашыкча энергияга ээ болуп, туруксуз жана энергиялык жактан дүүлүккөн абалда болот. Активдешкен абалдагы молекулалардын үлүшү абдан аз, ал эми нормалдуу молекулалардын саны негизинен жалпы молекулалардын санына барабар. Бөлүкчөлөрдүн активдештирүү процесси эндотермикалык болгондуктан, температуранын өсүшү менен бул процесстин, тең салмактуулук турактуулугу өсөт. Ошондуктан активдешкен

бөлүкчөлөрдүн концентрациясы температура менен өсө баштайт. Аны менен кошо реакциянын ылдамдыгы да өсөт. E_a -ны активдештирүү процессинин жылуулук эффектиси катарында аныктаса болот. Ал нормалдуу молекулаларга салыштырмалуу активдешкен молекулалардын ашыкча ички энергиялары (10.8.1-сүрөт).



10.8.1-сүрөт: а - экзотермикалык жана
б - эндотермикалык реакциялар

Активдешүүнүн энергиясы, реакциялануу мүмкүнчүлүгүнө ээ болуу үчүн нормалдуу молекулалар чогулткан энергия. Эндотермикалык реакциялар үчүн түз реакциянын активдештирүү энергиясы тескери реакциянын активдештирүү энергиясынан ΔU га көп (10.8.16-сүрөт). Ал эми тескерисинче экзотермикалык реакциялар үчүн аз (10.8.1а-сүрөт). Жогоруда айтылган корутундулардын бардыгы жөнөкөй реакцияларга тиешелүү. Татаал реакциялардын ылдамдыктарынын турактуулуктары жөнөкөй реакциялардын ылдамдыктарынын турактуулуктарынын кээ бир жыйындысы болсо, анда бул учурда да E_a -процессти жалпы жолунан мүнөздөгөн, энергиянын эффективдүү татаал мүнөздөмө болуп саналат. Бирок, бул учурда дагы E_a активдештирүү энергиясы деп каралат.

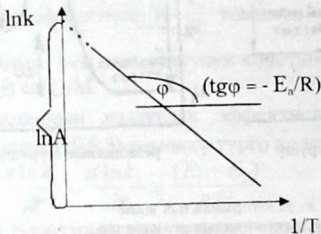
10.9. Активдештирүү энергиясы менен экспоненциал алдындагы көбөйтүүнү эсептөө

10.9.1. Ылдамдыктын турактуулугунун температурадан көз карандылыгы боюнча эсептөө:

Тажрыйбалык маалыматтардын негизинде активдештирүү энергиясын эсептөө үчүн (10.8.3) теңдеменин логарифмалык түрү колдонулат:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10.9.1)$$

Демек, $\ln k$ абсолюттук температуранын тескери чоңдугунан түз сызыктуу көз карандылыкта (10.9.1 сүрөт).



10.9.1-сүрөт. Реакциянын ылдамдыгынын температурадан болгон көз карандылыгы. Аррениустун диаграммасы

E_n нын мааниси жантаюу бурчунун тангенци боюнча аныкталынат:

$$E_a = -R \text{tg} \varphi.$$

Бул түз сызык $1/T=0$ чекитинде ордината огун $\ln k = \ln A$ болгон маанисинде кесип өтөт. E_n -энергия/моль бирдигине ээ жана Дж/моль же башка бирдиктер менен өлчөнөт. Экспоненциал алдындагы көбөйтүндүнүн бирдиги ылдамдыктын турактуулугунун бирдигине дал келет. Эгерде эки температурадагы ылдамдыктардын турактуулуктары белгилүү болсо, анда (10.9.1) -теңдеме боюнча E_n аныкталынат:

$$E_a = R \cdot \left[\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \quad (10.9.2)$$

k_1 менен k_2 T_1 жана T_2 дегі ылдамдыктардын турактуулуктары.

E менен A нын температурадан болгон көз карандылыгын теория менен тажрыйба көрсөтүп турат. Эгер реакция кичине температуралык интервалда изилденсе бул көз карандылыкты эске албай койсо болот.

10.9.2. Кинетикалык ийри сызыктарды трансформациялоо методу

Бул ыкмада ылдамдыктын турактуулугунун маанисин билүү талап кылынбайт. Араташманын баштапкы концентрациялары бирдей алынып, эки температурада (T_1 жана T_2) химиялык реакция жүргүзүлөт. Эгерде реакция t_1 жана t_2 убакыттарында бирдей тереңдикке жүрсө, анда ылдамдыктардын катыштары төмөндөгүдөй болот:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{e^{k_1 t_1}}{e^{k_2 t_2}} = \frac{dt_2}{dt_1} \quad (10.9.3)$$

(10.9.2)- (10.9.3)-теңдемелерге жооп берген реакциялар үчүн (10.9.3) - теңдемеден бул алынат:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{dt_2}{dt_1}$$

Анчейин чоң эмес температуралык интервал үчүн $A, E_a = const$ деп, төмөнкү алынат:

$$\exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] = \frac{dt_2}{dt_1}$$

Өзгөрүлмөлүү чоңдуктарды бөлүп, интегралдаса төмөндөгүдөй түргө келет:

$$\exp \left[-\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right] = \frac{t_2}{t_1}$$

Демек, эки температурада, бирдей тереңдикте жүргөн реакциялар үчүн: t_1/t_2 туруктуу. Демек, убакыттын масштабын өзгөртүү менен кинетикалык ийри сызыктарды бирин экинчисине оңой трансформациялоого болот; t_1/t_2 трансформациялоонун коэффициенти деп аталат. Эгер трансформациялоонун коэффициентине t_1/t_2 белгилүү болсо, анда E_a нын мааниси төмөндөгүдөй формула менен эсептелинет:

$$E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right) \quad (10.9.4)$$

11. МОЛЕКУЛАЛЫК КИНЕТИКА

Химиялык реакция жүрүшү үчүн эң биринчи молекулалар бири-бирине жакындап алардын кагылышуусу зарыл. Анын бирден бир жыйынтыгы болуп «эски» байланыштар үзүлүп «жаңы» байланыштын пайда болушунда. Реакциялануучу молекулалардын касиеттеринин негизинде реакциянын кинетикасын сүрөттөп көрсөтүүчү теориялар, тиги же бул жол менен реакциялануучу молекулалардын кагылышуу сандарын эсептөөнүн маселелери менен кагылышкан бөлүкчөлөрдүн комплексиндеги жеке химиялык айланыштардын да маселелерин чечет.

Бул главада молекулалык кинетиканын негизги теориялары болгон активдүү кагылышуулар жана өтмө абалдын теориялары каралат. Активдүү кагылышуулардын теориясында (АКТ) бөлүкчөлөрдүн кагылышуу сандарын эсептөөгө көп көңүл бурулса, ал эми өтмө абалдын теориясында кагылышкан бөлүкчөлөрдүн комплексиндеги жеке химиялык айланыш кеңири изилденет.

11.1. Активдүү кагылышуулар теориясы (АКТ)

Активдүү кагылышуулар теориясында (АКТ) газдардын кинетикалык теориясында алынган маалыматтардын негизинде газ фазасында ишке ашуучу бимолекулярдык реакциялар каралган. Бул теорияда газдар сфералык бөлүкчөлөр катарында каралган. Химиялык реакциянын мүнөзү эки бөлүкчөнүн кагылышуусунан коз каранды. Кагылышуулардан кийин эки натыйжа болот, же бөлүкчөлөрдүн химиялык түзүлүшү өзгөрбөйт же өзгөрүп жаңы бөлүкчөлөр пайда болот. Кагылышуу учурунда ($10^{-12} \div 10^{-13}$ с) алга умтулуунун кинетикалык энергиясы кыймылдардын ички энергиялык түрлөрүнө өтөт (термелүү, айлануу ж.б.). Эгер мында топтолгон энергия реакциянын энергиялык тоскоолунан отууга жумшалса анда мындай серпилгичсиз кагылышуунун жыйынтыгы химиялык айланыш жүрөт. А жана В бөлүкчөлөрүнүн бирдик көлөмдөгү кагылышуу сандарын Z_{AB} менен белгилейти. Газдык фазада 1 см^3 көлөмдө 1 с. , 1 атм. басымда $10^{28} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ кагылышуу болоору белгилүү (кагылышуулардын жыштыгы). Эгер кагылышуу гана химиялык реакциянын жеке фактору болсо, анда бардык газдардагы реакциялар 10^9 секундасында бүтмөк, бирок бул андай эмес, реакциянын болушу кагылышкан бөлүкчөлөрдүн энергиясынан коз каран-

ды. Молекулалардын энергиялары (E) реакциянын активдештирүү энергияларынан (E_a) кичине $E < E_a$ болсо, анда мындай бөлүкчөлөр кагылышканда химиялык реакция жүрбөйт. Эгер $E \geq E_a$ болсо, химиялык айланыштын болушу же болбошу мүмкүн. Бул теория боюнча химиялык реакциянын ылдамдыгы энергиялары $E \geq E_a$ болгон бөлүкчөлөрдүн кагылышуу үлүштөрүнөн гана көз каранды. Мындай кагылышуулар активдүү кагылышуулар (Z_a) деп аталат:

$$Z_a = Z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

Кагылышуулардын жалпы саны, газдардын молекулалык-кинетикалык теориясынын негизинде аныкталат:

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{n_A}{V} \right) \cdot \left(\frac{n_B}{V} \right)$$

мында, $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$ - радиустары r_A жана r_B болгон сфералык катуу түрдөгү бөлүкчөлөр үчүн-кагылышуунун бети деп аталат;

k -Больцмандын турактуулугу; T -температура; $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$ ка-

гылышуучу бөлүкчөлөрдүн келтирилген массасы; n_A менен n_B/V көлөмдөгү A жана B түрдөгү бөлүкчөлөрдүн саны.

Молдук концентрацияга өтсөк $n_A/V = N \cdot [A]$ жана $n_B/V = N \cdot [B]$ мында, N -Авогадро саны, $[A]$ менен $[B]$ бирдик көлөмдөгү A жана B заттарынын молдук сандары болсо, анда төмөнкү туюнтмага келебиз:

$$g = \frac{d[A]}{dt} = \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \cdot [A][B] \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Массалардын таасир этүү закону боюнча 2-катардагы реакциянын $[A+B \rightarrow P]$ кийинки зат (продукта) ылдамдыгы төмөндөгүдөй аныкталгандыктан $g = k[A][B]$, кагылышуулардын теориясынан k үчүн төмөнкү алынат:

$$k = \sigma \cdot N \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (11.1.1)$$

Бул теңдеме сапаттык жактан Аррениустун теңдемесине дал келет. Активдүү кагылышуулардын теориясы реакциянын механизминин негизги өзгөчөлүктөрүн, тактап айтканда, реакциянын жүрүшү үчүн зарыл болгон молекулалардын кагылышуусу (экспоненциял алдындагы көбөйтүндү) менен кагылышуу энергиялары жетиштүү болгон активдүү кагылышуулардын үлүшүн (экспоненциалдык көбөйтүндү) чагылдырып турат.

Көпчүлүк учурларда теория (11.1.1) менен тажрыйбалык маалыматтар бири-бирине дал келбейт, экспоненциал алдындагы көбөйтүндүнүн мааниси эсептеп алынган маанисинен кичине же чоң болушу мүмкүн. Реакциянын жүрүшү үчүн энергиялары жетиштүү болгон молекулалардын кагылышуусу жетишсиз, андан сырткары химиялык реакциянын ылдамдыгы бөлүкчөлөрдүн өз ара багыттальшынан (ориентация) да көз каранды. Тактап айтканда бөлүкчөлөрдүн геометриялык түзүлүшү реакциянын ылдамдыгына чоң таасирин тийгизет. Ал активдүү кагылышуулардын үлүшүн көрсөткөн-стерикалык факторду (P) киргизүү менен жетишилет. Анда (11.1.1) теңдемеден активдүү кагылышуулардын теориясынын негизги теңдемеси алынат:

$$k = P \cdot \sigma \cdot N \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (11.1.2)$$

же

$$k = Z_0 \cdot P \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (11.1.3)$$

мында $Z_0 = \sigma \cdot \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$ бирдик убакыт ичинде газдын бирдик

көлөмдөгү жуп кагылышуулардын ыктымалдуулугун көрсөткөн же жөн эле кагылышуулардын фактору деп аталат. Демек, k-үч фактордон көз каранды, экинчиси Z_0 - бөлүкчөлөрдүн бири-бирине салыштырмалуу канчалык тез кыймылын көрсөтүүчү-транспорттук фактор. Ал $[A],[B]=1$ болгондо жуп кагылышуу-

лардын, б.а. жуп кагылышуулардын салыштырма санын билдирет. Үчүнчүсү реакция жүрүү үчүн жетиштүү энергияга ээ болгон бөлүкчөлөрдүн кагылышууларынын үлүшүн көрсөткөн экспоненциалдык көбөйтүндү. Биринчиси, стерикалык фактор P бөлүкчөлөрдүн кагылышуу учурунда канчалык деңгээлде бөлүкчөлөрдүн геометриялык конфигурациялары бири-бирине ыңгайлуу урунушуу мүмкүнчүлүгүн мүнөздөйт.

Теориянын жетишкен жактарына төмөндөгүлөрдү кошсо болот. Вант-Гофф-Аррениустун теңдемесине (10.8.3) дал келген теңдеменин (11.1.2) алынышы.

Реакциянын негизги мүнөздөмөсү болгон экспоненциал алдындагы көбөйтүндү менен активдешүү энергиясын молекулярлык деңгээлде түшүндүрүү.

Кээ бир учурларда, тажрыйбалык маалыматтардан алынган активдештирүү энергиялары боюнча ылдамдыктардын турактуулуктарын эсептөө мүмкүнчүлүгү.

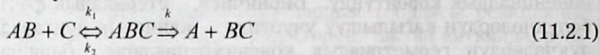
Кээ бир жөнөкөй бөлүкчөлөр үчүн $P \approx 1$; мындай реакциялар нормалдуу реакциялар деп аталат. Татаал түзүлүштөгү бөлүкчөлөр үчүн $P < 1$; $P < 1$ болгон учурда бул теориянын жардамы менен реакцияны түшүндүрүү кыйын. $P \ll 1$ болгон реакциялар жай жүрүүчү реакциялар д.а. $P > 1$ болгон реакциялар тез жүрүүчү реакциялар д.а. Бул учурда тажрыйба боюнча эсептелинген экспоненциал алдындагы көбөйтүндүнүн мааниси кагылышуу теориясы боюнча эсептелген маанисинен чоң. Көп молекулалуу бөлүкчөлөрдүн ички кыймылдарынын (термелүү, айлануу ж.б.) энергиялары реакциянын энергиялык тоскоолун (барьерин) жеңүү мүмкүнчүлүгүн күчөтүп, кагылышуулардын санын чоңойткондой болот.

11.2. Активдештирилген комплекстер теориясы (А. комп.т)

Активдүү кагылуушулардын теориясында молекулалардын жеке химиялык айланыштары изилденген эмес, жана аны сфералык формадан өтө айырмаланган бөлүкчөлөр үчүн колдонууга болбойт. Бул жана башка маселелер активдештирилген комплекстердин теориясында (А. комп.т.) каралат. Бул теория «өтмө абалдын» теориясы же реакциясы «абсолюттук ылдамдыктар» теориясы деп да аталат. Бул теориянын негизги маселелери төмөндөгүлөр:

Реакцияланышкан бөлүкчөлөрдүн комплексинде өз ара аракеттенишүүлөрдүн энергиясын изилдөө;

Химиялык реакциянын ылдамдыгын эсептөө. Эки атомдуу молекуладан (AB) жана атомдон (C) турган системадагы реакцияны карайлы:



Бул химиялык айланышта, реакцияланган бөлүкчөлөрдүн конфигурациясынын өзгөрүшүнө жараша, системанын потенциалдык энергиясы дагы өзгөрөт (11.1-б сүрөт). Реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн тартылуу учурунда AB жана C молекулаларынын ортосундагы аралык азайып (r_{BC}) энергия максимумга жетип, андан соң эски A-B байланышы үзүлүп, жаңы байланыштын пайда болушу менен энергия продуктага мүнөздүү болгон энергияга чейин азаят. (11.1-а сүрөт).

Реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн тартылуу (кошулуу) учурунда AB менен C молекулаларынын ортосундагы аралыктын r_{BC} азайышы менен (11.1-а сүрөт) системанын энергиясы ϵ_{\max} чейин чоңоет.

ϵ_{\max} 11.1-б сүрөттө* чекит менен белгиленген.

Реакциялануучу заттар менен продукталарды бөлүп турган реакциянын жогорку чекитинде, система (AB+C) өзгөчө конфигурациялык абалга келет. Бул өзгөчө абал реакциянын өтмө абалы деп аталат.

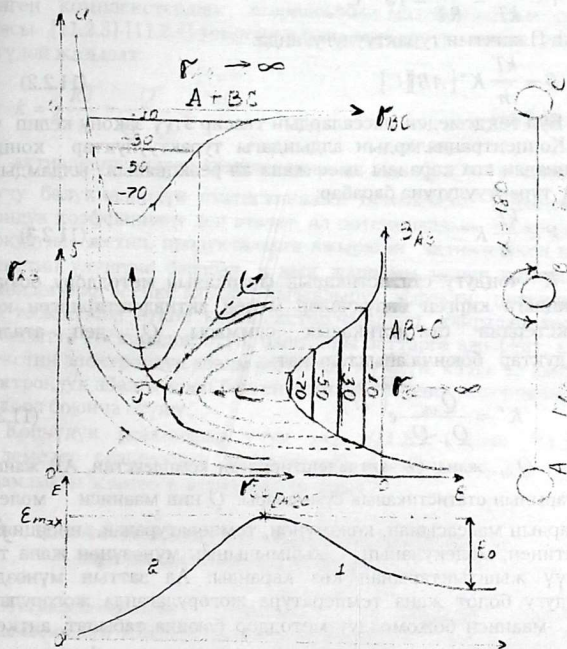
Реакцияланышкан заттар өтмө абалда активдештирилген комплекс [ABC] түрүндө болот. Эгер активдештирилген комплексте A-B байланышынын узундугу узарып, B-C кыскарса, энергия кийинки затка (продуктага) мүнөздүү болгон энергияга чейин азайып жаңы BC молекуласы пайда болот. Реакциянын жолу же координатасы стрелка менен көрсөтүлгөн (11.1-а сүрөт)

Демек, системанын энергиясы ϵ r_{AB} , r_{BC} жана үч ядро пайда кылган бурчтун маанисинен (α) көз каранды. (11.1-в сүрөт).

Эгер $\alpha = \text{const}$ болсо, $\epsilon = \epsilon(r_{AB}, r_{BC})$ болот. 11.1.а-, в-сүрөттөгү көз карандылыктар кванттык-химиялык эсептөөлөрдүн негизинде алынат.

Активдештирилген комплекс жөнөкөй молекулалар сыяктуу эле каралат, айырмасы комплекстеги ички кыймылдары реакциянын жолу менен дал келсе, бөлүкчөнүн белгилүү ылдамдык менен ажырашына алып келет. Активдештирилген комплекстердин теориясында активдештирилген комплекс

дайыма баштапкы заттар менен тең салмактуулук абалда болот деп каралат: $\frac{k_1}{k_2} = K^* = \frac{[ABC]}{[AB][C]}$



Реакциянын ылдамдыгы комплекстин ажыроо ылдамдыгына барабар: $\mathcal{G} = k[ABC] = kK^*[AB][C]$

Активдештирилген комплекстин «жашоо» убактысын τ десек, анда ылдамдык төмөндөгүдөй болот:

$$g = \frac{[ABC]}{\tau}$$

Статистикалык физиканын методу боюнча:

$$\tau = \frac{h}{kT} = \frac{Nh}{RT} = 10^{-13} \text{ C,}$$

h-Планктын турактуулугу, анда:

$$g = \frac{kT}{h} K^* [AB][C] \quad (11.2.2)$$

Бул теңдемеден массалардын таасир этүү закону келип чыгат. Концентрациялардын алдындагы турактуулуктар концентрациядан көз каранды эмес жана ал реакциянын ылдамдыгынын турактуулугуна барабар:

$$k = \frac{kT}{h} K^* \quad (11.2.3)$$

K^* - чоңдугу статистикалык физиканын методдору боюнча реакцияга кирген бөлүкчөлөр менен активдештирилген комплекстердин статистикалык суммасы Q_1 деп аталган чоңдуктар боюнча аныкталынат:

$$K^* = \frac{Q_{ABC}}{Q_A \cdot Q_C} e^{\left(\frac{\epsilon_0}{RT}\right)} \quad (11.2.4)$$

Q_{ABC} , Q_{AB} , жана Q_C - активдештирилген комплекстин, АВ жана С заттарынын статистикалык суммалары. Q_1 нин мааниси молекулалардын массасынан, көлөмүнөн, температурадан, инерция моментинен, молекуланын кыймылынын мүнөзүнөн жана термелүү жыштыктарынан көз каранды. Ал заттын мүнөздүк чоңдугу болот жана температура жогорулаганда жогорулайт. Q_{ABC} - мааниси божомолдуу методдор боюнча табылат, анткени активдештирилген комплекстин молекулалык конфигурациясы менен молекулалык турактуулуктары белгисиз. ϵ_0 - активдештирилген комплекс менен реагенттердин нөлдүк энергияларынын айырмасы менен аныкталынат:

$\varepsilon_0 = \varepsilon_{ABC} - \varepsilon_{AB} - \varepsilon_C$, б.а. $\varepsilon_0, T = 0$ болгон учурдагы активдештирүү энергиясына туура келет.

Кээ бир кыйынчылыктарга карабай активдештирилген комплекстин теориясы реакциянын ылдамдыгынын турактуулугунун теориялык жактан эсептеп алууга мүмкүнчүлүк бергендиктен, кээде бул теорияны реакциянын абсолюттук ылдамдыгынын теориясы деп да аташат. Көпчүлүк учурда активдештирилген комплекстердин теориясынын математикалык туюнтмасы [11.2.3]-[11.2.4]-теңдемелерди эске алуу менен төмөндөгүдөй жазылат:

$$k = \chi \frac{RT}{h} * \frac{Q^*}{Q_1 \cdot Q_2} e^{\left(-\frac{e_0}{RT}\right)} \quad (11.2.5)$$

Q^* - активдештирилген комплекстин, ал эми Q_1, Q_2 реакциялануучу бөлүкчөлөрдүн статистикалык суммалары. χ -трансмиссиондук коэффициент деп аталат, ал потенциалдык тоскоолдун «чокусуна» жетип, продукталарга ажыраган активдешкен комплекстин үлүшүнө барабар. χ нын жардамы менен негизинен төмөндөгүлөр эсепке алынат: чагылдыруу эффекти: потенциалдык тоскоолдон өткөн комплекстер чагылып, кайрадан тескери багытта тоскоолдон өтүп, баштапкы заттарга ажырайт; комплекстин электрондук абалы өзгөрүшү мүмкүн; кээде ар кандай электрондук абалга жооп берген комплекстердин потенциалдык тоскоол боюнча өтүшү.

Көпчүлүк реакциялар үчүн $\chi \approx 1$. (11.2.3)- жана (11.2.5) теңдемелер реакциянын кинетикасын изилдебестен эле туруп ылдамдыкты эсептөөгө мүмкүнчүлүк берет.

11.3. Активдештирилген комплекс теориясынын термодинамикалык аспектери

Активдештирилген комплекс теориясынын негизги теңдемесиндеги трансмиссиялык коэффициенти бирге барабар деп кабыл алуу менен реакциянын турактуулугун (11.2.5)-теңдеменин негизинде төмөндөгүдөй түргө келет:

$$k = \chi \frac{RT}{h} \cdot \frac{Q^*}{Q_1 \cdot Q_2} e^{\left(-\frac{e_0}{RT}\right)} \quad (11.2.6)$$

Тең салмактуулуктун турактуулугун (K^*) белгилүү термодинамиканын теңдемесинин жардамы менен да туюнтууга болот. [(6.4.9)-теңдеме]:

$$\Delta G^0 = RT \ln K_0^* \quad (11.2.7)$$

ΔG^0 -активдештирүүнүн стандарттык эркин энергиясы же активдештирүүнүн Гиббстик энергиясы. Мындан:

$$K_0^* = e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)} \quad (11.2.7a)$$

Анда (11.2.3)-теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)} \quad (11.2.8)$$

Эми Гиббс-Гельмгольцтун теңдемесин ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) колдонуу менен (11.2.8.) ге башка түр берүүгө болот:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S_0^*}{R}\right)} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_0^*}{RT}\right)} \quad (11.2.9)$$

мында ΔS_0^* , ΔH_0^* -активдештирилген комплекстин пайда болушунун стандарттык энтропиясы менен энтальпиясы.

(11.2.8) менен (11.2.9) теңдемелери реакциянын ылдамдыгы Аррениустун көз караштары боюнча процесстин энергиясы (же жылуулук пайда кылуусу) менен гана эмес, тактап айтканда активдештирүүнүн эркин энергиясы менен аныкталарын көрсөтүп турат. Эми

(11.2.9) теңдемесин Аррениустун теңдемеси ($k = k_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}$) жана активдүү кагылышуулар теориясынын негизги теңдемеси

($k = Z_0 P \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$) менен салыштырып, ΔH^* ты активдештирүү

энергиясынын тажрыйбалык маанисине барабарлап ($\Delta H^* = E_0$) алып көрсөк, k жана pZ_0 чоңдуктары үчүн активдештирүү энтропиясы негизги мааниге ээ экенин көрөбүз. Чындыгында P негизинен ΔS^* аркылуу мүнөздөлөт. Ошондуктан, реакциялануучу молекулалар канчалык татаал болсо, ΔS^* ошончолук терс сан, ага жараша P да ошончолук аз сан.

Жалпылап айтканда, реакциянын потенциалдык тоскоолдон кандайдыр бир тиешелүү абалга өтүүсү, активдештирүү энергиясынын чоңдугуна (тоскоолдун бийиктигине) байланыштуу эмес; реакция энтропиянын өзгөрүшүн канчалык жогорулатуу менен жүрсө, ал ошончолук тез ишке ашат. Тескерисинче, активдештирүү энергиясы аз болгондугуна карабастан энтропиясын азайтуу менен жүргөн кубулуштар жай жүрөт. Сырттан таасир кылган кандайдыр бир фактор активдештирүүнүн эркин энергиясын азайтса, ал химиялык процесстин ылдамдыгын да көбөйтөт. Булардан көрүп тургандай, «стерикалык көбөйтүндү» деген ат, бул чоңдуктун физикалык маанисине туура келбейт. Ошондуктан аны «энтропиялык көбөйтүндү» деп айтса туура болоор эле. Кээде аны «ыктымалдуулук» же «стерикалык фактор» деп аташат.

12. КАТАЛИЗ

Химиялык реакциянын ылдамдыгын ылдамдатып, реакциянын акырында өзгөрүүсүз калган заттар катализаторлор деп аталат.

Катализатор катышкан кубулуш катализ деп аталып, реакциянын механизмдери менен кинетикасын окутуучу физикалык химиянын бир тармагы болуп саналат.

Реакциялардын ылдамдыгын ылдамдатуу үчүн катализаторлор абдан аз өлчөмдө кошулгандыктан, анын өлчөмү баштапкы же пайда болгон заттардын концентрацияларын билинерлик өлчөмдө өзгөрбөгөндүктөн, катализатордун концентрациясы формалдуу түрдө стехиометриялык теңдемеде эске алынбайт. Катализаторлор химиялык тең салмактуулуктун тез орношуна шарт түзүп, анын абалына таасирин тийгизбейт.

Катализ химияда жана химиялык өндүрүштө өтө кеңири пайдаланылат. Мисалы, платина же ванадий (V) оксидин катализатор катары катыштыруу менен гана күкүрт (IV) оксидинен SO_2 күкүрт (V) оксидин SO_3 ала алабыз.

Турмушта көпчүлүк химиялык процесстерди акырындатууга туура келет. Бул учурларда реакциянын ылдамдыгын басаңдатуучу заттарды ингибиторлорду пайдаланабыз. Ингибиторлор металлдарды коррозиядан сактоодо кеңири колдонулат.

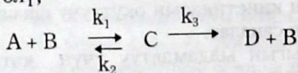
Катализ негизинен экиге бөлүнөт: реакцияга кирген заттар менен катализ бир фазада болсо гомогендик, ал эми ар башка фазаларга тиешелүү болсо гетерогендик катализ болот.

12.1. Гомогендик катализаторлор

Катализаторлорго тиешелүү болгон белгилери боюнча гомогендик катализ төмөндөгүдөй бөлүнөт:

- Кислоталык-негиздик (кислоталар менен негиздер);
- Кычкылдануу-калыбына келтирүүчү (өзгөрүлмөлүү ~~ва~~-ленттүүлүктөгү металлдардын кошулмалары);
- Координациялык (комплексүү кошулмалар);
- Гомогендүү газдык (NO_2 , Br_2);
- Ферменттик.

Катализдик реакцияларга ар кандай химиялык реакциялар тиешелүү болгондуктан, катализдин бир типтүү механизми жок. Катализдин таасири негизинен реакцияга кирген молекула менен реакция аралык катализдик комплекстин пайда болушу менен түшүндүрүлөт. Мисалы, катализатор В нын катышуусу менен А нын D затына ажыроо реакциясын төмөндөгүдөй көрсөтөлү;



мында $\mathcal{G} = \frac{dD}{dt} = k_2 C$ - реакциянын ылдамдыгы, C-реакция аралык комплекстин концентрациясы.

Эгерде реакция учурунда C заты менен А жана В заттары тең салмактуулукта болсо б.а. $k_2 \gg k_3$, анда $C = KAB$ болот, мында K-тең салмактуулуктун турактуулугу; мындай шартта катализдик комплекс; (C заты) Аррениустун аралык комплекси деп аталат. Материалдык баланстын шартын эске алсак $V = V_0 - C$, C затынын концентрациясы төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\frac{C}{KA} + C = V_0 \Rightarrow C = \frac{KAB_0}{1 + KA}; \quad \mathcal{G} = \frac{k_2 KAB_0}{1 + KA} \quad (12.1.1)$$

б.а. реакциянын ылдамдыгы катализатордун баштапкы концентрациясына пропорциялаш, ал эми субстрат (катализатор же фермент таасир эткен зат) А боюнча аныкталынган реакция-

нын катары өзгөрүлмөлүү жана бүтүн сан эмес.

Тең салмактуулуктун турактуулугу K менен ылдамдыктын турактуулугу k_3 (12.1.1) теңдемени түз сызыктуу теңдемеге келтирип график жолу менен табылат:

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{k_3 K B_0} \cdot \frac{1}{A} + \frac{1}{k_3 B_0}$$

Бул теңдеме $\frac{1}{g} - \frac{1}{A}$ координатасында түз сызыкты бергендиктен, тажрыйбалык маалыматтардан k_3 менен K табылат: k_3 түз сызык менен ордината огунун кесилиши боюнча, ал эми K түз сызыктын жантайуу бурчунун тангенци боюнча. Эгерде C реакцияга жөндөмдүү зат болсо анын пайда болуу жана ажыроо ылдамдыктары бири-бирине барабар болсо, реакция учурунда анын өзгөрүшү нөлгө жакын болот, $\frac{dC}{dT} = k_1 AB - k_2 C - k_3 C \approx 0$;

мындан бул алынат: $C = \frac{k_1 AB}{(k_2 + k_3)}$, ал эми материалдык балансты

$B = B_0 - C$ эске алсак төмөндөгүдөй теңдеме алынат:

$$C = \frac{k_1 AB_0}{(k_1 A + k_2 + k_3)}$$

анда реакциянын ылдамдыгы үчүн төмөнкү теңдеме алынат:

$$g = \frac{k_1 k_3 AB_0}{(k_1 A + k_2 + k_3)}$$

Б.а.бул учурда реакциянын ылдамдыгы катализатордун баштапкы концентрациясына B_0 пропорциялаш.

Эгер $k_3 \gg k_1 A + k_2$ болсо, анда $C = \frac{k_1 AB_0}{k_3}$ болот. Мындай

шартта катализдик комплекс Вант-Гоффтун аралык комплекси деп аталып, реакциянын ылдамдыгы үчүн төмөнкү жөнөкөй теңдеме алынат:

$$g = k_1 AB_0$$

Мындай шарттарда реакциянын катары A заты боюнча бирге барабар.

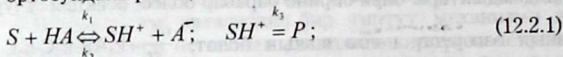
12.2. Кислоталык-негиздик катализ

Катализаторлордун касиеттерине жараша кислоталык-негиздик катализ төмөндөгүдөй болуп бөлүнөт:

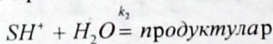
-Өзгөчө кислоталык-негиздик катализ [гидроксоний; (оксоний) жана гидроксил иондору менен болгон катализ];

-Жалпы кислоталык негиздик катализ (Бренстеддин кислоталары жана негиздери менен болгон катализ); Протондордун донору болгон H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3O^+ , NH_4^+ , H_2O ж.б. заттар Бренстеддин кислоталары, ал эми протондун акцептору болгон $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- , H_2O , NH_3 , OH^- ж.б. заттар Бренстеддин негиздери деп аталат.

Буфердик эритмеде кислота (HA) менен субстраттын (S же SH) ортосундагы реакцияны карайлы:

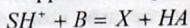


A^- кислотага жалгашкан негиз. Биринчи стадияда пайда болгон жана реакцияга жөндөмдүү катион SH^+ , башка заттардын таасири аркылуу реакциянын продуктусуна айланат. Мисалы, экинчи стадия суунун катышуусу менен жүрсө катализдин механизмин протолиттик деп аташат.



ал эми экинчи заттын таасирин суудан башка каалаган зат аткарс *прототроптук механизм* деп айтылат. Экинчи стадия тез жүрөт деп эсептелинет. Бул механизмде кинетикада маанилүү болгон протондук-өтүүлөр биринчи стадияга туура келгендиктен, мындай катализди протондук бир стадиялуу өтүүлөр деп аталат.

Эгерде, биринчи стадиядан кийин кинетикалык жактан маанилүү болгон протондор экинчи жолу ташылса:



анда мындай түрдөгү катализди эки стадиялуу протондук өтүүлөр катализи деп аталат.

(12.2.1)- теңдеме менен берилген реакциянын кинетикалык закон ченемдүүлүктөрүн карап көрөлү. Буфердик эритмеде

$$k_1, k_2 = \text{const}$$

$$k_1 = k_{HA} HA; \quad k_2 = k_{A^-} A^-$$

$$(12.2.2)$$

k_{HA} менен k_A , кислота жана негиз менен протондук өтүүлөрдүн ылдамдыктарынын турактуулуктары.

Биринчи стадия бат жүргөндүктөн, реакциянын ылдамдыгы төмөндөгүдөй болот:

$$g = \frac{dP}{dt} = k_3 SH^+ \quad (12.2.3)$$

Эгер S начар негиз же катализдин (HA) концентрациясы аз болуп, катализдик комплекстин концентрациясы аз болсо, анда анын өзгөрүү ылдамдыгы нөлгө жакын болот (квазистационардык концентрациялар методу боюнча):

$$\frac{dSH^+}{dt} = k_1 S - k_2 SH^+ - k_3 SH^+ = 0$$

мындан

$$SH^+ = \frac{k_1}{k_2 + k_3} S \quad (12.2.4)$$

$SH^+ = S + H^+$ реакциясы үчүн (протонду субстраттын) диссоциация турактуулугу төмөкүгө барабар:

$$K_{SH} = \frac{S_T H^+}{SH^+} \quad (12.2.5)$$

мында S_T жана SH_T^+ тең салмактуулуктагы концентрациялар. (12.2.2)-(12.2.5)- теңдемелерден (12.2.1)-реакцияны эске алуу менен төмөнкүчү алабыз:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{HA} HA}{k_A A} = \frac{SH_T^+}{S_T} = \frac{H^+}{K_{SH}} \quad (12.2.6)$$

(12.1.4)-теңдемени эске алсак реакциянын ылдамдыгы төмөндөгүдөй жазылат:

$$g = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3)} S = k_H S \quad \text{мында} \quad k_H = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3)}$$

Мындан (12.1.6) теңдемени эске алуу менен төмөнкү алынат:

$$k_H = \frac{k_3 k_{HA} HA}{\frac{k_{SH} k_1}{H^+} + k_3} = \frac{k_3 H^+ k_{HA} HA}{k_{SH} k_{HA} HA + k_3 H^+}$$

Эгер $k_3 \gg k_2$ болсо, анда:

$$k_H = k_{HA} HA$$

б.а. реакциянын ылдамдыгы катализатордун концентрациясына пропорциялаш жана бул учурда жалпы кислоталык катализ менен иштеген болобуз. Эгерде күчтүү кислотанын катализи изилденсе, анда реакциянын ылдамдыгы оксоний ионунун концентрациясына пропорциялаш, б.а. кислоталык өзгөчө катализ болот.

$$k_H = k_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] \quad (12.2.7)$$

Ошентип, протондун катализден субстратка өтүү процесси реакциянын аныктоочу стадиясы болсо, катализ жалпы кислоталык, ал эми күчтүү кислота менен катализденсе өзгөчө болот;

$k_3 \ll k_2$ болсо, анда $(H^+ = H_3O^+)$ ↗

$$k_H = \left(\frac{k_3}{K_{SH}} \right) H_3O^+ \quad (12.2.8)$$

Катиондун продукткага айланышы аныктоочу стадия болсо, кислоталык катализ өзгөчө болот.

(12.2.7) жана (12.2.8) теңдемелерди логарифмаласак төмөнкү алынат:

$$\lg k_H = \text{const} - pH \quad (12.2.9)$$

Демек, өзгөчө катализде $\lg k_H$ тын pH тан болгон көз карандылыгын түз сызыкты берип анын жантайусу-1 болот. Ушундай эле кинетикалык закон ченемдүүлүктөр негиздик катализге да тиешелүү.

12.3. Ферменттик катализ

Ар кандай организмдин жашоо тиричилиги үчүн зарыл болгон биологиялык реакциялар ферменттердин катышуусу менен жүрөт. Ферменттер (лат. fermentum - ачыткыч деген мааниде) түзүлүшү боюнча белоктук жаратылышка ээ жана бардык жандык клеткалардын составында болгон биологиялык катализаторлор болуп саналат. Ал пептиддик байланыш менен байланышкан аминокислоталарынан турат. Ферменттин молекуласында COOH, NH, OH, SH ж.б., жана ошондой эле гидрофобдуу группалар болот. Ферменттер өзгөчө мүнөздүү касиеттерге ээ. Биринчиден ар кандай жасалма катализ менен жетишүүгө мүмкүнчүлүк болбогон ылдамдыкты бир нече эселенткен ылдамдыкка алып келүүгө шарт түзөт. Мисалы, Fe^{3+} иону менен катализденген суутектин пероксидинин ажыроо турактуулугу 56

3
 кмольм·с болсо, ал эми катализа менен катализденгенде реакциянын турактуулугу $3,7 \cdot 10^7$ кмольм³·с болот. Б.а, ферменттин катышуусу менен реакция болжол менен миллион эсе тез жүрөт. Кислотанын таасири менен болгон мочевианын гидролизинин ылдамдыгынын турактуулугу $7,4 \cdot 10^7$ болсо, ал эми ферментти колдонгондо турактуулук $5 \cdot 10^6$ га жетет, б.а. реакциянын ылдамдыгынын турактуулугу 13 тартипке өсөт. Экинчиден, фермент өзгөчө тандалма таасир этет. Жаратылыш дүйнөсүндөгү ар бир реакциянын өзүнүн тандалма ферменти болот. Мисалы, шилекейдеги амилоза крахмалды оңой жана тез бөлсө, ошол эле учурда сахарозанын бөлүнүшүн катализдей албайт.

Азыркы мезгилде 2000 ден ашык ферменттер белгилүү. Алар катализдик реакциялардын түрүнө жараша класстарга бөлүнөт:

-Оксидоредуктаза (кычкылдануу-калыбына келүү реакцияларын катализдейт);

-Трансфераза, химиялык группаларды бир кошулмадан экинчи кошулмага транспорттойт;

-Лиаза, ар кандай байланыштарды үзөт;

-Изомераза, изомерлешүү реакцияларын болтурат;

-Лигаза, синтездик реакцияларды катализдейт;

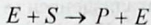
-Гидролаза, гидролиз реакцияларын катализдейт;

-Металлофермент, Металлоферменттерде металлдын иондору хелаттык комплекстерди пайда кылып, ферменттин активдүү түзүлүшүн жаратат.

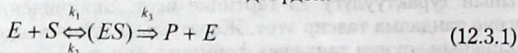
Оор металлдардын иондору (Ag^+ ; Hg^+ , Pb^{2+} Cd^{2+}) ферменттердин активдүү группаларын тосушу мүмкүн.

Организмдин жашоо тиричилигин жогорулатуу жана заттардын алмашуусун жакшыртуу үчүн дарылык касиетке ээ болгон ферменттик дарылар синтезделди. Мисалы, гастриттин кээ бир формаларында пепсин же панкреатин колдонулат. Плазмин-тромбдорду сордуруу үчүн колдонулат. Күйүк жарасын, ириңдерди жок кылуучу ферменттер белгилүү. Ферменттердин негизинен дары жасалып азыркы мезгилде медицинада кеңири колдонулууда. Демек, ферменттердин таасири менен керектүү процесстер ылдамдатылып, керексиз заттар жок кылынат.

Эми фермент E менен субстрат S тин ортосундагы реакциянын кинетикасын карап көрөлү: Реакция жалпы жолунан төмөндөгүдөй жазылат:



Процесс учурунда S ти продуктыга (P) айландырып, фермент өзү өзгөрүүсүз калат. Реакциянын ылдамдыгы ферменттин концентрациясынан көз каранды болгондуктан реакциянын механизми фермент катышкан стадияны өзүнө камтыш керек. Эң жөнөкөй механизм төмөндөгүдөй:



Бул схемада фермент субстраттык комплекс (ES) турактуулугу k_3 болгон биринчи катарындагы реакция боюнча продукталарга айланат же биринчи катардагы турактуулугу k_2 болгон реакция боюнча баштапкы заттарга айланат. Анда продуктунун пайда болуу ылдамдыгы төмөндөгүдөй болот:

$$\frac{dp}{dt} = k_3[ES] \quad (12.3.2)$$

Бул теңдемени чыгаруу үчүн байланышкан субстраттын концентрациясын билүү зарыл, ошондуктан төмөнкү ылдамдыктын теңдемесин жазабыз:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES]$$

Тең салмактуулукка жакын шарттардан төмөнкү жазып алынат:

$$k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \quad (12.3.3)$$

андан

$$[ES] \approx \frac{k_1[E][S]}{k_2 + k_3}$$

$[E]$ жана $[S]$ фермент менен субстраттын эркин абалындагы концентрациялары. Ферменттин жалпы концентрациясын E_0 менен белгилесек.

$$E_0 = E + ES$$

деп жазууга болот, жана реакция учурунда бул чоңдук туруктуу. Фермент аз санда алынгандыктан субстраттын жалпы концентрациясы болжол менен өзүнүн эркин концентрациясына барабар. Ошондуктан:

$$[ES] = \frac{k_1([E_0] - [ES])[S]}{(k_2 + k_3)}$$

же

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} = \frac{[E_0]}{1 + \frac{k_2 + k_3}{k_1[S]}} \quad (12.3.4)$$

Мындан продуктанын пайда болуу ылдамдыгы субстрат менен ферменттин концентрацияларына пропорциялаш экендиги келип чыгат:

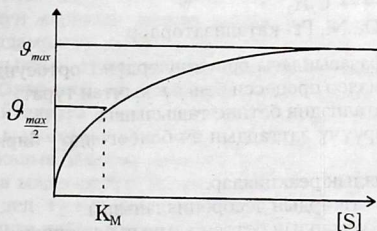
$$\frac{dP}{dt} \approx \frac{k_1 k_3 [E_0][S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} = \frac{k_3 [E_0][S]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [S]} = \frac{k_3 [E_0][S]}{K_M + [S]} \quad (12.3.5)$$

$$K_M \text{-Михаэлистин турактуулугу: } K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

(12.3.5)-теңдеме боюнча ылдамдыктан субстраттын концентрациясынан болгон көз карандылыгы 12.1-сүрөттө көрсөтүлгөн. $[S] \ll K_M$ болгондо продуктанын пайда болуу ылдамдыгы S ке түз пропорциялаш. Ал эми $[S] \gg K_M$ болгондо ылдамдык өзүнүн максималдуу чектүү маанисине жетет.

$$\begin{aligned} g_{max} &= k_3 [E_0] \\ g &= \frac{g_{MAX} \cdot [S]}{[S] + K_M} \end{aligned} \quad (12.3.6)$$

Михаэлис-Ментендин теңдемеси.



12.1-сүрөт. Ферменттик катализдик реакциянын ылдамдыгынын субстраттын концентрациясынан болгон көз карандылыгы

$[S] \gg K_M$ болгон шарттарда кинетикалык өлчөөлөрдү жүргүзүүгө мүмкүнчүлүк болсо \mathcal{G}_{max} түздөн-түз табылышы мүмкүн. K_M турактуулугу реакциянын максималдуу ылдамдыгы эки эсе азайганда, субстраттын концентрациясы катарында аныкталат:

$$\mathcal{G}([S] + K_M) = \mathcal{G}_{max} [S] \Rightarrow \frac{\mathcal{G}_{max}}{\mathcal{G}} = \frac{[S] + K_M}{[S]} \Rightarrow 2[S] = [S] + K_M;$$

$$K_M = [S]$$

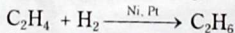
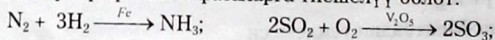
(12.3.4) теңдемеден Михаэлистин турактуулугу фермент субстраттык комплекстин концентрациясын аныктоого

мүмкүнчүлүк берет. $k_3 \ll k_2$ болгондо $K_M = \frac{k_2}{k_1} = k_s$, k_s - фермент

субстраттык комплекстин диссоциация турактуулугу субстраттык турактуулук деп аталып жүрөт. Михаэлистин турактуулугу субстраттын жаратылышынан, рН, температура ж.б. факторлордон көз каранды. Ошондуктан, аны белгилүү шарттарда фермент-субстраттык системаларды мүнөздөөчү чоңдук катарында колдонулат.

12.4. Гетерогендик катализ

Гетерогендик катализде реакцияга кирген заттар менен катализаторлор ар башка фазаларга тиешелүү болот:



Мында, Fe, V_2O_5 , Ni, Pt - катализаторлор.

Суюк же газ фазасындагы бөлүкчөлөрдүн ортосундагы реакцияларды катализдөө процесси беш баскычтан турат:

- Заттардын катализдин бетине ташылышы.
- Реакцияга кирүүчү заттардын эч болбогондо биринин адсорбцияланышы.
- Беттеги химиялык реакциялар.
- Пайда болгон заттардын десорбцияланышы.
- Пайда болгон заттардын беттен алынып кетилиши.

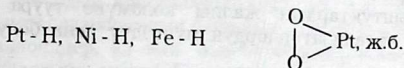
Гетерогендик катализ жөнүндөгү окуу химиянын негизги бөлүгүн түзөт. Анын өнүгүшү химиялык кинетикадан, ошондой эле илимдин башка тармактарынын калыптанышынан көз ка-

ранды, атап айтканда беттик кубулуштар менен диффузиянын теорияларынан, катуу телонун физикасынан, гидродинамикадан, адсорбциянын теорияларынан ж.б.

12.5. Катализатор жана анын касиеттери

Гетерогендик катализаторлор гомогендик катализаторлор сыяктуу эле төмөнкүдөй касиеттерге ээ:

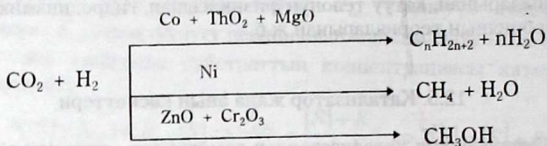
1. Катализатор реакцияга кирип, кайра калыбына келүүчү зат болуп саналат. Гетерогендик катализдин беттеринде реакция учурунда реакцияланышкан заттардын реакцияга жөндөмдүү аралык комплекстери пайда болот. Мисалы, металлдын беттеринде төмөндөгүдөй байланыштар пайда болот:



Катализатор реакциялануучу затты активдештирип, реакциянын өтүшүн жеңилдетет. Өтө жогорку эмес температура-ларда фазалардын чектеринде реакция чоң ылдамдыктар менен жүрөт.

2. Катализатор химиялык тең салмактуулуктун бат орношуна мүмкүнчүлүк берип, ага таасирин тийгизбейт, б.а. тең салмактуулукту жылдырбайт.

Тажрыйбада, катализаторлордун активдүүлүгү менен тандама (селективдүүлүгү) касиеттери чоң мааниге ээ. Катализаторлордун жардамы менен химиялык реакциянын ылдамдыгын, ылдамдатуу даражасын активдүүлүгү деп түшүнүшөт. Ылдамдыктын турактуулугу, реакцияга кирген заттардын айлануу даражасы, продуктанын чыгыш өлчөмү белгилүү өлчөмдөгү айланууга алып келген реакциянын убакыты же температурасы ылдамдануунун чени катарында кызмат кылат. Термодинамикалык жактан жүрүүгө мүмкүн болгон реакциянын бирин гана ылдамдатуу мүмкүнчүлүгүн тандама (селективный) таасир деп түшүнүшөт. Мисалы, пропилен V_2O_5 , MoO_2 менен акролеинге чейин кычкылданса, ал эми Co_3O_4 катализатор катары колдонгондо CO_2 жана H_2O го чейин кычкылданат. Же төмөндөгүдөй катализдик реакцияларды карап көрөлү:



Гетерогендик катализдик реакциялар, катуу заттардын беттеринде жүргөндүктөн, катализаторлордун эффективдүүлүгүн чоңойтуу үчүн катализаторлор майдаланат. Ошондуктан, гетерогендик катализаторлор порошок же абдан дисперцияланган порошок жана көпшөк данчалар катарында колдонулат.

Катализатордун активдүүлүгүнө таасирин тийгизген, бирдик массага туура келген салыштырма бет менен заттын ичиндеги майда бөштүктөрдүн жалпы көлөмүнө туура келген көпшөктүүлүгү катализаторлордун мүнөздүү чени болуп эсептелинет.

Көпчүлүк учурларда катализатордун жалпы бетинин чоң эмес бөлүгүн түзгөн активдүү борборлору гана катализдик процесске катышат. Аларга кристаллдардын жактарынын чокуларында же кырларында жайгашкан атомдор, өзгөчө валенттүүлүктөгү иондор; кристаллдардын идеалдык түзүлүшүн бурмалаган бөлүктөрү, жана адсорбциялык борборлор кирет. Катализге, катализдик касиетке ээ болгон кээ бир заттарды кошкондо, анын таасирдүүлүгү бир нече эсе жогорулагандыгы белгилүү. Мындай заттар активаторлор же промоторлор (жылдыруу, илгерлетүү деген мааниде) деп аталат. Мисалы, амиактын синтезделишинде колдонгон катализатор темирге промотор катарында бир аз өлчөмдө Al_2O_3 жана K_2O кошулат. Мында Al_2O_3 түзүлүш пайда кылуучу кошулма, ал эми K_2O - активдештирүүчү кошунду катарында кошулат.

КОЛЛОИДДИК ХИМИЯ

13. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАР

13.1. Коллоиддик системалардын жалпы мүнөздөмөсү. Коллоиддик абал

Коллоиддик химия илим катарында XIX кылымдын 60-жылдарында пайда болгон. Анын пайда болушуна англиялык окумуштуу Т.Гремдин кошкон салымы чоң. Ал жандык мембрана (тери, табарсык, чел кабык ж.б.) аркылуу ар кандай заттардын диффузиясынын ылдамдыктарын изилдөө учурунда, мембрана аркылуу өткөн заттардын кристаллдашкандыгын, ал эми өтпөгөн заттардын кристаллдашпаганын байкаган. Ал биринчи түрдөгү заттарды кристаллоиддер, ал эми экинчи түрдөгү клей сымал заттарды коллоиддер деп атаган. Кристаллоиддер (кант, аш тузу, ж.б.) сууда эригенде чыныгы эритмелерди пайда кылса, ал эми коллоиддер (клей, казеин, кремний кислотасы, күкүрт ж.б.) коллоиддик эритмелерди пайда кылат. Бирок, кээ бир заттар (эриткичтин жаратылышына, температурага, басымга, концентрацияга, заттын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмдөрүнө ж.б.) шартка жараша кристаллоиддик да, коллоиддик да касиеттерди көрсөтүшү мүмкүн. Мисалы, сууда аш тузу кристаллоиддик касиеттерди көрсөтсө, ал эми бензолдо коллоиддик эритмени пайда кылат. Ошондой эле самын сууда коллоиддик эритмени пайда кылса, ал эми спиртте кристаллоиддик касиеттерге ээ.

Демек заттардын коллоиддер жана кристаллоиддер деп бөлүнүшү салыштырмалуу. Коллоиддер жана кристаллоиддер заттардын абалдары болуп саналат. Коллоиддик эритмелер дисперстик системаларга таандык. Ар кандай өлчөмдөгү бир заттын майда бөлүкчөлөрүнүн экинчи бир затта тегиз таралуусунан пайда болгон системалар дисперстик системалар деп аталат. Дисперстик системалар гетерогендүү болгондуктан, ал эки же андан көп фазалардан: дисперстик фазадан жана дисперстик чөйрөдөн турат.

Мисалы, тумандын же булуттун дисперстик чөйрөсү атмосфера, ал эми дисперстик фазасы суунун майда там-

чылары болот. Ал эми чаңдын дисперстик фазасы катуу майда бөлүкчөлөр.

Коллоиддик абалдагы заттардын касиеттери дисперстүүлүгүнө (латынча *dispersus* - майдаланган, талкаланган же таралган деген мааниде) жана гетерогендүүлүгүнө жараша болот. Коллоиддик химияда дисперстүүлүк жөнөкөй молекулалардан чоңураак бөлүкчөлөрдөн баштап, көзгө көрүнүүчү бөлүкчөлөргө чейинки заттардын ченин билдирет, б.а. $10^{-4} - 10^{-9}$ М. өлчөмдөгү бөлүкчөлөр. Мындай өлчөмдөгү бөлүкчөлөр коллоиддик абалга таандык болот.

Дисперстүүлүк (D), бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнө (a) тескери чоңдук катарында аныкталат:

$$D = \frac{1}{a} \quad (13.1.1)$$

Коллоиддик абалдагы заттар өзгөчө касиеттерге ээ. Ар кандай телолорду майдалаганда, жалпы массасы жана көлөмү өзгөрүүсүз калуу менен бирге алардын жалпы беттик аянты өсөт, б.а. заттардын дисперстүүлүгүн чоңойткон сайын, алардын масса бирдигине туура келген салыштырма бети өсөт

$$S_0 = \frac{S}{V} \quad \text{же} \quad S_0 = \frac{S}{m} \quad (13.1.2)$$

S -бөлүкчөлөрдүн бетинин аянты; V -көлөмү; m -массасы. Мисалы куб жана шар түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн:

$$S_0^{\text{куб}} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} = 6D \quad (13.1.3)$$

$$S_0^{\text{шар}} = \frac{4\pi r^2}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{a/2} = 6D \quad (13.1.4)$$

мында, a куб түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн бир жагынын узундугу, ал эми r -шар түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн радиусу. (13.1.1) жана (13.1.2) теңдемелерден төмөнкү теңдеме алынат.

$$S_0 = kD \quad (13.1.5)$$

k - пропорционалдуулук коэффициенти. Көпчүлүк учурларда салыштырма беттер дисперстик фазанын (дисперстик чөйрөнүн) массасы m боюнча аныкталгандыктан, заттардын тыгыздыктары ρ алуу зарыл, анда (13.1.3) жана (13.1.4) теңдемелерден төмөндөгүлөр алынат:

1. куб түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн:

$$S_0 = \frac{6}{a\rho} \quad (13.1.6)$$

2. шар түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн:

$$S_0 = \frac{3}{r\rho} \quad (13.1.7)$$

ρ - бөлүкчөлөрдүн тыгыздыгы. Салыштырма беттен жалпы бет табылат:

$$S = S_0 V = S_0 \cdot \frac{m}{\rho} \quad (13.1.8)$$

Дисперстик фазалардын өлчөмдөрү 10^9 М.ден төмөндөгөндө гетерогендик абал жоклуп, гомогендик система пайда болот. Дисперстик системаларга жер кыртышы, топурак, абсорбенттер, катализаторлор, ныкталган порошоктор ж.б. мисал боло алат. Активдештирилген көмүрдүн салыштырма бети жүздөгөн, миндеген m^2 га жетет.

13.2. Дисперстик системалардын бөлүнүшү

Дисперстик системалар өлчөмдөрүнө, агрегаттык абалына, түзүлүшүнө, фазалардын ортосундагы өз ара аркеттенүүлөрүнө жараша бөлүнөт. Фазалык айырмачылыгы боюнча дисперстик системалар суспензoidдер жана молекулалык коллоиддер деп бөлүнөт.

13.2.1 Дисперстик системалардын дисперстүүлүгү боюнча бөлүнүшү

Дисперстик фазалардын өлчөмдөрүнө жараша дисперстик системалар негизинен төмөндөгүдөй эки түргө бөлүнөт:

1. Дисперстик фазаларынын өлчөмдөрү $r = 10^6 - 10^4$ М болгон: кесек дисперстүү системалар (суспензия, эмульсия, порошоктор).

2. Дисперстик фазанын өлчөмдөрү $r = 10^7 - 10^9$ М болгон: жогорку дисперстүү же коллоиддик системалар.

Өлчөмдөрү 10^9 М ден кичине болгон бөлүкчөлөр иондук же молекулалык эритмелерди б. а. чыныгы эритмелерди түзөт.

Жогорку дисперстүү системалар жаратылышта кеңири таралган.

Кесек дисперстүү системалардын дисперстик фазасы гравитациялык күчтүн негизинде чөгөт (же калкып чыгат), кагаз

фильтри аркылуу өтпөйт жана кадимки микроскопто көрүнөт. Жогорку дисперстүү системалардын дисперстик фазалары кагаз фильтринен өткөнү менен ультрафильтрлерден (целлофан, пергамент) өтпөйт, оптикалык микроскоптон көрүнбөйт жана нормалдык шартта чөкпөйт (же калкып чыкпайт).

Кандайдыр бир системаны түзгөн бөлүчөлөрдүн үч өлчөмүнүн (узуну, туурасы, бийиктиги) эч болбосо бири жогорку дисперстүү системанын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмүнө туура келсе, анда мындай система коллоиддик касиеттерге ээ боло алат. Эки өлчөмдүү жандык системалар, теориялык жана практикалык жактан чоң мааниге ээ. Аларга жука пленкалар менен бирге, катализаторлор менен адсорбенттердин, көбүк менен эмульсиянын, жандуу клетканын ж.б. системалардын чектериндеги беттердин катмарлары кирет.

Азыркы мезгилдеги организмдин жашоо функциясына таасирин тийгизген клетканын мембранасы (чел кабыгы) чоң кызыгууну туудурду. Алар көбүнчө бири - бирине багытталган эки (же төрт) чоң органикалык молекулалардан түзүлгөн. Беттик катмарлар сыяктуу эле, бул мембрананын касиеттери эки жагында турган фазалардын касиеттеринен айырмаланып турат.

Ничке жип сыяктуу чоюлган заттардын салыштырма бети менен ички энергиясы чоң санга ээ болот. Мисалы 1 см^3 заттан туура кесилилиши $10^6 - 10^6 \text{ м}$ жана аянты $S = 400 \text{ м}^2$ болгон жип алынат. (Мындай бир жиптин узундугу жер менен айдын ортосундагы аралыктан бир топ эле узун). Мындай бир өлчөмдүү узун (фибриллярдык) системалар да коллоиддик химиянын объектиси болуп саналат. Аларга жаратылыштык жана синтетикалык була, асбест түрүндөгү минералдар, нерв, булчуң ж.б. объектилер кирет.

Коллоиддик химиянын илимдин тармагы болуп бөлүнүшүнүн себептери болгон. Эрибеген көптөгөн заттар коллоиддик абалда билинерлик өлчөмдө ээрийт. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнүн өзгөрүшү менен коллоиддик абалга мүнөздүү болгон жаңы касиеттер пайда боло баштайт. Ошондуктан, заттар коллоиддик абалга өткөндө анын сапаты өзгөрөт, мисалы: коллоиддик абалдагы заттардын түсү ачык болуп, алар катуурак жана бекемирээк болот.

Физикалык химиянын келечеги, аны реалдык системалар үчүн колдонуу, анткени анын закондору идеалдык системалар (идеалдык газдар, чексиз суюлтулган эритмелер) үчүн аныкталган. Биз жана бизди курчап турган чөйрө дисперстик системалар

дан турат. Ошондуктан, коллоидик химияны реалдык телолордун химиясы десе да болот.

Заттардын коллоиддик абалдагы өзгөчө касиеттери, фазалардын бөлүнүү чектериндеги атомдордун же молекулалардын үзүлүшү менен мүнөздөлөт. Симметриясыз күчтүн талаасында жайгашкан бул молекулалар өзүнүн энергиялык абалдары менен да айырмаланып өзгөчө молекулалар болуп эсептелинет. Фазалардын тийишүү беттерин чоңойтууда, байланыштарды үзүү үчүн жумуш сарпталат, анын көпчүлүк бөлүгү ашыкча потенциалдык энергия түрүндө фазалардын беттеринде топтолот. Мындай өзгөчө молекулалар ашыкча эркин энергияга ээ.

Эгерде системадагы бөлүкчөлөр 8 молекуладан түзүлүп, кубдук форманы алса, дисперстик фаза дисперстик чөйрөнүн бөлүнүү беттери өзүнүн физикалык маңызын жоготуп, система чыныгы эритмелердин касиеттерине ээ боло баштайт.

13.2.3. Дисперстик системалардын агрегаттык абалы боюнча бөлүнүшү

Агрегаттык абалдары боюнча дисперстик системаларды 9 түргө бөлсө болот (13.1 таблица).

13.1 таблица

Дисперстик системалардын агрегаттык абалдары боюнча бөлүнүшү

Дисперстик фаза	Дисперстик чөйрө	Белгилениши	Мисалдар
Газ Суюк	Газ "-"	Г/Г С/Г	Дээрлик жок эсе. Кээ бир газдык аралашмалар болушу мүмкүн Туман, булут, суюк заттардын аэрозолдору
Катуу	"-"	К/С	Түтүн, чаң, порошоктор, катуу дарылардын аэрозолдору
Газ Суюк Катуу	Суюк "-" "-"	Г/С С/С К/С	Көбүк, газдык эмульсиялар Латекс, нефть, эмульсиялар (сүт) Суспензия, коллоиддик эритмелер, золдор, гелдер, пасталар.
Газ Суюк	Катуу "-"	Г/К С/К	Катуу көбүктөр, нан, силикагель, активдештирилген көмүр, пемза
Катуу	"-"	К/К	Бермет, түтүктүү торчолонгон системалар, гел, жандуу организмдердин ткандары Минералдар, куймалар, түстүү айнектер

Жалпы жолунан жогорку дисперстүү системалар золдор деп аталат. Алар дисперстик чөйрөнүн мүнөзү боюнча - гидрокол, ор-

ганозол, аэрозол деп бөлүнөт. С/С, К/С, жана К/Г, тибиндеги кесек дисперстүү системалар эмульсия, суспензия жана порошокчаңдар деп аталат. 13.2-таблицада кээ бир дисперстүү фазалардын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмдөрү көрсөтүлгөн.

13.2- таблица

Кээ бир дисперстүү фазалардын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмдөрү

Дисперстик фазалар	Өлчөмдөрү
Кумдуу топурак	50 мкм
Чаңдуу топурак	1-50 мкм
Адамдын канынын эритроцити	7 мкм
Ичеги канынын эритроцити	3 мкм
Гриптин вирусу	0,1 мкм-100 нм
Алтындын золу (көк)	50 нм
Жаратылыш сууларындагы ылай	10-100 нм
Түтүн (жыгач көмүрү)	30-40 нм
Алтындын золу (кызыл)	20 нм
Ящурдун вирусу	18 нм
Гликогендин молекуласы	10 нм
Алтындын башталгыч золу	1-10 нм

13.2.4. Структуралык түзүлүшү

Дисперстик системалар дисперстик фазалардын өз ара байланышы боюнча экиге бөлүнөт. Эркин дисперстүү системалар (суспензия, эмульсия, золдор, аэрозолдор), алардын дисперстик фазалары бири-бири менен байланышпагандыктан эркин кыймылда болушат. Байланыштуу - дисперстүү системалар, алардын фазалары бири-бири менен структуралык байланышта болгондуктан, фазалар эркин жылып кете албайт. Бул типтеги дисперстик системаларга диафрагмалар же капиллярдык системалар, мембраналык - жука пленкалар, суюктуктарды жана газдарды өткөрүүчү полимерлер, гелдер жана килкилдектер, аба боштуктары бар суюк торчолуу-көбүкчөлөр, катуу эритмелер кирет.

13.2.5. Фазалардын өз ара аракеттенүшүүлөрү

боюнча дисперстик системалардын бөлүнүшү

Дисперстик системалар фазанын чөйрө менен өз ара аракеттенүүсү боюнча лиофилдүү (*грекче* - эригенди каалаймын) жана лиофобдуу (*грекче* - эригенди каалабаймын) болуп бөлүнүшөт. Леофилдүү системаларда дисперстик фаза менен дисперстик чөйрөнүн өз ара аракеттенүүсү күчтүү болот, ал эми лиофобдуулар үчүн начар. Бул өз ара аракеттенүшүүлөр дисперстик фаза-

лардын сольваттык (гидраттык) катмарларынын пайда болушуна алып келет.

Термодинамикалык жактан лиофилдүү системалар туруктуу. Алар өз алдынча дисперцияланат (майдаланат).

13.2.6. Суспензоиддер жана молекулалык коллоиддер

Полимерлерге жана жогорку молекулалуу кошулмаларга (ЖМК) жана алардын эритмелерине коллоиддик химияда өзгөчө орун берилет. ЖМК дын эритмелери бир эле учурда чыныгы эритмелерге таандык болгонуна карабастан, коллоиддик касиеттерге да ээ. ЖМК лар эригенде өз алдынча дисперцияланып, чыныгы эритмелерден айырмаланбаган бир фазалуу, гомогендик, туруктуу жана кайталанма системаларды (мисалы: белоктун суудагы жана бензолдогу эритмелери) пайда кылат. Бирок, бул макромолекулалардын өлчөмдөрү кадимки молекулаларга караганда өтө чоң, б. а. коллоиддик бөлүкчөлөргө жакын же андан да чоң болушу мүмкүн. Ошондуктан, ЖМК дын эритмелерин молекулалык коллоиддер деп коюшат.

Ошентип, дисперстик системалар негизинен эки класска бөлүнөт: суспензоиддер жана молекулалык коллоиддер.

Суспензоиддер, бөлүкчөлөрү, атомдордун же молекулалардын топторунан турган, жогорку дисперстүү гетерогендүү системалар (лиофильдүү жана лиофобдуу), алардын фазалары курчап турган чөйрөдөн ачык даана чектер аркылуу бөлүнүп турса, ал эми тескерисинче молекулалык коллоиддер - өз алдынча пайда болгон, сольватташкан макромолекулалардан турган, туруктуу жана кайталанма, бир фазалуу гомогендик системалар.

13.3. Дисперстик системалардын алынышы

Коллоиддик эритмелер дисперстүүлүгү боюнча (дисперстик фазалардын өлчөмдөрү боюнча) кесек дисперстүү системалар менен чыныгы эритмелердин ортосундагы абалды ээлегендиктен, аларды алуунун эки жолу бар:

- 1) дисперсиондук, б.а. чоң бөлүкчөлөрдү майдалоо;
- 2) конденсациялык, б.а. иондорду же молекулаларды бири-бирине бириктирүү;

Бири-бирине жабышкан бөлүкчөлөрдү ажыратуу жолуна негизделген пептизация методуна дисперсиондук метод жакын.

13.3.1. Дисперсиондук метод

Коллоиддик эритмелерди (золдорду) алуу үчүн механикалык, ультрауңдук (ультразвуковой), электрдик дисперциялоо методдору колдонулат.

Механикалык дисперциялоодо, майдалануучу зат көпкө созулган убакытта атайын аппараттарда ургалдуу сүртүү жана жанчуу жолдору менен дисперцияланат. Алардын ичинен шардык жана коллоиддик деп аталган тегирмендер кеңири таралган.

Шардык тегирмендин негизги бөлүгүн айлануучу көңдөй цилиндр, жана анын ичиндеги болоттон же фарфордон жасалган шариктер түзөт. Электромотордун жардамы менен тез айлануучу цилиндр кыймылга келгенде, майдалануучу заттар шариктердин кыймылынын негизинде дисперцияланат. Шардык тегирмендер техникада күкүрттү, графитти жана ар кандай минералдык краскаларды алуу үчүн кеңири колдонулат. Мындай тегирмендерде өлчөмдөрү 50-60 мк болгон төмөнкү дисперстүүлүктөгү бөлүкчөлөр гана алынат. Ал эми жогорку дисперстүүлүктөгү бөлүкчөлөрдү алуу үчүн атайын коллоиддик тегирмендер колдонулат.

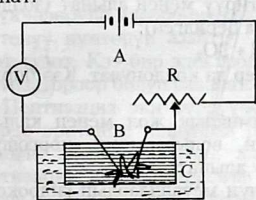


13.1-сүрөт. Коллоиддик тегирмендин схемасы

Плауссондун конструкциясындагы (1920-ж) коллоиддик тегирмен көңдөй цилиндрден, жана анын ичинде тегиз өркөччөлөрү бар минутасына 2000 ге чейин айланууга жөндөмдүү атайын ротордон турат. 13.1-сүрөттө коллоиддик тегирмендин схемасы көрсөтүлгөн. Заттардын майдаланышы тегирмендин кыймылсыз бөлүгүнүн өркөчтөрү (в) менен ротордун өркөчтөрүнүн (а) ортосунда ротордун айланышы менен ишке ашат. Ротор айланганда (а) жана (в) өркөччөлөр бири-бирине абдан жакындап, заттар жанчылып талкаланат. Мындай тегирмендерде дисперстүүлүгү 0,1 ден 1 мк го чейинки дисперстүүлүктөгү коллоиддик бөлүкчөлөр алынат. Бул тегирмендерге заттар алдын ала майдаланып, стабилизатор кошулган суюктуктар менен кошо берилет. Стабилизатор

бөлүкчөлөрдү бири-бирине жабышуусунан сактайт. Ротордун өркөччөлөрүнүн айлануу ылдамдыгына жараша бөлүкчөлөр да белгилүү ылдамдык менен кыймылсыз өркөччөлөрүнө урунуп, майдаланат. Пайда болгон даяр коллоиддик бөлүкчөлөр d -тешиги аркылуу сыртка чыгарылып турат. Коллоиддик тегирмендердин жардамы менен минералдык краскалар, майлоочу майлар (графит), ар кандай тамак-аш продукталары жана медицинада дары-дармектер майдаланып кайрадан иштетилет.

Соңку мезгилдерде ультраүндүн жардамы менен заттарды майдалоо кеңири колдонууда. Бул методдо майдалануучу заттардын бөлүкчөлөрү суюктук менен кошо мезгилдүү тез кысылып жана тез кеңейип туруучу системаларга берилет, анын негизинде заттардын майдаланышына алып келген бөлүп жаруучу системаларга берилет, анын негизинде заттардын майдаланышына алып келген бөлүп-жаруучу күчтөр пайда болот. Ультраүндүк системалар жогорку өндүрүмдүүлүгү менен айырмаланат. Анын жардамы менен крахмалдын, боектордун, чайырлардын, графиттин, гипстин, металлдардын жана башкалардын коллоиддик эритмелери алынат.



13.2-сүрөт. Электрдик жол менен металлдардын золу алынуучу прибордун схемасы: А-турактуу ток булагы; R - реостат; В - вольттук дуга; С - муздаткыч

Г. Брединг тарабынан сунуш кылынган электрдик учкундатуу методунун алтындын, күмүштүн жана платинанын золдорун алууда мааниси бар. 13.2- сүрөттө золдорду алуунун электрдик жолунун схемасы көрсөтүлгөн. Анын иштөө принциби төмөндөгүдөй: золу алынуучу металл зымдары (в) сууга салынып, алар аркылуу электрдик дуга (б.а. эки электроддун ортосунда потенциалдардын айырмасынын негизинде электрдик учкун пайда болот) өткөрүлөт. Бул учурда электроддордон (металл) чаң-сымал учкундар чачырап, металлдын золунун пайда болушуна шарт түзөт. Металлдарды электрдик учкундатуу менен золдорду алуунун ме-

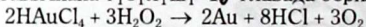
тодун толугу менен дисперсиондук методко кошууга болбойт, анткени электрдик дугадагы учкундап чачыраган металлдын бөлүкчөлөрү төмөнкү температурада эриткичте конденсациялануу менен золдорду пайда кылат. Ошондуктан, золдорду алуунун мындай жолу конденсациялык методго да бирдей тиешелүү. Электрдик дуга жолу менен органикалык эриткичтерде коллоиддик эритмелерди алууга мүмкүн эмес. Себеби органикалык эриткич көмүргө айланып кетет.

133.2. Конденсация методу. Физикалык конденсация

Бул ыкма буулардын конденсацияланышына негизделген. Ар кандай заттардын буулары газдык чөйрөлөрдө конденсацияланса аэрозолдор алынат. Бири-бирине эрибеген заттардын биргелешип конденсацияланышынан золдор алынышы мүмкүн. Мындай жол менен ар кандай органикалык эриткичтерде кээ бир металлдардын золдору алынат.

Химиялык ыкмалар. Мисал катарында төмөнкү химиялык кубулуштарды келтиребиз.

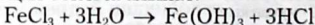
1. **Калыбына келтирүү.** Алтындын золу, алтындын хлордуу суутек кислотасын калыбына келтирүү менен алынат (золдордун составы жана түзүлүшү 18-главада берилген):



Башка калыбына - келтиргичтер да колдонулат. Кээ бирлерин алхимиктер колдонушкан.

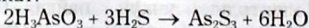
Кээ бир туздарды электрохимиялык жол менен калыбына келтирүүдөн темирдин, никелдин, вольфрамдын, коргошундун жана башка металлдардын золдору алынат.

2. **Гидролиз.** Золдорду алуу үчүн металлдардын гидроксиддери колдонулат. Мисалы, темирдин гидроксидинин золу төмөнкү реакция боюнча алынат:



Сууларды механикалык аралашмалардан тазалоо үчүн, алюминийдин сульфатын гидролиздегенден алынган, алюминийдин гидроксиди колдонулат.

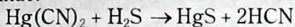
3. **Орун алмашуу реакциясы.** Бул ыкма тажрыйбада кеңири колдонулат. Мисалы, мышьяктын сульфидинин золу төмөндөгүдөй алынат:



Күмүштүн иодидинин золунун алынышы:



Кээ бир золдор органикалык эриткичтерде алынат. Мисалы, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ метанолдогу, этанолдогу же пропанолдогу эритмелери аркылуу күкүрттүү суутекти өткөрүү менен төмөндөгүдөй зол алынат:



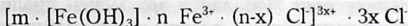
Золдорду алуу процессине, аларды сактоочу заттарды стабилизаторлорду кошсо золдор оңой алынат. Стабилизаторлор катарында самын, белоктор жана башка заттар колдонулат.

13.2.3. Пептизация жолу менен золдордун алынышы

Пептизация методун кээде химиялык дисперциялоо деп да аташат, анткени сууда эрибеген кээ бир чөкмөлөргө кээ бир заттарды (пептизаторду) кошкондо чөкмөлөр эриген сыяктуу болуп, коллоиддик эритмелерди пайда кылат. Бул метод биринчилерден болуп биохимиктер тарабынан иштелип чыгып, аны пептизация, ал эми кошулуучу затты пептизатор деп аташкан.

Башка методдордон айырмаланып бул методдо дисперстик бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү өзгөрбөстөн, алардын бири-биринен ажыралуу процесси жүрөт. Пептизаторлор чөкмөнүн коллоиддин бөлүкчөлөрүнө адсорбцияланып, алардын ортосундагы өз ара аракеттенүү күчтөрүн азайтуу менен бирге золдорго айланышына шарт түзөт. Кээ бир электролиттер золдордун составына жараша пептизаторлор болуп саналат.

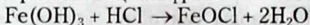
Пептизация эки түрдүүчө жүрөт: түздөн-түз жана кыйыр. Эгерде эритмеге кошулган пептизатор (иондор) бөлүкчөлөрдүн бетинде адсорбцияланып, аларды бири-биринен ажыратса түз пептизация, ал эми кошулган зат (пептизатор) менен дисперстик фазанын бөлүкчөлөрү эритмеде өз ара аракеттенүүсүнөн пайда болгон жаңы пептизатордун иондору аркылуу жүрсө кыйыр пептизация деп аталат. Мисалы, темирдин гидроксидине темирдин (III) хлоридинин эритмесин кошкондо түз пептизация жүрөт. Бул учурда темирдин гидроксидинин бөлүкчөлөрүнө Fe^{3+} иондору (пептизатор) адсорбцияланып, аларды оң заряддай баштайт. Ошондуктан, бирдей заряддалган бөлүкчөлөр өз ара түртүлүп эритмеге өтө баштайт:



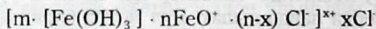
мында, $m \cdot [\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot n \text{Fe}^{3+}$ - мицелланын ядросу (заряддалган бөлүкчө); (18- главаны кара) $[m[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot n \text{Fe}^{3+} (n-x) \text{Cl}]^{3x+}$ коллоиддик бөлүкчө. Ушундай жол менен жаңы даярдалган нымдуу гид-

роксиддердин коллоиддик эритмелерин алууга болот, мисалы $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ж. б.

Ал эми темирдин гидроксидин бир аз сандагы туз кислотасынын эритмеси менен чайкаганда, төмөндөгүдөй реакция жүрүп кыйыр пептизация жүрөт:



Пайда болгон темирдин (III) оксохлоридинин FeOCl диссоциацияланышынын негизинде пайда болгон иондор: FeO^+ , жана Cl^- пептизаторлор болуп эсептелинет. Эритмеде пайда болгон пептизатор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бөлүкчөлөрүнө адсорбцияланып, анын айланасында кош иондук катмарды пайда кылып, бөлүкчөлөр эритмеге өтө баштайт, б.а. төмөндөгүдөй составдагы золдун мицелласы пайда болот:

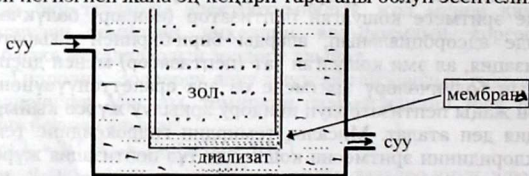


13.4. Дисперстик системалар менен жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелерин тазалоо

Коллоиддик эритмелер керексиз кошулмалардан төмөндөгүдөй жолдор менен тазаланат.

13.4.1. Диализ

Грем (1861) тарабынан сунуш кылынган диализдин эң жөнөкөй түзүлүшү 13.3-сүрөттө көрсөтүлгөн. Диализ, ыкмалардын ичинен негизгиси жана эң кеңири тараганы болуп эсептелинет.



13.3-сүрөт. Жөнөкөй диализатор

Тазалануучу зол менен эриткич мембрана аркылуу бөлүнөт. Золдогу төмөнкү молекулалуу кошулмалар мембрана аркылуу сырткы чөйрөгө эриткичке өтөт. Тазалануу зол менен диализаттагы кошулмалардын химиялык потенциалдары теңделмейинче диализ процесси жүрө берет. Эриткичти тез-тез алмаштыруу менен золду толук тазаласа болот. Кээ бир учурларда төмөнкү молекулалуу кошулмалардын кээ бир биринен гана тазалоо маселелери туруп калышы мүмкүн. Анда сырткы чөйрө катарында системада сакта-

луучу заттардын эритмелери колдонулат. Канды төмөнкү молекулалуу шлактардан жана токсиндерден (туз, мочеви́на ж. б.) тазалоодо ушундай маселе турат. Эгерде төмөнкү молекулалуу кошулмалардын бардыгынан тазалана берсе, клеткалар бузула баштап, организмдин өлүшүнө алып келиши мүмкүн.

Тазалоонун эффективдүүлүгү мембрананын жаратылышынан жана касиеттеринен көз каранды. Өлчөмдөрү боюнча төмөнкү молекулалар өткөн мембрананын торчолорунун чоңдугу золдордон жетишерлик кичине болушу керек, себеби коллоиддик бөлүкчөлөр же макромолекулалар бул торчолор аркылуу өтүп кетиши мүмкүн.

Диализ ыкмасы менен тазалоонун кинетикасы төмөндөгүдөй теңдеме менен туюнтулушу мүмкүн:

$$g = -\frac{dC}{dt} = \frac{\delta S}{V}(C_A - C_D) \quad (13.4.1)$$

g - диализдин ылдамдыгы; C_A - идиштеги (золдогу) төмөнкү молекулалуу кошулманын t убактагы концентрациясы; C_D - кошулманын диализатордогу концентрациясы; S - мембрананын аянты; δ - чөйрөнүн илешкектигинен, мембрананын торчосу менен кошулманын жаратылышынан көз каранды болгон коэффициент.

Диализдин ылдамдыгы $\frac{S}{V}$ катышын чоңойтуу менен күчөтүлөт. Ал мембрананын аянтын чоңойтуу менен жетишилет.

Азыркы мезгилде кандын составынан уулуу заттарды бөлүп салууда диализаторлор колдонулат. Мисалы, бул максатта колдонулган жасалма бөйрөктөр организмдин функциясы бузулганда же ууланууда, уулантуучу заттарды алып салуучу кандын диализи-гемодиализ азыркы мезгилдеги эң көп таралган тазалоонун ыкмаларынан болуп эсептелинет.

Золь куюлган идишке ашыкча басым берүү менен жүргүзүлгөн диализ - ультрафильтрация деп аталат. Эритмелерди басымдын астында мембрананын тешиктеринин өлчөмдөрү 10^{-7} см болгон мембрана менен филтрлесе дисперстик бөлүкчөлөрдөн сырткары эриген молекулалар менен электролиттин иондору да кармалышы мүмкүн. Бул метод гиперфилтрлөө же тескери осмос деп аталат. Ал жаратылыш жана техникалык сууларды тазалоодо кеңири колдонулат.

Электродиализ. Сырткы электр талаанын жардамы менен жүргүзүлгөн диализ - электродиализ деп аталат.

14. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАРДЫН МОЛЕКУЛАЛЫК - КИНЕТИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ

Молекулалык - кинетикалык теория молекулалардын өз алдынча кыймылынын закон ченемдүүлүн изилдейт. Эритмелердин кээ бир касиеттери анын бирдик көлөмүндөгү молекулалардын саны менен аныкталат. Мисалы, осмос, диффузия, эритменин буусунун басымынын өзгөрүшү жана беттик басымдар эритмелердеги бөлүкчөлөрдүн санынан көз каранды.

Молекулалык-кинетикалык касиеттер коллоиддик системалар менен ЖМКнын эритмелерине да тиешелүү. Коллоиддик системалардын өзгөчөлүгү дисперстик фазанын же макромолекулалардын өлчөмдөрү, дисперстик чөйрөнүн же эриткичтин (ЖМКлар үчүн) молекулаларына салыштырмалуу бир топ эсе чоң экендигинде.

14.1. Броундук кыймыл

Ботаник Броун (1828 ж) сууда гүлдүн чаңчаларынын үзгүлтүксүз баш аламан кыймылда болушун микроскоптон байкаган. Ал мезгилде бул кыймылды жандык организмдерге таандык болуу керек деп санашкан. Бирок Броун өзү бул кыймылдын органикалык жана органикалык эмес заттардын ар кандай майдаланган бөлүкчөлөрүнө тиешелүү экендигин далилдеп температуранын жогорулашы, чөйрөнүн илешкектигинин төмөндөшү жана бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнүн (же массаларынын) азайышы менен кыймылдуулуктун күчөшүн белгилеп кеткен.

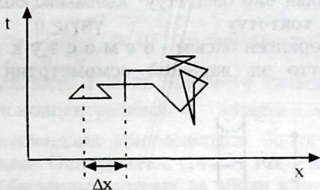
Кийинчерээк броундуй айлануу кыймылдын (бөлүкчөлөрдүн өзүнү оғунда айланышы) болушу байкалган. 1880-жылдары броундук кыймыл сырткы абалдардан эмес, системанын ички абалдарынан көз каранды экендигин далилденген: б.а., дисперстик фазаны түзгөн ички жана сырткы чөйрөдөгү молекулалар фазалардын беттерине урунушуп, фаза канчалык кичине болсо бул урунуунун таасири ошончолук чоң болуп бөлүкчө тиги же бул жакка жылат. Ал эми дисперстик фазалардын өлчөмдөрү жетишерлик чоң болгон учурларда, анын бетине ички жана сырткы жагынан урунган молекулалардын таасири бири-бирин жоюштуруп, бөлүкчө кыймылсыз калат.

А.Эйнштейн менен М.Смолуховский бири-биринен көз карандысыз броун кыймылынын статистикалык теориясын негиздешкен. Бөлүкчөлөр бардык багыт боюнча бирдей баш аламан кыймылда болот деген божомол, теориянын негизги жобосу болуп саналат.

Кыймылдын негизги мүнөздөмөсү катарында t убакыт ичинде бөлүкчөлөрдүн орточо жылышы кабыл алынган, б. а. микроскопто көрүнгөн бөлүкчөлөрдүн баштапкы ($t = 0$) жана t убакыттагы абалдарын бириктирип турган, горизонталдык тегиздиктеги түз сызыктын проекциясы (14.1-сүрөт). Баш аламан кыймылдагы бөлүкчөнүн өткөн жолу, убакыт өткөн сайын чоңойуучу белгилүү көлөмдү ээлейт. Багытын 1 секундада 10^{20} эсе өзгөрткөн бөлүкчөлөрдүн чыныгы жолуна караганда, баш аламан кыймылдын орточо чоңдугун статистикалык закондордун негизинде эсептеп алууга болот. Ал, шар түрүндөгү сфералык бөлүкчөлөр үчүн температура менен байкоо убактысына түз пропорциялаш, ал эми чөйрөнүн гидродинамикалык каршылыгынын коэффициентине ($P = 6\pi\eta r$) тескери пропорциялаш:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{b \cdot Tt}{6\pi\eta r} \quad (14.1.1)$$

мында, η -илешкектин коэффициенти; r -сфералык бөлүкчөнүн радиусу; b -пропорционалдуулуктун коэффициенти; T -абсолюттук температура.



14.1-сүрөт. Бөлүкчөлөрдүн убакыт ичиндеги кыймылынын траекторисынын горизонталдык тегиздиктеги проекциясы

Эйнштейндин теориясында пропорционалдуулуктун коэффициентине төмөндөгүдөй маани берилет:

$$b = \frac{2R}{N} = 2k \quad (14.1.2)$$

мында, R - универсалдык газ турактуулугу; N - Авагадронун саны; k - Больцмандын турактуулугу. Анда:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta rN} t = 2Dt \quad (14.1.3)$$

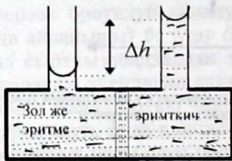
$$D = \frac{1}{6\pi\eta r} \cdot \frac{RT}{N} = \frac{1}{6\pi\eta r} \cdot kT \quad (14.1.4)$$

мында D-шар түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн жазылган диффузиялык турактуулуктун коэффициенти деп аталат.

Перрен, броун кыймылын ультра микроскоптун жардамы менен изилдөөнүн натыйжасында, тажрыйба жүзүндө биринчилерден болуп Авогадронун турактуулугун аныктаган. Анын тапкан саны $N=6,02 \cdot 10^{23}$ башка белгилүү маалыматтарга жакын.

14.2. Осмос

Осмос кубулушунун негизги закон ченемдүүлүктөрү менен механизмдери физикалык химия курсунда каралат. Осмос - бул дисперстик чөйрөнүн (эриткичтин) бир багыттуу диффузиясы. Эгерде золь менен эриткичти жарым өткөрүүчү мембрана (эриткичтин молекуласын өткөрүүчү) менен бөлүп койсо, химиялык потенциалдардын айырмасынын негизинде эриткичтин молекулалары мембранага көбүрөөк урунуп, золду көздөй өтө баштайт. Бул осмос кубулушу деп аталат. Мембрана аркылуу өткөн эриткичтин молекулаларынын бир багыттуу кыймылы болгон осмос кубулушун токтотуу үчүн золь (эритме) тарабынан берилген басым - осмос тук басым деп аталат. 14.2-сүрөттө эң жөнөкөй осмометрдин түзүлүшү көрсөтүлгөн.



14.2-сүрөт. Эң жөнөкөй осмометрдин түзүлүшү

Идеалдык эритмелерде осмос басымынын концентрациядан болгон көз карандылыгы Вант-Гоффтун теңдемесине баш иет:

$$P = CRT \quad (14.2.1)$$

Эриткич менен золдун тыгыздыктары бири-бирине өтө жакын болгон учурлардагы, золдордун төмөнкү концентрацияларында осмос тук басым төмөндөгүдөй аныкталат:

$$P = \Delta h d g \quad (14.2.2)$$

мында, Δh - зол менен эриткичтин деңгээлдеринин айырмасы; d - золдун тыгыздыгы; g - оордук күчтүн ылдамдануусу.

(14.2.1) теңдемени коллоиддик эритмелерге колдонуу үчүн концентрациянын ордуна системанын бирдик көлөмүндөгү кинетикалык бирдик болгон коллоиддик бөлүкчөнүн санын кабыл алуу зарыл, б. а. дисперстик фазанын сандык (бөлүкчөлүк) концентрациясын ν менен грамм - бөлүкчөлүк концентрациясын: $C_\nu = \frac{\nu}{N}$.

Анда Вант-Гоффтун теңдемеси төмөндөгүдөй түргө келет:

$$P = C_\nu RT = \frac{\nu}{N} RT = \nu kT \quad (14.2.3)$$

0,1% түү өлчөмү $a = 10^{-6}$ см болгон куб түрүндөгү бөлүкчөнүн ($d = 20 \text{ г/см}^3$ - тыгыздыгы), б.а. дисперстик фазанын концентрациясын (C_ν) эсептеп көрөлү: $V = a^3 = a^{-18} \text{ см}^3$ - бир бөлүкчөнүн көлөмү; $m = Vd = 10^{-18} \cdot 20 = 2 \cdot 10^{-17}$ г - бир бөлүкчөнүн массасы; 1 л эритмеде 1 г зат кармалгандыктан: $\nu = (1/2) \cdot 10^{-17} = 0,5 \cdot 10^{17}$ - 1 г заттагы бөлүкчөлөрдүн саны.

$$C_\nu = \frac{0,5 \cdot 10^{17}}{6 \cdot 10^{23}} = 10^{-7} \text{ (г- бөлүкчөлүк) / л}$$

Бул мисалда 1 моль эритмеге салыштырмалуу коллоиддик эритменин концентрациясы C_ν миллион эсе аз экендигин көрдүк. Демек, коллоиддик эритмелердин бөлүкчөлүк концентрациясы абдан кичине. Ошондуктан, (14.2.1) теңдеме менен эсептелинүүчү осмостук басымдын өлчөмү да абдан кичине болуп, аны тажрыйбада так өлчөп алууга мүмкүн эмес.

Коллоиддик эритмелерде осмостук басымдын байкалбастыгы, бөлүкчөлүк концентрациянын өтө кичине экендигинде же б.а. жөнөкөй молекулаларга салыштырмалуу коллоиддик бөлүкчөлөрдүн бөлүкчөлүк массасынын абдан чоң болушунда:

$$-M_\nu = m n \quad (14.2.4)$$

мында, n -коллоиддик бөлүкчөдөгү жөнөкөй молекулалардын саны. M_ν - кислороддун атомунун 1/16 массасынан канча эсе чоңдугун көрсөткөн - бөлүкчөнүн массасы. Каралган мисалда $M_\nu = 2 \cdot 10^{-17} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^7$; демек, $1,2 \cdot 10^7$ эсе чоң. Жогорку молекулалык кошулмалар үчүн бөлүкчөлүк масса молекулалык масса менен дал келет. Молекулалык массасы чоң эмес ЖМК үчүн, осмос басымын өлчөп алууга болот. Мисалы, белоктун концентрациясы

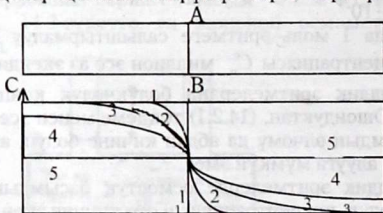
34г/л болгон жумурткалык альбуминдин осмостук басымы 2270 Па. Мында басым $0,001M$ эритменин басымына дал келет (14.2.1 теңдеме), анда $M = 340,001 = 34000$. Демек, (14.2.1) теңдемени коллоиддик эритмелерге да колдонсо болот.

Демек, сапаттык жактан осмос кубулушу боюнча коллоиддик жана молекулярдык эритмелердин ортосунда айырма жок; негизги закон ченемдүүлүктөрү бирдей, бирок концентрациялык чоң айырмачылыктын негизинде коллоиддик эритмелерде осмос басымы начар байкалат.

14.3. Диффузия

Системанын көлөмүнүн бардык чекиттеринде компоненттердин химиялык потенциалдарынын (энергияларынын же концентрацияларынын) бирдейлигине алып келген, концентрациялардын өз алдынча барабарланышы диффузия деп аталат.

Диффузия процессин сандык жактан сүрөттө үчүн, убакыт бирдиги ичинде көлөмдөгү заттардын таралышын карап көрөлү. Концентрациясы C болгон эритме (иондук, молекулалык, коллоиддик) менен таза эриткич (же дисперстик чөйрө) тосмо (AB) аркылуу бөлүнүп турсун (14.3-сүрөт). Убакыт $t = 0$ болгон учурда системаны аралаштырбастан тосмону алып салып x багыты боюнча концентрациянын өзгөрүшүн карап көрөлү.



14.3-сүрөт Концентрациянын убакыттан болгон көз карандылыгынын өзгөрүшү: AB- тосмо

Сүрөттө концентрациянын убакыттан болгон көз карандылыгынын сызыктары берилген. Бул сызыктардын симметриялуулугу жана бир чекитте кесилишкендиги тажрыйбада аныкталган. Баштапкы бөлүнүү чектеринде (AB) концентрациянын убакыттан болгон чоң өзгөрүшү болот. Бул агындардын теориясынын жалпы законунун бир учуру. Теория боюнча агын интенсивдүү

чоңдуктардын градиенттерине пропорциялаш. Заттардын жылуулукту же электр заряддардын өткөргүчтүгүн, жалпылап алганда материялардын которулуштарын сүрөттөп жазууда, алардын агындарынын тыгыздыктары негизги мааниге ээ. Диффузия учурунда i -түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн агымынын тыгыздыгы төмөндөгүдөй аныкталат:

$$j_i = C_i(V_i - W_i) = C_i \cdot \mathcal{G}_i \quad (14.3.1)$$

C_i - бирдик көлөмдөгү i түрдөгү бөлүкчөнүн концентрациясы; V_i - бирдик көлөмдө эркин алынган координаттык системада i түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн орточо ылдамдыктарынын вектору; W_i - ошол эле координаттык системада агындын ылдамдыгы аныкталуучу элементтардык аянтчанын (S) ылдамдыгынын вектору; $\mathcal{G}_i = V_i - W_i$ салыштырма ылдамдык.

W_i ылдамдыгы Гитторф боюнча эриткичтин бөлүкчөлөрүнүн кыймылдарынын орточо ылдамдыгына, ал эми Фиктин мүнөздүк системасында жылып бара жаткан көлөмдүн орточо ылдамдыгына барабар делип алынат. Бирдик убакыт ичинде бирдик аянтча S аркылуу x огу боюнча диффузияланган i бөлүкчөнүн молунун саны n менен аныкталган агын J_i , бөлүкчөнүн химиялык потенциалынын градиенти менен кыймылдуулугуна түз пропорциялаш.

$$\frac{dn_i}{Sdt} = j_i = -U_i C_i \text{grad} \mu_i \quad (14.3.2)$$

$$\mathcal{G}_i = \frac{U_i}{f \cdot N} \quad (14.3.3)$$

f - бир бөлүкчөгө жумшалган бирдик күч; J_i - i компонентинин агыны; U_i - кыймылдуулук жана ал T , P , C_i чоңдуктарынан көз каранды; Теңдемедеги "—" белги, агын химиялык потенциалдын азайыш жагына багытталган дегенди белгилейт.

Идеалдык эритме үчүн биз карап жаткан маселеде төмөнкү теңдемени жазып алса болот:

$$\text{grad} \mu_i = \frac{d\mu_i}{dx} = RT d \ln C_i / dx = RT dC_i / dx \quad (14.3.4)$$

Анда (14.3.2) теңдемеден төмөнкү алынат:

$$dn_i = -U_i RTS \frac{dC_i}{dx} dt = -D_i S \frac{dC_i}{dx} dt \quad (14.3.5)$$

$$D_i = U_i RT \quad (14.3.6)$$

(14.3.5) теңдеме Фиктин 1- закону деген ат менен белгилүү. Ал S, t жана $\text{grad}C$ га пропорциялаш элементтардык аянтча аркылуу өткөн заттын санын dn_i билдирет. D_i диффузия коэффициентин деп аталып, физикалык мааниси формалдуу түрдө $\text{drad}C = 1$ болгондо бир секундада 1 см^2 аянтча аркылуу өткөн заттын санын билдирет. Демек, D_i чоңдугу стандарттык абалда диффузиянын сандык ченеми болуп саналат. D_i чоңдугу кыймылдуулукка пропорциялаш болгондуктан (14.3.6 - теңдеме) бөлүкчөнүн ылдамдыгына да пропорциялаш. Ылдамдык чөйрөнүн гидродинамикалык каршылыгына P тескери пропорциялаш. Илешкек чөйрөдөгү кыймылдагы коллоиддик бөлүкчөлөр үчүн P чөйрөнүн илешкектигине η пропорциялаш. Стокстун закону шар түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн төмөндөгүдөй жазылат:

$$U_i = \frac{f}{P} = \frac{f}{6\pi\eta r} \quad (14.3.7)$$

(14.3.7) жана (14.3.3) теңдемеден кыймылдуулукту аныктап, аны (14.3.6) теңдемеге койсо бөлүкчөнүн радиусу менен диффузиянын коэффициентин байланыштырып турган Эйнштейндин теңдемеси алынат:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r \cdot N} \quad (14.3.8)$$

D_i чоңдугу конвекция кубулушу жок болгон шарттарда, (14.3.5) - теңдемеден dc/dx -тин белгилүү маанилеринде элементтардык аянтча аркылуу диффузияланган заттын санын өлчөө менен аныкталат. Мындай жол менен аныкталган D нын мааниси жөнөкөй молекулалар жана иондор үчүн 10^{-5} , ал эми коллоиддик бөлүкчөлөр үчүн $10^{-7} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ барабар, б. а. 2-4 тартипке айырмаланып турат.

Бирок, так тажрыйбалык ыкмаларды колдонуп, бөлүкчөлөрдүн радиустарын аныктоо менен (14.3.8) теңдеменин жардамы менен D эсептелинет. Диффузия үчүн жазылган Эйнштейндин теңдемеси (14.3.8) D менен бөлүкчөлөрдүн орточо жылышы (14.1.3 - теңдеме) үчүн жөнөкөй байланышты алууга мүмкүнчүлүк берет:

$$\Delta x^2 = 2Dt \quad (14.3.9)$$

Бул теңдеменин аныктыгы тажрыйбада далилденген.

Молекулалык - кинетикалык теориянын негизги закондорунун негизделген. (14.3.9) теңдеме ар кандай (сфералык солватташкан жана заряддалган эмес жана аракеттенбеген) диффузиялануучу бөлүкчө: газдын молекуласы, эриген заттын жана коллоиддик бөлүкчөлөрдүн, мисалы, газдын катализаторлор же сорбенттер аркылуу диффузиялануу өлчөмүн аныктоо үчүн колдонулат.

Диффузиялык коэффициенти $5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ болгон коллоиддик бөлүкчөлөр 1 см аралыкты болжол менен үч жылда өтсө, ал эми кадимки молекулалар үчүн бир саат жетиштүү.

Демек, коллоиддик системалар үчүн абдан жай, бирок диффузиялануучу бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүн эсептегенге мүмкүнчүлүк берген, өлчөнүүчү диффузия мүнөздүү.

14.4 Суспензиялардын седиментациясы жана коллоиддик бөлүкчөлөрдүн чөгүү-диффузиялык тең салмактуулугу

Кесек дисперстүү системаларда дисперстик фазанын тыгыздыгы d чөйрөнүн тыгыздыгынан d_0 чоң болсо оордук күчтүн негизинде акырындап чөгөт же d_0 чоң d болсо, калкып чыгат. Оордук күч бөлүкчөнүн салыштырма массасына $m - m_0$ түз пропорциялаш:

$$P = g (m - m_0) \quad (14.4.1)$$

m - бөлүкчөнүн массасы, m_0 - бөлүкчөнүн көлөмүндөгү дисперстик чөйрөнүн массасы, g - оордук күчтүн ылдамдануусу.

Бөлүкчөлөр чөйрөдө (суюк, газ) жылып бара жатканда, Стокстун законуна ылайык (14.3.7), алардын ылдамдыктарынын чоңоюшуна жараша өсүүчү, ага каршы, чөйрөнүн илешкектигинин каршылык күчү f , бөлүкчөлөр бир калыптуу кыймылга келмиче таасир эте берет, б.а. стационардык абал орногондо бул күчтөр теңелет:

$$P - f = 0$$

(14.3.7) жана (14.4.1) теңдемелерден сфералык бөлүкчөлөрдүн

массасын $m_1 = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot d$, эске алуу менен төмөнкү алынат:

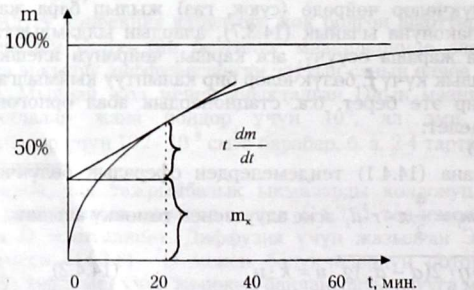
$$r = \sqrt[3]{9\eta / 2(d - d_0)g} \cdot u = k \cdot u \quad (14.4.2)$$

бул теңдеме, кесек дисперстүү бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүн аныктоо үчүн колдонулган, седиментациялык анализдин негизгин түзөт. Дисперстик анализдин бул түрү болгон бул ыкма чоң тажрыйбалык мааниси бар, себеби өнөр жай өндүрүшүнүн көрсөткүчү болгон дисперстүүлүк аныкталат. Мисалы, цемент, бетон, каолин,

пигмент, дарылар ошондой эле кум, топурак, бактерия, вирустардын өлчөмдөрү аныкталат.

Дисперстүүлүгү бирдей болгон суспензиялардын бөлүкчөлөрү бир калыпта чөккөндүктөн, чөгүп жаткан суспензия менен таза чөйрөнүн ачык чөгүү чегин пайда болот. Анын ылдамдыгын өлчөө менен (14.4.2) теңдемесинин жардамы менен бөлүкчөлөрдүн радиусу аныкталынат.

Бирок, чыныгы системаларда бөлүкчөлөрдүн дисперстүүлүгү бирдей эмес болгондуктан, өлчөмдөрүнө жараша чоңдору батыраак чөгөт, ал эми кичинелери жайыраак чөгүп, андан да кичинелери артта калып дисперстик чөйрө менен ачык чөгүү чегин пайда кылбайт, мындай учурда системадагы бөлүкчөлөрдү өлчөмдөрү боюнча бөлүштүрүү масалеси, б.а. айрым өлчөмдөгү бөлүкчөлөрдүн салыштырма санын табуу масалеси келип чыгат. Бул маселени чечүү үчүн, мисалы, суспензия айнек цилиндрге куюлуп, чөгүп жаткан чөкмөнүн салмагынын P t дан болгон көз карандылыгын ийри сызыгы (седиментациялык) чийилет. Чөгүү процесси токтогондо P максималдуу чегине жетет (14.4- сүрөт). m - t ийри сызыгына жаныма жүргүзүлсө, анын m огу менен кесилишкен чекиттеринен бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү боюнча бөлүнгөн фракциондук (фракция- айрым өлчөмдөгү бөлүкчөлөр, мисалы 1- 5 мкм - фракциясы) составы алынат.



14.4.- сүрөт. Седиментациялык ийри сызыгы

Бөлүкчөлөрдүн дисперстүүлүгүнүн өсүүсү менен коллоиддик бөлүкчөлөрдүн чөгүү ылдамдыктары кескин төмөндөп, чөгүү убакыттары айларга, жылдарга созулушу мүмкүн. Мисалы, кумдун

суудагы чөгүү убакытын карап көрөлү, $h = 10$ см (чөгүү жолунун бийиктиги):

	$h = 10$ см (чөгүү жолунун бийиктиги)				
r , мкм	50	10	5	1	0,1
t ,	12 с	5 мин	20 мин	8,5 саат	1 айдан көп

Идиштин түбүндө, бөлүкчөлөрдүн концентрацияланышына алып келүүгө седиментация процессине каршы, эритменин бардык көлөмдөрүнө бөлүкчөлөрдүн концентрациясынын барабарланышына алып келүүчү диффузия кубулушу таасир этет. Коллоиддик системаларда бул процесстердин болушу же болбошу бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнөн көз каранды. (14.1 - таблица).

14.1 - таблица

Диффузия менен седиментациянын таасири астында ар кандай өлчөмдөгү күмүштүн бөлүкчөлөрүнүн өткөн жолдору.

Бөлүкчөнүн диаметри, нм	1 секунда өтүлгөн аралык, нм	
	диффузия	седиментация
100	10000	67,6
1000	3162	6760
10000	1000	676000

Бул таблицадан диаметри 100 нм болгон бөлүкчөлөр абдан жай чөксө, өлчөмдөрү 1000 нм болгон бөлүкчөлөр үчүн чөгүү ылдамдыктары абдан жогору экендиги көрүнүп турат. Бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү канчалык кичине болсо, диффузия кубулушу ошончолук күчтүү байкалгандыктан бөлүкчөлөр бири- бири менен жабышып чоңойбосо седиментациянын күтүлбөшү да мүмкүн. Диаметри 1000 нм болгон бөлүкчөлөр үчүн, диффузия же седиментация кубулуштарынын таасири астында жүргөн, алардын жылуу аралыктары салыштырмалуу бири- бирине жакын. Бул процесстер бири - бирине жакындаганда седиментация- диффузиондук тең салмактуулук пайда болот. Тең салмактуулук абалда бөлүкчөлөрдүн бийиктикте бөлүнүшүнүн законун, атмосферада газдардын таралышы үчүн жазылган белгилүү Лапластын барометрдик теңдемесиндей эле, кинетикалык же термодинамикалык жол менен алууга болот.

1. Термодинамикалык жол. T , P , μ_1 жана башка сырткы күчтөр жок болгон учурда гравитациялык талаадагы системанын ар кандай чекиттериндеги тең салмактуулук төмөндөгүдөй жазылат:

$$\mu_l + E_l = \mu_2 + E_2 = \mu_h + E_h = \text{const} \quad (14.4.3)$$

$$E = m^1 ghN$$

мында, E - гравитациялык потенциал химиялык потенциалдай μ эле 1 молго таандык; $1,2,h$ - эркин алынган бийиктиктер; $m^1 = m - m_0 = m(d - d_0) / d$ бөлүкчөнүн чөйрөдөгү массасы б.а. салыштырма масса; d_0 - чөйрөнүн тыгыздыгы; $\mu_1 = \mu_0 + RT \ln C_1$. 1-жана 2- деңгээлде $\mu_1^0 = \mu_2^0$ экендигин эске алуу менен бирге (14.4.3) теңдеменин негизинде төмөндөгүнү алабыз:

$$RT \ln C_1 + m^1 gh_1 N = RT \ln C_2 + m^1 gh_2 N$$

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(h_2 - h_1) \cdot N \cdot (d - d_0)}{RTd} \quad (14.4.4)$$

Бул теңдеменин тарыхый мааниси, анын жардамы менен, молекулалык-кинетикалык теориянын негизги турактуулугу - Авогадронун саны алынган, Перрен өзүнүн классикалык тажрыйбаларында, эки ар кандай деңгээлде, өлчөмдөрү белгилүү болгон гумигут (кээ бир жыгачтардын коюланган илешме ширеси) бөлүкчөлөрүн микроскоп аркылуу эсептөө менен (14.4.4) - теңдемени колдонуп, Авогадро саны үчүн азыркы маалыматтарга жакынкы санды алган: $N = 6.7 \cdot 10^{23}$.

2. Кинетикалык жол. Больцмандын законунун негизинде төмөндөгүлөр жазып алынат:

$$n_1 = n_0 \exp(-E_1/kT); \quad n_2 = n_0 \exp(-E_2/kT);$$

же бул теңдемелердин катышынын логарифмасы төмөнкү теңдемени берет:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = E_2 - E_1 \quad (14.4.5)$$

$n_1/n_2 = C_1/C_2$ жана $k = R/T$ экендигин эске алсак, бул теңдемеден (14.4.4) теңдеме алынат.

Азыркы мезгилде эки ар кандай деңгээлде бөлүкчөлөрдү эсептөө ыкмасын колдонуп, алардын массасы менен радиустары аныкталынат. Мында, седиментациялык тең салмактуулуктун абдан жай орношун эске алуу керек, анын орноо убакыты g^2 тескери пропорциялаш. Перрендин тажрыйбасында C_1/C_2 туруктуу катышы болжол менен жети күндө орногон.

Газдарга караганда, коллоиддик бөлүкчөлөрдүн бийиктикте өлчөмдөрү боюнча бөлүнүшү абдан кескин. Баштапкы деңгээлге салыштырмалуу, бөлүкчөлөрдүн санынын эки эсе азайтуу бийиктигин белгилеген ($C_1/C_2 = 2$), мүнөздүк бийиктик $h_{1/2}$, өлчөмү микрон болгон бөлүкчөлөр үчүн ондогон микрон болсо, ал эми атмосферадагы газдар үчүн $h_{1/2} = 5,5$ км. ЖМКлардын эритмелеринде мүнөздүк бийиктик, мисалы, белоктордун эритмелеринде бир топ чоң (мисалы $mN = M_v = 40000$ жана $d = 1,3 \text{ г/см}^2$ үчүн $h_{1/2} = 20$ м).

Демек микроскопто көрүнбөгөн бөлүкчөлөрдүн массасы менен өлчөмдөрүн бул ыкманын жардамы менен аныктоого кыйын. Себеби, кадимки өлчөмдөгү лабораториялык идиштерде, бөлүкчөлөрдүн концентрациясынын бийиктиктеги өзгөрүшү байкалбайт.

Ошондуктан, седиментациялык тең салмактуулуктар борборго умтулчу күчтүн тааласында изилденет. Бул учурда

$$E = mW^2(P_2^2 - P_1^2)/2,$$

мында, W - айлануунун жыштыгы ; P - айлануу огуна чейинки аралык. $mN = M_v$ - экенин эске алуу менен бул теңдемени (14.4.4) - теңдемеге койсо төмөнкү алынат :

$$M_v = \frac{2RTd \ln(C_1 / C_2)}{w^2(d - d_0)(p_2^2 - p_1^2)} \quad (14.4.6)$$

Мындай изилдөөлөр абдан чоң айлануу ылдамдыктарына ээ болгон ультрацентрифугаларда жүргүзүлөт.

Ошентип, коллоиддик системалардын молекулалык - кинетикалык касиеттеринен, молекулалык эритмелерге салыштырмалуу, өзгөчөлүктөрүнө карабастан, алардын абалы жалпы закон ченемдүүлүккө баш ийет.

15. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАРДЫН ОПТИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ

15.1 Жарыктын чачыроосу

Дисперстик системалардын оптикалык касиеттеринен алардын түзүлүшүн, бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү менен формалары изилденип, концентрациялары аныкталат. Оптикалык методдор менен жөнөкөй микроскоптордо көрүнбөгөн бөлүкчөлөрдүн да касиеттери изилденет.

Коллоиддик эритмелердин молекулалык - кинетикалык жана оптикалык касиеттерин чогуу изилдөө чоң мааниге ээ. Макросистемаларга караганда микросистемалардын оптикалык касиеттеринин бир топ өзгөчөлүктөрү бар.

Дисперстик системалар (аэрозолдор, золдор) аркылуу жарык жиберилгенде анын система аркылуу өтүшү менен бирге жутулушу, чагылышы жана чачырашы мүмкүн. Мындай система-ардан чачыраган жарыктын интенсивдүүлүгү, аны түзгөн ар бир бөлүкчөдөн чачыраган жарыктын интенсивдүүлүктөрүнүн суммасына барабар. Бөлүкчөлөрдөн чачыраган жарык системанын чегинен өткөнчө кайрадан чачырашы мүмкүн.

Бөлүкчөлөрдөн чачыраган жарыктын мүнөзү, жарыктын толкун узундуктары (λ) менен бөлүкчөлөрдүн радиустарынан (r) көз каранды жана бул чоңдуктардын катышына жараша үч областка бөлүнөт:

1. Чоң бөлүкчөлөр үчүн $r \gg \lambda$ болгондо таза геометриялык чагылуу байкалат. Бөлүкчөнүн ар кандай бетине түшкөн жарык, ар кандай бурч менен чагылат. Чоң бөлүкчөнүн алдыңкы бетине ($S = 2\pi r^2$) түшкөн жарык, толугу менен каптал жактарына чачырайт. Эгерде бирдик көлөмдөгү чөйрөдө чагылдыруучу v бөлүкчө болсо, анда калыңдыгы l болгон чөйрөдө чачыраган нурдун үлүшү төмөндөгүдөй аныкталат:

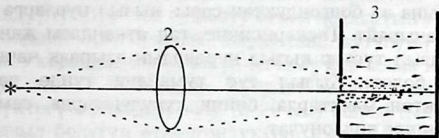
$$I_{\text{нур}} = I_0 S v l$$

I_0 - системага берилген нурдун агымы же жарыктын ургалдуулугу (интенсивдүүлүгү).

2. $r = \lambda$ болгондо, дифракциондук чачыроо орун алат. Мындай шарттарда чачыроонун коэффициенти r , λ жана чөйрөнүн сынуу көрсөткүчүнөн татаал көз карандылыкта болот.

3. $r \ll \lambda$ болгондо, б.а. абдан кичине бөлүкчөлөрдөн чачыраган жарыктын анализи Релей тарабынан иштелип чыккан.

Коллоиддик эритмени каптал жагынан нурдантканда жылтылдаган конустун пайда болушу Дж. Тиндаль (1868) тарабынан байкалып жана бул кубулуш автордун урматына "Тиндальдын конусу" деп аталган. (15.1- сүрөт).



15,1-сүрөт. Тиндальдын эффектиси 1- жарык булагы; 2 - оптикалык линза; 3 - коллоиддик эритме

Башта бул кубулушту коллоиддик эритмелерге гана таандык деп келишкен, кийинчерээк дисперстүүлүгү боюнча алардан кичине жана чоң системаларда да байкалган. Коллоиддик эритмелер чыныгы эритмелерден жарыкты чачыратышы боюнча түздөн-түз айырмаланат б.а. Тиндальдык кубулушту пайда кылуусу менен, Тиндальдык конустагы кээ бир жалтылдоолор, кесек дисперстүү бөлүкчөлөрдүн болушун көрсөтөт, аларга жарыкты чагылдыруу да мүнөздүү. Мындай кубулуштар аэрозолдордо жана суспензияларда ачык байкалат. Тиндальдык конус чыныгы эритмелерде байкалбайт.

Жарыкты жутпаган жана өткөрбөгөн сфера түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн жарыктын чачырашынын теориясын Дж. Релей (1871- 1899) иштеп чыккан жана бул кубулушту мүнөздөгөн төмөнкү теңдеме сунуш кылынган :

$$I_{\text{чач}} = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left[\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right]^2 I_0 \quad (15.1.1)$$

λ - жарыктын толкун узундугу; I_0 - системага берилген жарыктын ургалдуулугу (интансивдүүлүгү); V - бөлүкчөнү көлөмү ν -бирдик көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн саны; n_1 - жана n_0 - дисперстик фаза менен чөйрөнүн сынуу көрсөткүчтөрү; $I_{\text{чач}}$ -бирдик көлөмдөгү бөлүкчөлөрдөн чачыраган жарыктын ургалдуулугу. $I_{\text{чач}}$ чоңдугу n_1 -п чоңдуктарынын айырмаларынын чоңоюшу менен өсөт. Ал эми $n_1=n_0$ болгондо жарыктын чачыроосу жоголот. Көпчүлүк ЖМКнын эритмелери үчүн бул айырма аз, ошондуктан суспензиддүү золдордон айырмаланып начар жарыктанат. Чачыраган жарыктын ургалдуулугу бөлүкчөнүн экинчи даражадагы көлөмү ме-

нен концентрациясына түз, ал эми түшкөн жарыктын толкун узундугунун төртүнчү даражасына тескери пропорциялаш. Демек кичине толкун узундуктарына ээ болгон жарык интенсивдүү чачырайт. Асмандын көк болушу да ушул себептен, себеби көрүнүүчү спектрдин областындагы көк нурлар кичине толкун узундуктарына ээ болгондуктан сары-кызыл нурларга караганда көбүрөөк чачырайт. Тескерисинче, таң аткандагы жана күн баткандагы кызыл түстөр кызыл нурлардын азыраак чачырашынын себебинен болот. Кызыл түс тумандуу түндө да алыстан көрүнгөндүктөн маяктарда, бийик курулуштарда, самолеттордо белги катарында колдонулат.

Релейдин теңдемесин колдонуу менен тажрыйбада C, V аныкталат.

Металлдардын золдору жарыкты күчтүү жуткандыктан Релейдин теңдемеси алар үчүн аткарылбайт.

15.2. Жарыктын жутулушу

Жарык толкуну электромагниттик талаанын энергиясынын агымын кошо ала жүргөндүктөн, бөлүкчөлөр менен өз ара аракеттенгенде жутулуп молекула менен атомдордогу заряддардын термелүү энергияларна өтөт. Идеалдык чөйрөдө мезгилдүү термелүүдөгү дипол, жарык толкундары жыштыгы менен энергиясын өзгөртпөстөн баштапкы интерференцияланган экинчи жарык толкундарын пайда кылат.

Реалдык телолордо электрдик заряддардын термелүү энергиялары толугу менен кайрадан электромагниттик толкундар менен чыкпастан, анын бир бөлүгү энергиянын башка формаларына өтүшүнүн негизинен жылуулукка өтөт. Атомдордун ичиндеги бул кагылышууда электрдик заряддардын термелүү энергиялары атомдордун сырткы баш аламан кыймылын пайда кылат. Электромагниттик толкун металлдарда эркин электрондордун термелүү кыймылын пайда кылат, топтолгон ашыкча энергия өз кезегинде кристаллдык торчонун иондоруна өтүп, торчону ысытат.

Жарыктын чөйрөдө жутулушунун негизинде өткөн жарыктын интенсивдүүлүгү, түшкөн жарыктын интенсивдүүлүгүнөн дайыма кичине. Ар бир чөйрө өзүнүн физика-химиялык касиеттерине жараша жарыктын спектринин белгилүү бөлүгүн тандап жутат. Чыныгы эритмелердей эле жогорку дисперстик системалар аркылуу өтүп жаткан жарыктын энергиясы жутулуу менен бирге чачыроонун негизинде да азайгандыктан, коллоиддик эритмелер үчүн

колдонулган Ламберт - Бердин теңдемесинде жарыктын чачыроосу да эске алынат :

$$I = I_0 \cdot \exp(-k \cdot l \cdot C) \quad (15.2.1)$$

k - жарыктын чачыроосун да камтыган жутулуунун коэффициенти; l - системанын калыңдыгы; I_0 - түшкөн жарыктын ургалдуулугу (интенсивдүүлүгү); I - зол аркылуу өткөн жарыктын ургалдуулугу.

Коллоиддик эритмелерде жарыктын жутулушу дисперстүүлүгүнөн көз каранды, бөлүкчөнүн өлчөмү канчалык кичине болсо, ошончолук кыска толкундар жутулат. Мисалы, жогорку дисперстүүлүктөгү алтындын золу (λ - 20 нм) жарыктын көк бөлүгүн жутуп кызыл бөлүгүн өткөргөндүктөн, кызыл түскө боелот. Ал эми AuCl_3 тузунун эритмесиндеги Au^{+3} иону берген түскө жакынкы түстү абдан жогорку дисперстүүлүктөгү алтындын золу берет. Ошондой эле щелочтуу металлдардын бууларынын түсүнө жакынкы түстү алардын органоколдору берет. Демек, дисперстүүлүктүн үзгүлтүксүз өсүшү менен коллоиддик эритмелердин молекулалык же иондук эритмелерге өтөрү байкалып турат. Составында жогорку дисперстүү металлдарды кармаган минералдардын, түстүү айнектердин, баалуу металлдардын жана самоцветтердин боелушу, жарыкты тандап жутуу жана чачыроо кубулуштарынын негизинде болот. Мисалы Рубин алюминийдин кычкылындагы хром же алтындын коллоиддик эритмеси. Краскалар менен эмалдардын боелушу металлдардын (титан, темир, калай, жез ж.б.) кычкылдары менен туздарынан жасалган пигменттердин дисперстүүлүгүнө жана составына жараша болот.

15.3 Дисперстик системаларды оптикалык методдор менен изилдөө

Оптикалык методдор дисперстик системалардын түзүлүшүн жана составын изилдөөдө кеңири колдонулат. Алардын жардамы менен системанын дисперстүүлүгү, формасы жана бөлүкчөлөрдүн түзүлүшү, адсорбциялык катмарлар менен жарым өткөргүчтөрдүн составы, калыңдыгы жана торчолордун өлчөмдөрү аныкталат. Өлчөмдөрү 5 мм ден чоң бөлүкчөлөрдү куралсыз эле изилдөө мүмкүн болсо, ал эми 0,5- 5,0 мм үчүн лупаны колдонсо жетиштүү. Өлчөмдөрү $0.5 \cdot 10^{-6}$ - 0,5мм болгон бөлүкчөлөр үчүн жарык микроскоптору колдонулат.

Бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү салыштыруу жана эсептик методдор менен ошондой эле түздөн- түз аныкталат. Салыштыруу ме-

тоддорунда изилденүүчү бөлүкчө, өлчөмү белгилүү болгон эталондук бөлүкчөгө салыштыруу аркылуу изилденет. Бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү абдан кичине болгон учурларда эсептик методду колдонсо болот. Бул методдо тыгыздыгы (d) жана массасы (m) белгилүү болгон пробада бөлүкчөлөрдүн саны v аныкталып, алардын өлчөмдөрү табылат :

$$m = \frac{4}{3} \pi r^2 d v \quad \text{же} \quad r = \frac{3m}{4\pi d v} \quad (15.3.1)$$

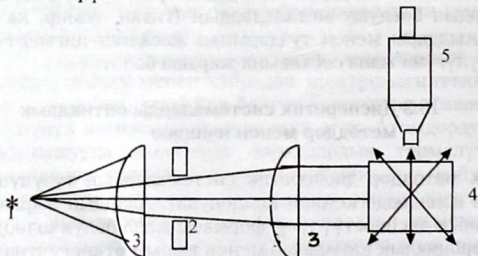
шар формасындагы бөлүкчөлөр үчүн.

$$m = I^3 d v \quad \text{же} \quad I = \frac{m}{d v} \quad (15.3.2)$$

куб түрүндөгү бөлүкчөлөр үчүн.

15.3.1. Ультра- жана электрондук микроскоп

Ультрамикроскоптун жардамы менен өлчөмдөрү 3- 150нм болгон бөлүкчөлөрдү изилдөөгө болот. Бул методдо коллоиддик эритме аркылуу өтүп жаткан жарыктын чачырашын каптал жагынан микроскоптун жардамы менен карап изилденет (15.2-сүрөт) б.а. айрым бөлүкчөлөрдөн чачыраган жарык нуру микроскоптон көрүнөт.



15.2-сүрөт. Ультрамикроскоптун түзүлүшү: 1 - жарыктын булагы; 2 - жылчык; 3 - линза; 4 - эритме; 5 - микроскоп

Ультрамикроскоптун жардамы менен пробадагы бөлүкчөлөрдүн саны табылып, (15.3.1) жана (15.3.2) теңдемелерге окшогон теңдемелер менен бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү эсептелинет :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C}{4\pi d\nu}} \quad \text{жана} \quad a = \sqrt[3]{\frac{C}{d\nu}}$$

r - шар түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн радиустары; a - куб түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн кырынын узундугу; ν - бөлүкчөлүк концентрация; d - бөлүкчөнүн тыгыздыгы.

Электрондук микроскоптун жардамы менен ультра-микроскопто байкалбаган бөлүкчөлөр изилденет. Мында, изилденүүчү система аркылуу берилген электрондордун агыны элекромагниттик талаанын жардамы менен фокусталат. Чоңойтулган сүрөттөөлөр экранга берилет. Электрондук микроскоп коллоиддик бөлөкчөлөрдү, макромолекулаларды же алардын түзүлүшүн көрүүгө мүмкүндүк берет. Электрон, электрондун ылдамдыгына (u) жана массасына (m) тескери пропорциялаш болгон толкун узундук менен салыштырылат:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u} \quad (15.3.3)$$

h - Планктын турактуулугу.

Электрондук агындын булагында ("электрондук пушка") колдонулган күчтүү электрдик талаа, электрондорду $\lambda = 10^{-8} - 10^{-9}$ нм ге жооп берген ылдамдыктарга чейин ылдамдатат. Бул маанини (15.3.3) теңдемеге койсо, электрондук микроскоптун айрым молекулаларды сезгенге мүмкүнчүлүгү жеткендиги байкалат. Бул ыкманы абдан жука катуу заттар үчүн гана колдонууга болот. Бул максатта коллоиддик эритме айнекте жайылтылып, кургатылгандан кийин гана изилденет. Бирок, кургатылган заттын касиеттери суюк эритмеге салыштырмалуу бир топко айырмалангандыктан, байкалуучу чоңдуктардын маанилеринин айырмачылыгы чоңоет.

Демек, электрондук микроскоп ультрамикроскоптун айырмаланып, айрым жылтылдоолорду сезбестен кадимки бөлүкчөлөрдү алардын өлчөмдөрү менен формаларын байкоого мүмкүндүк берет. Азыркы учурда айрым атомдордун жана металлдардын беттериндеги дефектердин сүрөттөөлөрүн алууга мүмкүнчүлүгүн берген микроскоп колдонулууда.

15.3.2. Нефелометрдик өлчөөлөр

Бул методдо эталондук жана изилденүүчү золдордон чачыраган жарыктын күчтөрү салыштырылып изилденет. Ал үчүн (15.1.1) теңдемедеги турактуу чоңдуктарды белгилеп :

$$24\pi^3 \left[\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right]^2 = K$$

аны төмөндөгүчө өзгөртүп жазып алабыз :

$$I = K \frac{vV^2}{\lambda^4} \quad (15.3.4)$$

Бөлүкчөлөрдүн санын концентрациясына пропорциялаш болгонун эске алсак, анда шар түрүндөгү бөлүкчөлөрдүн саны төмөндөгүдөй эсептелинет :

$$v = \frac{c}{V} \quad (15.3.5)$$

Бул теңдемени (15.3.4)- теңдемеге койсо, төмөнкү теңдеме алынат

$$I = K \frac{c \cdot V}{\lambda^4} = \frac{4}{3} \pi K \frac{C \cdot r^3}{\lambda^4}$$

Берилген толкун узундуктагы турактуу чоңдуктарды K^2 менен белгилесек, анда төмөнкү алынат :

$$I = K^2 C r^3 \quad (15.3.6)$$

Эми бирдей концентрациядагы ар кандай дисперстүүлүктөгү AuI дун золдору үчүн, (15.3.6) теңдемени, бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү үчүн төмөндөгүдөй өзгөртүп жазабыз :

$$r_3 = \frac{J_3}{K^1 C} \quad r = \frac{J}{K^1 C} \quad (15.3.7)$$

Бул теңдемелерди бирин экинчисине бөлсөк төмөнкү алынат :

$$\frac{r}{r_3} = \frac{j}{j_3} \quad (C = \text{const болгондо}) \quad (15.3.8)$$

Мында r_3 жана r - эталондук жана изилденүүчү бөлүкчөлөрдүн радиустары; J_3 жана J - эталондук жана изилденүүчү эритмеден чачыраган жарыктын ургалдуулугу.

Эгерде, бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү бирдей, ал эми золдордун концентрациялары ар башка болсо, анда (15.3.7)-теңдемелер төмөндөгүдөй өзгөртүлүп, золдордун белгисиз концентрациялары табылат :

$$\frac{C}{C_3} = \frac{J}{J_3} \quad (V = \text{const болгондо}) \quad (15.3.9)$$

C_3 - концентрациясы белгилүү болгон золдун эритмесинин концентрациясы.

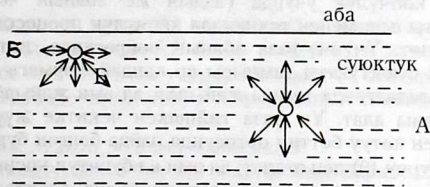
Ошентип, чачыроолордун интенсивдүүлүктөрүн салыштыруу менен золдордун өлчөмдөрү же концентрациялары өлчөнөт. Мындай өлчөөлөр нефелометрлерде жүргүзүлөт.

16. БЕТТИК КУБУЛУШТАР

Беттик катмарлардын түзүлүшүн, составын жана касиеттерин окуу коллоиддик химиянын негизги масалеси болуп эсептелет.

16.1 Фазалардын бөлүнүү беттериндеги эркин энергия

Фазалардын беттериндеги катмарларда ашыкча энергиянын топтолушу ар кандай жол менен далилденет. Мисалы, аба менен байланышта турган суюктуктун бетиндеги ар бир молекула, анын көлөмүндөгү молекулалардан өз ара аракеттенүү күчтөрү боюнча айырмаланып турат (16.1-сүрөт). Суюктуктун көлөмүндөгү ар бир молекулага (А) бардык жагынан бирдей күч аракет эткендиктен, тең аракеттенүү күчтөрүнүн суммасы, өз ара жоюлушуп, нөлгө барабар болот. Ал эми аба менен чектелген суюктуктун бетиндеги молекулага Б, абага караганда суюктук жактан ашыкча ар кандай түрдөгү тартылуу күчтөр таасир эткендиктен, беттеги молекулаларга таасир эткен жалпы тартылуу күчтөрдүн суммасы суюктук жактан чоң болуп, тең аракеттенүү күчтүн багыты суюктуктун көлөмүн көздөй перпендикуляр болот. Фазалардын беттериндеги бардык молекулалар ушундай жоюшулбаган күчтөрдүн таасири астында жайгашкан.



16.1-сүрөт. Суюктун бетиндеги Б жана көлөмүндөгү А молекулаларга тасир эткен күчтөр

Суюктуктун көлөмүндөгү молекулаларды бетине чыгаруу учурунда, молекулалардын ортосундагы тартылуу күчтөрдү үзүү үчүн жумуш аткарылат. Изотермикалык шарттарда бул жумуш, беттик эркин энергиянын өсүшүнө алып келет. Ошондой эле катуу заттарды майдалоо учурунда, молекулалардын ортосундагы байланыштарды үзүүгө жумшалган жумуш да эркин энергиянын чоңоюшуна алып келет. Мындай учурларда дисперстик фазанын көлөмү туруктуу калуу менен бирге жалпы беттик аянты чоңоет. Бул жумуштун (ΔW) өлчөмү изотермикалык шартта, беттик эркин энергия (ΔG) өсүшүнө барабар:

$$\Delta W = \Delta G = \sigma_1 n \quad (16.1.1)$$

σ_1 - бир молекуланы фазанын ичинен бетине которууга жумшалган жумуш, n - фазанын ичинен бетине которулган молекулалардын жалпы саны.

Изотермикалык шартта беттик эркин энергиянын өзгөрүшүнө алып келген жумуштун беттик аянтка болгон катышы бирдик беттин пайда болуу жумушуна барабар болот:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta S} \quad (16.1.2)$$

σ - бирдик беттик аянттын пайда болуу жумушу. Фазалардын чектериндеги молекулалардын ортосундагы жоюлушпаган тартылуу күчтөрүнүн негизинде болгон бул энергиялык параметр чоңдугу боюнча - беттик тартылышка барабар.

16.2. Нымдоо (смачиваемость)

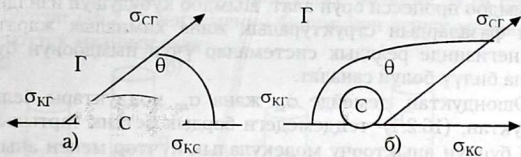
Бири-биринде аралашпаган үч фазанын тийишүү чегинде суюктук менен катуу телонун же суюктук менен суюктуктун ортосундагы өз ара аракеттенүүлөрү нымдоо деп аталат. Бул беттик кубулуштар көпчүлүк учурда газдын же абанын чөйрөсүндө жүрүп, жаратылыш менен техникада көпчүлүк процесстерге таасирин тийгизет. Үчүнчү фаза абанын чөйрөсүндө, катуу бетке тамчылаткан суюктуктун тамчысы ар кандай формага ээ болот. Катуу бет нымдалганда тамчы жайылат, ал эми жайылбаса, сфералык форманы алат. Үч фаза тийишкен чекитке жүргүзүлгөн жаныма менен катуу беттин ортосунда пайда болгон бурч нымдоонун четки бурчу (θ) деп аталат; ал эми ал бурчтун косинусу нымдоо кубулушунун сандык мүнөздөмөсү болуп эсептелет (16.2-сүрөт).

Катуу телонун беттик энергиясы, анын беттик тартылышына ($\sigma_{кр}$) барабар жана бул энергия тамчы жайылганда азаят, б. а. тамчыны жайылтууга жумшалат. Ал эми катуу тело менен суюктуктун ортосундагы чектеш тартылыш $\sigma_{кс}$, тескерисинче, тамчынын жыйрылууга умтулат б.а. беттик аянттын азайышы менен беттик энергия азаят. $\sigma_{кр} > \sigma_{кс}$ болгондо тамчы өз алдынча жайылат, мында чоң эркин энергияга ээ болгон бетти кичине эркин энергияга ээ болгон бет менен алмаштырууда системанын энергиясы азаят. Бирок, бул учурда суюктук - газдын (СГ) чегиндеги беттик катмардын эркин энергиясы өсөт.

$\sigma_{кр} - \sigma_{кс}$ жана $\sigma_{сг}$ чоңдуктарын сапаттык жактан салыштыруу менен процесстин токтолушун же (16.2 - сүрөт); а) $\sigma_{кр} - \sigma_{кс} > \sigma_{сг}$ болгондо чектелбеген жайылууну алдын ала айтса болот.

$\sigma_{кр} < \sigma_{кс}$ болгондо тамчынын жыйрылуу (кысылуу) учурунда системанын эркин беттик энергиясынын $s\Delta\sigma$ төмөндөшү тийишкен беттин өз алдынча азайышына алып келет (16.2- сүрөт б).

Катуу телонун суюктук менен нымдалышынын сан маанисин алуу үчүн, химиялык жактан инерттүү телонун нымдалышын карайлы (16.3 - сүрөт).



16.2- сүрөт. Катуу бетте тамчынын жайылышы. а - нымдоочу суюктук ($\sigma_{кр} > \sigma_{кс}$); б - нымдобоочу суюктук ($\sigma_{кр} < \sigma_{кс}$)

Нымдоонун чегин (L) төмөн көздөй чексиз кичине аралыкка $AB=dh$ жылдырганда KT бетин чоңойтууга жумшалган жумуш $Ldh\sigma_{кр}$ болот. Ошол эле учурда KC жана CT беттеринин азайышынын негизинде системанын энергиясынын төмөндөшү төмөнкүгө барабар:

$$Ldh\sigma_{кс} + LBD\sigma_{сг} = Ldh\sigma_{кс} + Ldh\sigma_{сг} \cos\theta$$

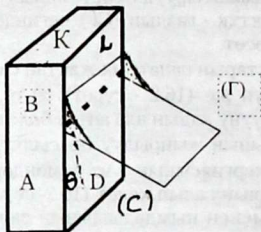
Тең салмактуулукта бул эки энергия бири-бирине барабар болот:

$$Ldh\sigma_{кр} = Ldh\sigma_{кс} + Ldh\sigma_{сг} \cos\theta$$

же
$$\cos\theta = (\sigma_{кр} - \sigma_{кс}) / \sigma_{сг} \quad (16.2.1)$$

Бул теңдеме нымдоонун абалын аныктаган, Юнганын законунун математикалык туюнтмасы болуп саналат. Ал сапаттык анализден келип чыккан тыянактар менен дал келип турат:

$$\begin{aligned} \sigma_{кг} > \sigma_{кс} \text{ болгондо: } \cos\theta > 0, \theta < 90 \text{ (нымдоо)} \\ \sigma_{кг} < \sigma_{кс} \text{ болгондо: } \cos\theta < 0, \theta > 90 \text{ (нымдоо жок)} \\ \sigma_{кг} = \sigma_{кс} \text{ болгондо: } \cos\theta = 0, \theta = 90 \end{aligned} \quad (16.2.2)$$



$$AB = dh; \cos\theta = \frac{BD}{AB}$$

Демек, θ бурчунун мааниси 0° тан 180° ка чейин өзгөрөт. $0 < 90$ болгондо нымдоо процесси орун алат. Нымдоо кубулушун изилдөөнүн максаты фазалардын структуралык жана химиялык жаратылышынын негизинде реалдык системалар үчүн нымдоонун бурчун алдын ала билүү болуп саналат.

Ошондуктан, демейде $\sigma_{кг}$ жана $\sigma_{кс}$ чоңдуктары белгисиз болгондуктан, (16.2.1)- теңдемедеги бардык беттик тартылыштар менен θ бурчун аныктоочу молекулалык күчтөр менен анын жумштарын билүү максатка ылайык.

Фазанын ичиндеги молекулалардын ортосундагы күчтөрдү когезиялык, ал эми эки ар кандай фазалардын молекулаларынын ортосундагы күчтөрдү адгезиялык деп атайлы. Мунун негизинде когезиялык жумуш фазаны жара кесүүгө жумшалган жумушка барабар жана бирдик аянт үчүн эсептелинет. Фазаны жара кесүүдө эки бирдей жаңы фаза пайда болгондуктан, когезиялык жумуш (W_k) абсолюттук чоңдугу боюнча эки эселенген беттик тартылышка барабар (16.4 - а сүрөт):

$$W_k = 2\sigma_{ст} \quad (16.2.3)$$

Адгезия жумушу да бирдик бет үчүн аныкталынып, чектешкен эки фазанын ортосундагы беттик катмарларды ажыратууга жумшалган жумушка барабар болот (16.4 - сүрөт).

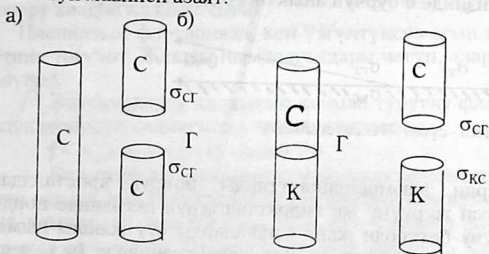
Мисалы, катуу жана суюк фазаларды бөлүүгө жумшалган адгезиялык жумуш (W_a) төмөндөгүдөй аныкталынат (16.4.6-сүрөт).

$$W_a = \sigma_{cr} + \sigma_{кг} - \sigma_{кс} \quad (16.2.4)$$

Бул теңдеме Дюпрдын теңдемеси деп аталып, адгезия учурунда энергиянын сакталуу законун чагылдырат. Фазалар ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөр- W_a канчалык чоң болсо, алардын чектеш беттик тартылышы $\sigma_{кс}$ ошончолук кичине болоору (16.2.4) - теңдемеден көрүнүп турат. Бул корутундунун физикалык мааниси, өз ара аракеттенишүү күчтөрүнүн жумушунун негизинде системанын эркин энергиясы азаят дегендик болуп саналат. (16.2.1) теңдемени эске алуу менен бирге Дюпрдын теңдемесин төмөндөгүдөй өзгөртүп жазып алабыз:

$$W_a = \sigma_{cr} (1 + \cos\theta) \quad (16.2.5)$$

Тажрыйбада σ_{cr} менен $\cos\theta$ ны өлчөө менен W_a табылат. Адгезия жумушу канчалык чоң болсо, $\cos\theta$ б.а. нымдоо ошончолук чоң болот. Ошентип, фазалардын ортосундагы өз ара аракеттенүү күчтөрү (адгезия күчтөрү) тамчыны жайылтууга аракет этсе, ошол эле учурда когезия күчтөрү тамчынын жайылышына тоскоол болуп, аны жарым сферага чейин жыйрылтат, анткени W_a га пропорциялаш болгон (16.2.1) теңдеменин бөлүмүнүн өсүшү менен $\cos\theta$ нын абсолюттук мааниси азаят.



16.4 - сүрөт. Когезия жана адгезия түшүнүктөрүн түшүндүрүү үчүн мисалдар

Нымдоонун шартын $\cos\theta > 0$, (16.2.5) теңдеме жумуш боюнча көрсөтө алат. (4.2.3) теңдемени эске алуу менен төмөнкү алынат:

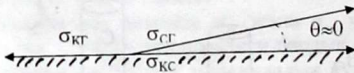
$$W_a > 0,5w \quad (16.2.6)$$

(16.2.5) теңдемеден $\theta = 180^\circ$ болгондо, $\cos\theta = -1$ жана $W_a = 0$ болуп, нымдоо толук жоюлат дегендикке жатат. Бул шарттын физикалык мааниси жок, анткени чектешкен эки фазанын ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөр толук жоюлушу мүмкүн эмес. Тажрыйбада нымдоонун бурчу 150° тан чоң болгон учурлар кездеше элек.

$W_a = W_c$ болгондо (16.2.5 - теңдеме), $\theta = 0$ болгондуктан чексиз жайылуу болот жана $\sigma_{кг} \gg \sigma_{кк} + \sigma_{сг}$ (16.5- сүрөт). Адгезия жана когезия жумуштарынын айырмасы $w_a - w_c$ жайылуунун коэффициенти деп аталат:

$$w_a - w_c = \sigma_{кг} - (\sigma_{кк} + \sigma_{сг}) \quad (16.2.7)$$

$w_a > w_c$ болгон шарт (16.2.5)- теңдемеге каршы келерин белгилей кетүү зарыл, ал боюнча $w_a < w_c$. Чындыгында (16.2.5) теңдемеге Юнганын закону сыяктуу эле тең салмактуулук шарты менен чектелет, чексиз жайылуу тең салмаксыз абалда болгондуктан, ага (16.2.1) жана (16.2.5) теңдемелерди колдонууга болбойт. (16.2.3)-(16.2.5) теңдемелер фазалардын жаратылыштары жана полярдуулуктары менен байланыштуу болгон w_a жана w_c чоңдуктарынын негизинде θ бурчун аныктоого мүмкүнчүлүк берет.



16.5 - сүрөт. Чексиз жайылуу

Айнектерди, алюмосиликаттарды, иондук кристаллдарды, иондорду алып жүрүүчү же гидратташуунун негизинде иондорду пайда кылуучу беттерди жана башкаларды суу жакшы нымдайт. Бул учурда ион-диполдук өз ара аракеттенишүү (w_a), диполь-диполдук аракеттенишүүдөн w_c чоң. Парафин ж.б. полярсыз заттарды суу нымдабайт, анткени күчтүү полярдуу суюктук -суу үчүн w_c өтө жогору. $\sigma_{сг}$ жана w_c чоңдуктары кичине болгон суюктуктар (гептан, этил спирти, бензол, ацетон ж.б.) ар кандай катуу беттерди нымдай алат. Тескерисинче, абдан чоң $\sigma_{сг}$ ($\sigma_{сг} = 470 \cdot 10$ нм) мааниге ээ болгон сымал, кээ бир металдарды эсепке албаганда, катуу беттерди нымдабайт.

16.3. Флотация (калкытып бөлүп алуу)

Флотация тандап нымдоо процессине негизделген. Анын негизги түрлөрүнө майлуу, көбүктүү жана пленкалык флотациялар кирет.

Флотациялык жол менен тоо-кен өнөр жайларында майдаланган кен (руда) бош тектерден (порода) бөлүнүп алынат. Эң кеңири тараганы - көбүктүк флотация, ал төмөндөгүдөй жүргүзүлөт. Майдаланган тоо кендерин пульпа (коюу суспензия) алынганга чейин суу менен аралаштырып, пульпа аркылуу төмөндөн жогору көздөй үзгүлтүксүз абанын көбүкчөлөрү берилет. Көбүк пайда кылуучу атайын заттарды кошкондо, пульпада аба менен суунун чегинде чоң беттик аянттарга ээ болгон көбүктөрдүн пайда болушуна шарт түзүлөт. Бош тектердин (кварц, алюмосиликаттар) бөлүкчөлөрүнө караганда, таза металл же анын сульфиддерин (ионогендүү эмес жаратылыштагы) кармаган кендин бөлүкчөлөрү суу менен начар нымдалгандыктан, көбүкчөлөргө жабышып калкып чыгат. Ал эми бош тектердин бөлүкчөлөрү суу менен нымдалышып, анын фазасында кала берет.

Майлуу флотация учурунда көбүктүн ордуна эмульсия колдонулат. Майдын тамчыларын төмөндөн жогору көздөй койо бергенде, кендин гидрофобдуу бөлүкчөлөрү май менен жабышып, жогору көздөй калкып чыгат.

Пленкалык флотацияда, кен үзгүлтүксүз агып жаткан суунун бетине төгүлөт. Жакшы нымдалгандары чөгүп, алар бири-биринен бөлүнөт.

Бөлүкчөлөрдү калкытып кармап туруучу флотациялык күч бөлүкчөлөрдүн салмагынан чоң болушу зарыл:

$$f = \sigma_{\text{кк}} + \sigma_{\text{кр}} - \sigma_{\text{кр}} = (1 - \cos\theta) > 0$$

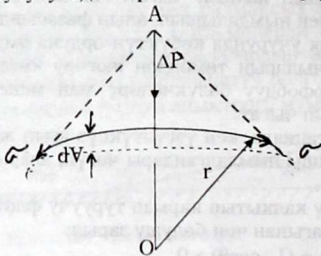
Бул шарт бөлүкчөлөрдү майдалоо менен жетишилет, анткени оордук күч бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнүн кубуна пропорциялаш кемесе, ал эми флотациялык күч биринчи даражасына пропорциялаш кемийт. Ошондуктан $\cos\theta$ менен $\sigma_{\text{кр}}$ белгилүү болсо, флотация процессин жүргүзүү үчүн керек болгон бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүн эсептеп алууга болот.

16.4. Телолордун ички басымынын дисперстүүлүктөрүнөн болгон көз карандылыгы

Оордук күч жоюлганда, ашыкча беттик энергиянын негизинде, суюктуктар сфералык форманы алууга умтулат. Көлдүн, деңиздин бети оордук күчтүн негизинде тегиз болот. Телолордун

оордук күчү дисперстүүлүгүнө жараша өзгөрөт. Бөлүкчөлөрдүн оордук күчү радиустарынын кубуна пропорциялаш төмөндөсө, ал эми бөлүкчөлөрдүн беттик аянттары радиустарынын квадратына жараша төмөндөп, алардын салыштырма бети өсөт. Нымдоо убагында иймек (же томпок) беттердин пайда болушу беттик катмарлардын касиетин өзгөртөт. Бул иймек беттердин ашыкча эркин энергиясы (σ), иймек беттердин радиустарына (r) жараша телолордун ашыкча ички басымдарынын (ΔP) пайда болушуна алып келет. Аны А чекитинде кошулган тең аракет этүүчү беттик тартылыш катарында кароого болот (16.6 - сүрөт).

Ийри беттин борборун (σ) көздөй багытталган жана бирдик беттик аянтка эсептелинген мындай тең аракет этүүчү күчтөр ашыкча басымды элестетет. Бул ашыкча басым Лапластын басымы деп аталып, абсолюттук чоңдугу боюнча телонун ашыкча ички басымына барабар жана багыты боюнча карама-каршы болот. Бул кубулуш дисперстик системалар үчүн өтө маанилүү.



16.6 - сүрөт. Ийри беттин суюктуктун ички басымына тийгизген таасири

Фазалардын ички басымдарынын радиустарынан болгон көз карандылыктарын табуу үчүн, самындын көбүгүнүн мисалында карап көрөлү. Эгер көбүктү үйлөп жаткан учурда трубканын учун ачып жиберсе, анда экинчи учундагы көбүк өлчөмүн кичирейтүү менен трубканын ичин көздөй жылат. Мындай учурда көбүктүн ичиндеги аба атмосфера менен байланышка келгендиктен, бул тескери процессте тең салмактуулук абалды сактоо үчүн, сырткы басымга караганда көбүктүн ичиндеги басым чоң болушу зарыл. Эгер, бул тажрыйбада трубканын 1-учун монотр менен туташтырса, көбүктүн иймек жагындагы абанын ашыкча

басымын билдирген басым (ΔP) аныкталынат. Демек, тең салмактуулукта ийри беттин эки жагындагы фазалардагы басымдар ар кандай болот.

ΔP менен фазанын радиусунун байланышын алуу үчүн, Гельмголтун энергиясы үчүн жазылган жалпы термодинамикалык туюнтманы колдонобуз.

Тең салмактуулук абалда сфералык беттер менен бөлүнүп турган α жана β фазаларын карайлы: Мисалы; суюк фазадагы (β) газдын көбүкчөсүн (α) же буунун чөйрөсүндөгү (β) суюктуктун тамчысын (α). Көбүктүн көлөмү dv , ал эми беттик аянты ds ке чоңойсун дейли. Анда $dn_1=0$ жана $t=\text{const}$ болгон шартта Гельмголтун энергиясы төмөндөгүдөй түргө келет:

$$dF = - \sum_{\alpha} P^{\alpha} dv^{\alpha} + \sum \sigma ds$$

$$dF = -P^{\alpha} dv^{\alpha} - P^{\beta} dv^{\beta} + \sigma ds \quad (16.4.1),$$

тең салмактуулук абалда $dF=0$; жана $dv^{\alpha} = - dv^{\beta}$ экендигин эске алсак, (16.4.1) теңдемеден төмөнкү келип чыгат:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \sigma ds / dv^{\alpha} \quad (16.4.2)$$

ошондуктан, $P^{\alpha} > P^{\beta}$, $v^{\alpha} = (4/3) \pi r^3$ жана $S = 4 \pi r^2$ болгондуктан, жана бул теңдемелерден туунду алып ($ds = 8 \pi r$ жана $dv = 4 \pi r^2$), төмөнкүгө ээ болобуз:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{\sigma 8 \pi r}{4 \pi r^2} = \frac{2 \sigma}{r} \quad (16.4.3)$$

r -ийри беттин же б.а. сфера түрүндөгү дисперстик фазалардын радиустары.

(16.4.3) теңдемени (16.4.2) ге койсо, Лапласт-Юнганын теңдемеси алынат:

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2 \sigma}{r} \quad (16.4.4)$$

$P^{\alpha} - P^{\beta} = \Delta P$ - капиллярдык же ашыкча ички басым деп аталат. Бул теңдеменин жардамы менен тажрыйбада σ_{cr} чоңдугу табылат.

Капиллярдык басымдын теориясынын негизги болгон Лапласт-Юнганын законунун тыянактарына жана физикалык маанилерине кеңири токтоло кетели. (16.4.4) теңдемеден онын чоңоюшу жана r дин азайышы менен фазалардын ортосундагы басымдардын айырмасынын өсүшү көрүнүп турат. r -беттин тартылышынын ийри бетинин радиусу деп аталат.

Буунун чөйрөсүндөгү радиусу $r=10^5$ см болгон суунун тамчысынын капиллярдык басымын эсептейли: $\Delta P=2 \cdot 73 \cdot 10^5=1,46 \cdot 10^7$ дин $\text{см}^2=15 \text{ ат}$. $R=10^6$ см болгондо, $\Delta P=150 \text{ ат}$.

Демек, буу менен тең салмактуулукта турган радиусу 10^5 см болгон тамчынын басымы 15 атмосферага чоң болсо, ал эми радиусу 10^6 см болгон тамчы үчүн 150 атмосфера.

Бул ашыкча басымды, беттин ийри жагынан б.а. тамчынын ич жагына фазаны жыйрылтып туруучу кандайдыр бир беттик пленканын аракет эткен күчү катарында караса болот. Күч, ага каршы аракет эткен күчкө барабар болгондуктан, бул жыйрылтып туруучу күч тамчынын фазасында басымдын көтөрүлүшүнө алып келет.

Фазалык тең салмактуулукта алардын агрегаттык абалдарына көз карандысыз, фазалардын беттеринин томпок жагына караганда, ийри жагынын аракет эткен басым чоң болоорун эстен чыгарбоо керек.

Капиллярдык басымдын болушунун негизинде, капиллярларда суюктуктун деңгээлинин өзгөрүшү байкалат.

16.5. Капиллярдык кубулуш

Суюктукка салынган капиллярлардын бети менен суюктуктун молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөрдүн (адгезия) негизинде капиллярдын ичиндеги суюктуктун деңгээлинин көтөрүлүшү же төмөндөшү капиллярдык кубулуш деп аталат. Капиллярдагы суюктуктун абалы нымдоо кубулушунан, тактап айтканда, нымдоонун бурчунан көз каранды. Лиофилдүү капилляр суюктук менен нымдалып, суюктук капилляр боюнча көтөрүлүп, иймек бетти пайда кылат (16.6,а-сүрөт). Ал эми лиофобдуу капиллярдын бети суюктук менен нымдалбагандыктан, томпок бетти пайда кылып, суюктуктун капилляр боюнча төмөндөшү байкалат (16.6,б-сүрөт).

Суюктуктун көтөрүлүү бийиктигинин (h) иймек беттин радиусунан (r), капиллярдын радиусунан (r_c), нымдоонун четки бурчунан (θ) жана фазаларды бөлүп туруучу катмардын беттик тартылышынан болгон көз карандылыгын алуу үчүн 16.6,в-сүрөттө көрсөтүлгөн сфералык сегмент формасындагы ийри бет менен бөлүнгөн тең салмактуулуктагы эки фазанын абалын карайлы. Тең салмактуулукта тегиз бетке жооп берген нөлдүк (0) деңгээлде фазалардын басымдары бири- бирине барабар.

Жогорку фаза α суюк же газ, ал эми төмөнкү фаза β суюк болсун. Мында эки фазанын ортосундагы бет иймек болгондуктан, Лапластык басым жогору көздөй түрткөндүктөн, суюктук капиллярдын ичи боюнча көтөрүлөт. Капиллярдын ичиндеги суюктуктун салмагы Лапластын күчү менен барабарланмайынча, суюктук капилляр боюнча көтөрүлө берет. Демек, нөлдүк деңгээлдеги басым P_0 , h деңгээлдеги ошол эле фазанын басымына P_β капиллярдын ичиндеги суюктуктун гидростатикалык басымынан чоң. Суюктуктун гидростатикалык төмөндөгүдөй аныкталынат:

$$\frac{f}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{Shd^\beta g}{S} = d^\beta gh \quad \text{анда} \quad P^\beta = P^0 = d^\beta gh$$

мында, тең салмактуулукта суюктукка таасир эткен күч суюктуктун оордук күчүнө mg барабар, m - суюктуктун массасы; g - эркин түшүүнүн ылдамдануусу; s - капиллярдык беттик кесилиш аянты.

Ошондой эле h бийиктиктеги α фазанын басымы: $P^\alpha = P^0 = d^\beta gh$ болот. Демек, иймек беттин үстүндөгү басым P^α , төмөн жагындагы басымга P^β караганда чоң. Капиллярдын ичиндеги суюктуктун салмагы Лапластык күч менен барабарланмайынча, суюктук капилляр боюнча көтөрүлө берет.

Тең салмактуулукта h бийиктиктеги α жана β фазаларынын айырмасы б.а. Лапластык басым h бийиктиктеги суюктуктун гидростатикалык басымына барабар:

$$P^\alpha - P^\beta = \Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r} = (P^\beta - P^\alpha)gh \quad (16.5.1)$$

g -иймек же томпок беттердин радиустары.

Тескерисинче томпок бет пайда болгондо, Лапластык басым суюктуктун деңгээлин төмөндөтөт.

Чиймеден $r_0 = r \cos\theta$ болгону көрүнүп турат. Анда (16.5.1)-теңдемеден суюктуктун капилляр боюнча көтөрүлүшүн аныктаган Жюрендин теңдемеси алынат:

$$h = 2\sigma \cos \theta / r_0 (P^\beta - P^\alpha)g \quad (16.5.2)$$

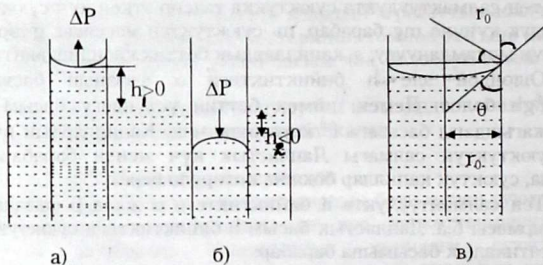
Эгер α фазасы буу же аба болсо, анда $P^\beta \gg P^\alpha$ болгон учурда P^α чоңдугун эске албай эле койсо болот. Нымдоо жок болгон учурда $\cos < 0$, $h < 0$ (16.5.2 - теңдеме) б.а. суюктуктун деңгээли төмөндөйт (16.6,б - сүрөт). Мисалы, айнектен жасалган капиллярды сымап нымдабагандыктан, капиллярдын ичи боюнча анын деңгээли төмөндөйт. Толук нымдалган учурларда же анча чоң

эмес четки бурчтардын маанилеринде ($\cos=1$) тажрыйбада кеңири колдонулган теңдеме алынат :

$$h = 2\sigma / r_0 g P^\beta \quad (16.5.3)$$

Демек, капиллярдын радиусу канчалык кичине болсо, капиллярдык көтөрүлүү (түшүү) ошончолук чоң болот. Мисалы, коллоиддик өлчөмдөрдөгү капиллярлар боюнча көтөрүлгөн суунун ($\sigma = 73$ эрг/см², $P=1$ г/см³, $g = 981$ см/с²) бийиктиги (h) капиллярлардын радиустарына жараша болот :

r	1 мм	1 мкм	0,1 мкм	1 нм
h	1,5см	15 м	150 м	15 км



16.6-сүрөт. Суюктуктун капилляр боюнча көтөрүлүүсү: а) иймек бет $\cos\theta > 0$; б) томпок бет $\cos\theta < 0$; в) иймек беттин радиусу (r) менен капиллярдын радиусунун (r_0) ортосундагы байланыш

Жер алдындагы суулардын капиллярдык жогорулашынын негизинде, жер бетиндеги өсүмдүктөр дүйнөсү суу менен камсыз болот. Айдоо жер аянттары суунун капиллярдык жогорулашынын негизинде кургак кетпеси үчүн, агротехникалык жол менен капиллярларды бузуп туруу үчүн топурак малаланылат.

Капиллярдуулуктун көтөрүлүшүнүн негизинде курулуштардын дубалдары нымдалып кетпеси үчүн, фундамент менен дубалдын ортосуна гидроизоляциялык материалдар ташталат.

Демек, нымдоонун негизинде пайда болгон четки бурчтар, иймек беттердин эки жагында басымдардын пайда болушуна алып келет жана пайда болгон басымдардын айырмасы суюктуктарды капилляр боюнча белгилүү деңгээлге көтөрөт.

17. АДСОРБЦИЯЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУКТАР

17.1. Негизги түшүнүктөр

Бир затта башка заттардын жутулушу жалпы жолунан сорбция деп аталат. Жутулуучу заттар (молекулалар, атомдор, иондор) адсорбат, ал эми жутуп алуучу заттар адсорбент деп аталат. Адсорбат адсорбенттин бетинде гана жутулса адсорбция, ал эми бардык көлөмүндө жутулса абсорбция болот. Адсорбция кубулушу фазалардын чектеринде жүрөт. Азыркы адабияттарда ага төмөндөгүдөй аныктама берилген:

Фазалардын көлөмдөрүнө салыштырмалуу, анын беттеринде кандайдыр бир компоненттеринин концентрацияларынын өзгөрүшү адсорбция деп

түшүндүрүлөт жана бирдик беттик аянтка карата өлчөнөт:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{S} \quad (17.1.1)$$

S -адсорбенттин бетинин аянты ; n_i^s - адсорбциялык беттеги адсорбаттын ашыкча саны; Γ_i - фазанын көлөмүнө салыштырмалуу анын бетиндеги i - компонентинин ашыкча санын билдирген адсорбциянын өлчөмү, бирдиги моль/см²; моль/м².

Эгерде адсорбенттин жалпы бетинин аянтын аныктоого мүмкүн болбосо, анда адсорбция адсорбенттин массасына карата аныкталат:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{m} \quad (17.1.2)$$

Бирдиги кмоль/кг; m - адсорбенттин массасы.

Адсорбат менен адсорбенттин өз ара аракеттенүү өзгөчөлүктөрү боюнча физикалык (молекулалык) жана химиялык (хемосорбция) адсорбция деп бөлүнөт. Физикалык адсорбцияда адсорбат адсорбенттин бетинде Ван-дер-Ваальстык күчтөрдүн жана суутектик байланыштардын негизинде тартылат. Адсорбенттин бетине атомдор менен молекулалардын химиялык кошулушу менен жүргөн адсорбция х е м о с о р б ц и я деп аталат. Ион алмашуу реакциялары менен жүргөн адсорбцияны да хемосорбцияга кошсо болот. Бул главада негизинен физикалык адсорбция каралат.

17.2. Гиббстин адсорбциялык теңдемеси

Суюк эритме (уксус кислотасынын суудагы эритмеси) менен газдык фазанын ортосундагы адсорбцияны карап көрөлү. Бул эритмени абдан аралаштырганда эритменин көлөмү менен беттик катмарлардын концентрациялары бири-бирине барабар ($C_i^S = C_i^a$ жана $n_i^s = 0$) болот жана беттик тартылыштын мааниси ушул составга туура келет. Андан соң кислотанын молекулалары беттик тартылышты азайтуу менен кислотанын молекулалары эритменин көлөмүнөн беттик катмарына өтө баштайт. Бул процесс диффузия процесси менен жоюлмайынча өз алдынча σ ны азайтуу менен жүрө берет. Системанын Гиббстин энергиясынын эң төмөнкү маанисинде адсорбциялык тең салмактуулук орнойт. Бул өз алдынча жүргөн кубулушта, системанын интенсивдүү чоңдуктары теңелбестен, тескерисинче алардын айырмаларынын өскөндүгүн байкадык. Тең салмактуулукта кээ бир эритмелерде C_i^S чоңдугу C_i^a дан бир топ эсе чоң болот. Мындай адсорбциянын болоорун Гиббс алдын ала айткан. Тең салмактуулукка келүүдө σ өзгөрүп, эриген компоненттин тең салмактуулуктагы адсорбциялык мааниси (Γ_i) пайда болот. Беттин составы менен энергиясын мүнөздөгөн бул эки маанилүү чоңдуктардын байланышын көрсөтүү үчүн эки фаза менен алардын ортосунда жайгашкан чекти карайлы. Термодинамиканын биринчи жана экинчи закондорун бириктирип турган теңдемени беттик жана химиялык энергияларды эске алуу менен беттик катмар үчүн төмөндөгүдөй жазабыз (беттин көлөмү нөлгө барабар) :

$$dU^S = TdS^S + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i^S \quad (17.2.1)$$

σ , T жана μ турактуу болгон учурда беттик катмардын составы сакталып, S белгилүү чекке өзгөрсө, теңдеменин коэффициенттери турактуу болгон шартта (17.2.1) теңдеме интегралданат :

$$U^S = TS^S + \sigma S + \sum \mu_i n_i^S \quad (17.2.2)$$

Системанын толук ар кандай өзгөрүшүн табуу үчүн, (17.2.2) теңдемени дифференциалдап :

$$dU^S = TdS^S + S^S dT + \sigma dS + S d\sigma + \sum \mu_i dn_i^S + \sum n_i d\mu_i \quad (17.2.3)$$

(17.2.1) жана (17.2.3) теңдемелердин негизинде төмөнкүгө ээ болбуз :

$$S^S dT + S d\sigma + \sum n_i^S d\mu_i = 0 \quad (17.2.4)$$

Бул теңдеме Гиббс-Дюгемдин теңдемесине окшош айырмасы беттик энергияны эске алган. Температура турактуу болгон учурда (17.2.4) теңдеме жөнөкөйлөнөт :

$$S d\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (17.2.5)$$

(17.2.4) жана (17.2.5) теңдемелер үчүн Гиббстин теңдемелери деп аталат.

Беттик катмардын бардык экстенсивдүү чоңдуктары (ички энергия, энтропия, компоненттердин молунун саны) анын бетинин аянтынан көз каранды, ошондуктан бул чоңдуктарды бирдик аянтка келтирип алган ыңгайлуу. Ошон үчүн (17.2.5) теңдемени беттик аянтка бөлүп, Гиббстин жалпы теңдемесине келебиз:

$$d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (17.2.6)$$

Бул теңдеме Гиббстин негизги адсорбциялык теңдемеси деп аталат. Γ_i -Гиббстик адсорбция, тен салмактуулуктагы көлөмгө салыштырмалуу беттеги i компоненттин артыкча саны. Бинардык система үчүн (1-эритме, 2-эриген зат) бул теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (17.2.7)$$

Γ менен σ ны байланыштырып туруучу бул теңдеме белгисиз эки чоңдукту кармагандыктан, (Γ_1 жана Γ_2) бир чыгарылышка ээ эмес. Гиббстин адсорбциялык теңдемеси (17.2.6) көп компоненттүү система үчүн жазылган.

Бирок көпчүлүк учурларда беттик тартылыштын бир гана заттын адсорбцияланышынан болгон көз карандылыктарын изилдөө жетиштүү болот. Анда (17.2.6) теңдемени бир компоненттин өзгөрүшү боюнча төмөндөгүдөй жазып алабыз:

$$\Gamma_1 = - \left(\frac{d\sigma}{d\mu} \right) \quad (17.2.8)$$

Термодинамикадан белгилүү болгон төмөнкү теңдемени колдонолу:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i$$

μ_i жана μ_i^0 -адсорбаттын тен салмактуулуктагы жана стандарттык абалдагы химиялык потенциалдары; α_i -адсорбаттын активдүүлүгү. Бул теңдеме дифференциал түрүндө төмөндөгүчө жазылат:

$$d\mu_i = RT d \ln \alpha_i$$

Анда (17.2.8) теңдемеден төмөнкү алынат:

$$\left(\frac{d\sigma}{d \ln \alpha} \right) = - \Gamma_i RT$$

Гиббстик адсорбция үчүн бул теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$\Gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln \alpha_i} \right) = - \frac{\alpha_i}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha_i} \right)$$

Суюлтулган эритмелер үчүн активдүүлүктүн ордуна концентрация жазылат:

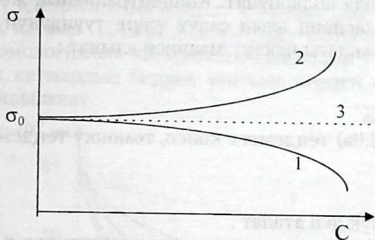
$$\Gamma_i = \frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_i} \right) \quad (17.2.9a)$$

C- эриген заттын (адсорбаттын) фазанын көлөмүндөгү тең салмактуулуктагы концентрациясы. Бул теңдемедеги жекече туундунун физикалык мааниси тажрыйбадан алынган σ - C ийри сызыктарынан график жолу менен аныкталынат. Тажрыйбалык маалыматтардан алынган эритме-газ чектериндеги беттик тартылыштардын концентрациядан болгон көз карандылыктары эки түргө бөлүнөт.

Биринчи түрүнө, эриткичтин молекулаларынан полярдуулугу боюнча полярдуулугу аз заттар кошулат, жана алар беттик тартылышты азайткандыктан беттик активдүү заттар кошулат (БАЗ) деп аталат (17.1- сүрөт 1- ийри сызык). Көпчүлүк органикалык кошулмалар (спирттер, эфирлер, кислоталар жана анын туздары, аминдер, аминокислоталар, белоктор ж.б.) суудагы эритмелеринде БАЗдарга кирет. Алар үчүн концентрациянын өсүшү менен σ азайтат (1- ийри сызык), демек $d\sigma/dC < 0$. Бул учурда (17.1.9a) теңдемедеги $\Gamma > 0$ болот, башкача айтканда оң адсорбция жүрөт. Ошондуктан, эриген заттын концентрациясы фазанын көлөмүнө салыштырмалуу беттик катмарында чоң.

Эригенде σ чоңойтуучу заттар беттик активсиз заттарга (БАЗ) кошулат (17.1-сүрөт, 2-ийри сызык). Аларга электролиттердин (кислота, щелоч, туздар) бардыгы мисал боло алат, б.а. сууга салыштырмалуу полярдуу болуп, иондорго диссоциациялана турган заттар. Алар үчүн $d\sigma/dC > 0$, ошондуктан $\Gamma < 0$, б.а. терс адсорбция жүрөт. Демек беттик катмарда БАЗ көбөйсө, ал эми БАЗ азаят. Бул жерде белгилей кетчү нерсе (17.1-сүрөттөн көрүнүп тургандай) C кичине концентрацияларында эле БАЗдар σ кескин төмөндөтсө, ал эми электролиттердин эритмелеринде σ σ_0 дон анчейин көп эмес айырмаланат. Анын себеби төмөндөгүдөй: Беттик катмардын көлөмү фазанын көлөмүнө салыштырмалуу абдан аз, ошондуктан, БАЗ дардын кичине эле концентрациясы беттик катмардын составын кескин өзгөртүп, анын негизинде σ кескин төмөндөйт. Тескерисинче электролиттердин эритмеле-

ринде адсорбция жүргөндүктөн, алардын беттик катмардагы концентрациясы C абдан чоң маанилеринде гана өсөт. Ал эми электролиттер C кичине маанилеринде беттик катмарларда жокко эсе, ошондуктан $\sigma = \sigma_0$ жакын.



17.1-сүрөт. Беттик тартылыштын адсорбаттын концентрациясынан болгон көз карандылыгы: 1-беттик активдүү заттар (БАЗ) үчүн; 2-беттик активсиз заттар (БАЗЗ) үчүн; 3 - таза эриткичтин беттик тартылышы

Көрсөтүлгөн термодинамикалык ыкма адсорбция кубулушунун механизмин ачып көрсөтө албайт. Бул үчүн молекулалык күчтүн талаасынын интенсивдүүлүгүнүн өлчөмү болгон поляридуулукту колдонуу менен түшүндүрүүгө болот. H_2O-ROH молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөр H_2O-H_2O караганда начар болгондуктан, беттеги спирттин молекуласы сууга караганда эритменин ичин көздөй начар тартылат, көлөмдөгү спирттин молекулалары суунун молекулалары менен түртүлүп чыгарылат. Тескерисинче, электролиттердин суудагы эритмесинде ион-дипольдук өз ара аракеттенишүүлөр диполь-дипольдук өз ара аракеттенишүүлөргө караганда чоң болгондуктан иондор фазанын көлөмүн көздөй сууга салыштырмалуу чоң күч менен тартылып, суунун беттик катмарында электролиттердин концентрациясы азаят. Бул учурда терс адсорбция жүрөт. Андан сырткары ион-иондук өз ара аракеттенишүүлөр да адсорбцияга таасирин тийгизет.

17.3. Беттик активдүүлүк

Заттардын адсорбциялык мүмкүнчүлүгү менен Гиббстик адсорбциянын белгисин көрсөткөн, заттардын адсорбциялык

мүмкүнчүлүгүнүн фазанын составынан болгон көз карандылыгын аныктаган Гиббстин теңдемесиндеги (17.2.9) $\partial\sigma/\partial c$ жекече туунду адсорбциялык кубулуштарды изилдөөдөгү негизги маселе болуп саналат. Ошондуктан, чоңдугу заттардын адсорбцияга болгон мүнөзү катарында колдонулат. Концентрациянын жекече туундуга көрсөткөн таасирин алып салуу үчүн, туундунун концентрация нөлгө умтулгандагы чектүү мааниси алынат:

$$g = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (17.3.1)$$

Бул теңдемени (17.2.9а) теңдемеге койсо, төмөнкү теңдеме алнат:

$$\Gamma_2 = \left(\frac{C_2}{RT} \right) g \quad (17.3.2)$$

g-беттик активдүүлүк деп аталат.

Демек, бирдей же стандарттык концентрацияларда g менен Γ чоңдуктары бири-бирине пропорциялаш. Заттардын полярдуулугунун азайышы менен суудагы эритмелер үчүн беттик активдүүлүктөрү чоңойот. Органикалык кислоталардын беттик активдүүлүктөрү туздарына караганда чоң. Бир нече полярдык группалары бар органикалык заттар үчүн g анчейин чоң эмес, кээ бир учурларда нөлгө барабар ($\Gamma_2 \rightarrow 0$). Мисалы сахарозаны сууда эриткенде σ өзгөрүүсүз калат.

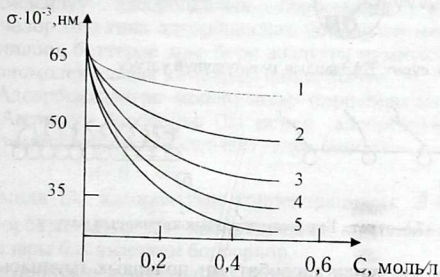
Гомологиялык катарларды изилдөөдө ар бир мүчөсүндө g нын ачык өзгөргөндүгү байкалган (17.2- сүрөт). Ушундай эле маалыматтар спирттердин, аминдердин ж.б. класстардын гомологиялык катарлары үчүн алынган. 17.2- сүрөттөн көрүнүп тургандай углеводороддук радикалдын чоңойушу менен беттик активдүүлүк өсөт.

Углеводороддук радикалдын узундугу C_nH_{2n} ге узарганда беттик активдүүлүк 3-3.5 эсе өсөт. Бул Дюкло-Граубдун эрежеси катарында белгилүү. Анын себеби углероддун радикалы узарганда полярдык группанын "салыштырма салмагы" төмөндөйт.

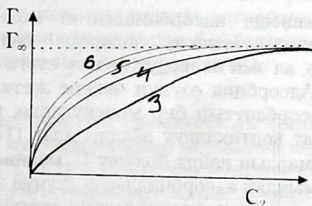
Адсорбциянын (Γ_2) концентрациядан болгон маанисин Гиббстин теңдемеси боюнча түздөн-түз алууга мүмкүн эмес, анткени Γ_2 өзгөрүлмөлүү чоңдуктардан (C_2 жана σ) көз каранды. Бирок тажрыйбалык маалыматтардан σ - C_2 ийри сызыктарынан бүт Γ_2 - C_2 ийри сызыгын чийип алса болот. (17.3- сүрөт).

Γ_2 - C_2 ийри сызыктары адсорбциянын изотермасы деп аталат. Концентрациянын өсүшү менен адсорбциянын өлчөмү чоңоюп,

акырындык менен өзүнүн чектүү Γ_{∞} маанисине жетет (17.3-сүрөт). Гомологиялык катарларда углеводороддук радикалдын узарышы менен адсорбция өсөт, бирок баары бир чекке Γ_{∞} умтулат. Радикал канчалык узун болсо, ошончолук төмөнкү концентрацияларында адсорбция өзүнүн чектүү маанисине жетет. Чектүү адсорбциянын болушу төмөндөгүдөй түшүндүрүлөт. Жука беттик катмар БАЗдардын жогорку концентрацияларында каныгып, гомологиялык катардагы радикалдын узундугуна карабастан беттик катмардын бирдик аянтына бирдей сандагы молекулалар адсорбцияланат.



17.2-сүрөт. Органикалык кислоталардын гомологиялык катары үчүн беттик тартылыштардын изотермасы: 1 - кумурска; 2 - уксус; 3 - пропион; 4 - май; 5 - изовалериан кислоталары

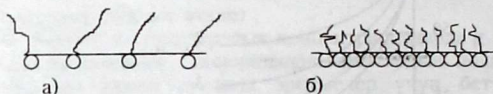


17.3-сүрөт. Органикалык кислоталардын гомологиялык катары үчүн эритме - газ чегиндеги адсорбциянын изотермасы: 3 - пропион; 4 - май; 5 - изовалериан; 6 - капрон кислоталары үчүн

Ленгмюр (1915-ж) БАЗдардын молекулаларынын түзүлүшүнүн негизинде, беттик катмарда адсорбаттар белгилүү багытта багытталат деген көз карашты айткан. Чындыгында көпчүлүк БАЗдар эки бөлүктөн: полярдуу (мисалы, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2\text{OH}$) жана полярсыз (радикал) жактарынан турат. Схема түрүндө мындай молекулалардын полярдуу бөлүгү айлана түрүндө, ал эми полярсыз бөлүгү тире менен белгиленет (17.4- сүрөт).



17.4- сүрөт. БАЗдардын түзүлүшүнүн үлгүсү



17.5- сүрөт. Бир молекулярдык катмардын үлгүсү

Адсорбция учурунда адсорбаттын полярдык группасы полярдык фаза сууга тартылып, ал эми полярсыз бөлүгү полярсыз фазага абага сүрүлүп чыгат. Бул эреже беттик таасирдин көз карандысыз принциби (Ленгмюр) деген ат менен белгилүү. Бул учурда беттик энергиянын азайышы, беттик катмардын калыңдыгын бир молекулага чейин чектеп, мономолекулалык катмардын пайда болушуна алып келет.

Кичине концентрацияда адсорбцияланган молекулалардын радикалдарынын ийилчээктигинен, полярсыз бөлүгү суунун үстүндө калкып жүрсө, ал эми полярдуу бөлүгү сууга матырылган болот (17.5- сүрөт). Адсорбция өзүнүн чегине жеткенде суунун бети толугу менен адсорбаттын бир молекулалык катмары менен жабылып, адсорбат вертикалдуу абалды алат (17.6.б- сүрөт). Бир молекулалык катмардын пайда болушу Γ_{∞} маанисинин туруктуулугун айкындайт, мындай адсорбцияларда суунун эритмесинин беттик тартылышы таза эриген заттын беттик тартылышына чейин азайышы мүмкүн.

17.4. Ленгмюрдун адсорбциясынын изотермасы

Ленгмюрдун адсорбциясынын изотермасынын теңдемеси 1917- жылы катуу тело менен газдын чеги үчүн алынган, жана бул теориянын кинетикалык көз караштарынын жалпылыгы теорияны ар кандай фазалардан турган чектер үчүн колдонууга мүмкүнчүлүк берет, мисалы, суюк-газ чеги үчүн.

Теориянын негизги жоболору төмөнкүлөр:

1. Адсорбенттин бетинде энергиялык жактан бирдей болгон адсорбциялык борборлор болот.

2. Белгилүү адсорбциялык борборлордо адсорбцияланган бөлүкчөлөр бир гана адсорбциялык борборлор менен өз ара аракеттенишип, беттерде ары-бери жылууга мүмкүнчүлүгү жок болгон мономолекулалык катмарды пайда кылат.

3. Адсорбцияланган молекулалар бири-бири менен аракеттенбейт. Активдүү борборлор (B) менен адсорбаттардын (A) ортосунда төмөндөгүдөй тең салмактуулук болсун:

$$A + \bar{B} = \overline{AB} \quad (17.4.1)$$

Мында (A) адсорбаттын концентрациясы; \bar{B} -бош адсорбциялык борборлордун, \overline{AB} - адсорбциялык комплекстердин концентрациялары б.а. ээленген борборлор.

Адсорбциянын ылдамдыгы беттеги бош жаткан борборлор менен адсорбаттардын концентрацияларына пропорциялаш:

$$W_{\text{адс}} = K_a [A] [B] = K_a C_2 ([B_0] - [AB]) \quad (17.4.2)$$

мында $[A] = C_2$ адсорбаттын концентрациясы, катуу тело газдын чеги үчүн газдын басымы колдонулат P_2 ; $[B_0] = B + [\overline{AB}]$ - беттеги бардык активдүү борборлордун концентрациясы.

Десорбциянын ылдамдыгы адсорбциялык беттеги молекулалардын санынан көз каранды, б.а. беттеги ээленген борборлордун концентрациясына түз пропорциялаш:

$$W_g = k_x [\overline{AB}] \quad (17.4.3)$$

Адсорбциялык тең салмактуулук орногондо адсорбция менен десорбция кубулуштарынын ылдамдыктары барабарланат, жана бул учурда (5.4.1) - (5.4.3) теңдемеден тең салмактуулуктун турактуулугу үчүн төмөнкүнү жазып алабыз:

$$K = \frac{K_a}{K_x} = \frac{[\overline{AB}]}{(C_2 [B_0] - [AB])} \quad \text{же} \quad [AB] = KC_2 [B_0] - KC_2 [\overline{AB}]; \quad [\overline{AB}] = [\bar{B}_0] \cdot \frac{KC_2}{1 + KC_2}$$

Беттеги бардык активденүү борборлор максималдуу чектүү адсорбцияга барабар $[B_0] = \Gamma_\infty$, ал эми ээленген борборлор $[AB]$ адсорбциянын чоңдугуна барабар $[\overline{AB}] = \Gamma_2$, болсо анда бул теңдеме төмөндөгүдөй түргө келет :

$$\Gamma_2 = \Gamma_\infty \frac{KC_2}{1 + KC_2} \quad (17.4.4)$$

Алынган теңдеме, Ленгмюрдун адсорбциясынын изотермасынын теңдемеси деп аталат. Газдар менен буулардын концентрациясы парциалдуу басымына пропорциялаш болгондуктан, алар үчүн Ленгмюрдун адсорбциясынын изотермасы төмөнкүдөй түргө келет:

$$\Gamma = \Gamma_\infty = \frac{K_p P}{1 + K_p P} \quad (17.4.5)$$

P - газдардын парциалдык басымы, K_p - газдардын басымы боюнча туюнтулган тең салмактуулуктун турактуулугу K менен K_p - адсорбат менен адсорбенттин өз ара аракеттенишүү энергияларын мүнөздөйт. Бул энергиялар канчалык чоң болсо, адсорбциялык тең салмактуулуктун турактуулугу ошончолук чоң болот. Алынган теңдеме 17.3- сүрөттө көрсөтүлгөн адсорбциянын ийри сызыктарын ачык сүрөттөйт. c_2 нин кичине концентрацияларында $KC_2 \ll 1$ болуп $\Gamma_2 = \Gamma_\infty KC_2$ болот, б.а. адсорбция концентрациядан түз сызыктуу көз карандылыкта болот. Бул шарттада адсорбциянын изотермасы Генинин законуна дал келип бош беттер көп болот. $KC_2 \gg 1$ болгондо, адсорбция өзүнүн чектүү маанисине жетет $\Gamma_2 = \Gamma_\infty$ (17.4.4) теңдеме. Ал эми теңдемедеги турактуулуктарды табуу үчүн, аны түз сызыктуу теңдемеге келтирүү зарыл. Ал үчүн c_2 ни теңдеменин эки жагына тең бөлөбүз :

$$\frac{C_2}{\Gamma_2} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{K_\infty} C_2 \quad (17.4.6)$$

Γ_2 менен c_2 нин тажрыйбалык манилерин, $c_2/\Gamma_2 - c_2$ координатасында көрсөтүү менен белгисиз чоңдуктарды табууга болот. (17.6.) - сүрөт.

Тажрыйбадан табылган Γ_∞ маанисинен адсорбенттин салыштырма бетин эсептөөгө мүмкүнчүлүк берет:

$$S_{\text{сал}} = \Gamma_\infty S_1 N_A \quad (17.4.7)$$

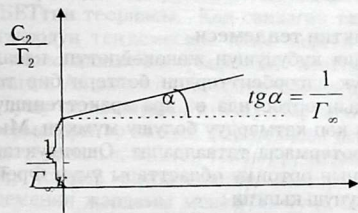
Γ_∞ - адсорбенттин бирдик массасына же суюктуктун бирдик беттик аянтына туура келген адсорбаттын молунун саны; S_1 - беттеги ад-

сорбаттын бир молекуласынын ээлеген аянты; N_A - Авагондронун саны. $S_{\text{сат}} = 1 \text{ см}^2$ болгон бирдик беттик аянт үчүн. Анда (17.4.7) теңдемеден бир бөлүкчөнүн ээлеген орду төмөнкүгө барабар болот:

$$S_1 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A} \quad (17.4.7 \text{ а})$$

Ленгмюр маалыматы боюнча карбон кислоталары үчүн:

$$S_1 = 20 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 0,2 \text{ нм}^2; \text{ спирттер үчүн: } S_1 = 0,25 \text{ нм}^2$$



17.6-сүрөт. Ленгмюрдун түз сызыктуу теңдемесинин график түрүндө көрсөтүлүшү

Адсорбцияланган молекуланын узундугу 1 см^2 беттик катмардын массасын туюнткан теңдеме боюнча аныкталынат: $mS = \delta p$, p - заттын суюк абалдагы тыгыздыгы. Ошол эле учурда $mS = M\Gamma_{\infty}$ (M - адсорбаттын молекулалык массасы). Оң жактарын барабарлап адсорбаттын узундугун, б.а. адсорбциялык бир катмардан калыңдыгын алабыз:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{p} \quad (17.4.8)$$

Алынган маалыматтардан ар кандай гомологиялык катмарлар үчүн δ көмүртектин санына пропорциялаш экендиги аныкталынган жана $\delta/n_c = 0,13 \text{ нм}$ ге барабар n_c -молекулалардагы көмүртектин саны $0,13 \text{ нм}$ көмүртек атомунун диаметрине жакын сан.

Ошентип, химиянын тарыхында биринчи жолу молекулалардын өлчөмдөрү аныкталынган, кийинчерээк алар башка ыкмалар менен далилденген. Эритме - эритменин, эритме - газ, катуу

тело-газ чектериндеги кубулуштардын закон ченемдүүлүктөрү Ленгмюрдун теориясынын жардамы менен, б.а. адсорбция менен түшүндүрүлөт.

Массалардын таасир этүү закону менен сүрөттөлгөн гетерогендик химиялык реакциялардан, Ленгмюрдун теңдемеси менен сүрөттөлгөн адсорбциялык изотермаларды коллоиддик-химиялык адсорбциялык кубулуштар деп бөлүп келишкен. Бирок, Ленгмюрдун изотермасы менен массалардын таасир этүү закондорунун ортосунда ачык айырма жок экендигин орустун улуу окумуштуусу Б.П. Николбский тарабынан айтылган (1949)

17.5. Фрейдликтиң теңдемеси

Ленгмюр адсорбция кубулушун жөнөкөйлөтүп, идеалдаштырып караган. Көпчүлүк адсорбенттердин беттери бир тектүү эмес жана адсорбаттардын ортосунда өз ара аракеттенишүүлөр болгондуктан, адсорбция көп катмардуу болушу мүмкүн. Мындай учурда адсорбциянын изотермасы татаалданат. Ошондуктан, адсорбциянын изотермасынын ортоңку областтары үчүн Фрейдлик төмөнкүдөй теңдемени сунуш кылган :

$$\Gamma_2 = K P^{1/n} \quad \text{же} \quad X = K P^{1/n} \quad (17.5.1)$$

Эритмеден адсорбцияланган заттар үчүн :

$$X = K C^{1/n} \quad (17.5.1)$$

X-г адсорбентке туура келген адсорбаттын массасы, грамм менен; P- тең салмактуулуктагы басым; C- тең салмактуулуктагы концентрация; K жана n турактуу чоңдуктар.

Фрейдликтиң теңдемеси тажрыйбада адсорбциянын чоңдуктарын эсептөөдө колдонулат :

$$\ln \Gamma_2 = \ln K + 1/n \cdot \ln P$$

$\ln \Gamma_2 - \ln P$ координатасында бул көз карандылык түз сызыкты берет. Андан K жана n чоңдуктары аныкталынат.

17.6. Полимолекулалык адсорбциянын теориялары

Полинин теориясы. Эгерде адсорбция көп молекулалык катмарларды пайда кылуу менен жүрсө, анда адсорбциянын изотермасы Ленгмюрдукунан айырмаланып татаалданат. Мындай көп молекулалык катмарлардын пайда болушун мүмкүнчүлүгүн М. Полинин потенциалдык теориясында (1915) каралган. Теориянын негизги жоболору төмөнкүлөр :

1. Адсорбат менен адсорбенттин ортосунда күчтөр, б.а. адсорбция Ван-дер-Вальстык күчтөрдүн негизинде жүрөт.

2. Адсорбенттин күчтүк талаалары, беттен адсорбаттын өлчөмдөрүнөн чоң болгон алыскы аралыктарга таасирин тийгизет. Ошонун негизинде адсорбциялык катмар көп молекулалуу болуп, анын тыгыздыгы беттен алыстаган сайын төмөндөйт, б.а. талаада адсорбаттардын таралышы атмосфераны элестетет.

3. Адсорбаттын бетке таралып турушуна башка молекулалар тоскоол болбойт.

4. Адсорбциялык күчтөр температурадан көз карандысыз, анын негизинде адсорбциялык көлөм өзгөрүүсүз калат деген.

БЕТтин теориясы. Көп сандаган тажрыйбалык маалыматтар Ленгмюрдун теңдемесине жооп берген көмүр менен шабазитте гана классикалык адсорбциянын изотермасынын алынары аныкталынган. Ал эми көп сандаган башка адсорбенттерге адсорбция кубулушу капиллярдык кубулуштар менен татаалданып, алардын изотермалары ар кандай формаларды берген. Алынган маалыматтарды теориялык жактан текшерүү татаалданып кеткен.

Ар кандай адсорбциянын изотермаларынын түрлөрүн бир теңдеменин жардамы менен жазууну биринчилерден болуп Брунауэр, Эммет жана Теллер сунуш кылышкан. Алардын урматына теория БЭТтин теориясы деп аталып калган. Теория тажрыйбада адсорбцияланган заттардын саны менен адсорбенттердин салыштырма беттин аныктоодо колдонулат.

Теориянын негизги жоболору:

1. Адсорбенттин бетинде энергиялык жактан бирдей болгон белгилүү сандагы активдүү борборлор болот.

2. Адсорбция көп катмарлуу жана алардын ортосунда өз ара аракеттенүүлөр жок деп каралат.

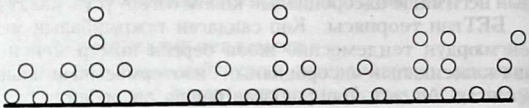
3. Адсорбциялык биринчи катмар адсорбент менен адсорбаттын ортосунда Ван-дер-Вальстык күчтөрдүн негизинде, ал эми кийинки катмарлары кичине кинетикалык энергияга ээ болгон өтө "муздак" молекулалардын конденсацияланышынан пайда болот.

4. Мурунку адсорбцияланган молекулалар кийинки адсорбциялануучу молекулаларга активдүү борборлор болуп, экинчи, үчүнчү, ж.б. катмардагы адсорбаттар суюктуктун молекулалары сыяктуу болот (17.7-сүрөт).

Адсорбциялык көлөмдүн ар бир катмары үчүн адсорбция-десорбция тең салмактуулуктарын кароо менен БЕТ төмөнкүдөй теңдемени алышкан :

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_\infty c p}{(p_0 - p)I + (\alpha - 1) \frac{p}{p_0}} \quad (17.7.1)$$

α - Гиббстин адсорбциянын энергиясын мүнөздөйт; P_0 - каныккан буунун басымы.



17.7-сүрөт. БЕТ боюнча адсорбциялык катмардын түзүлүшү
Тажрыйбалык маалыматтарды иштетүүдө БЕТтин түз сызыктуу теңдемеси колдонулат.

$$\frac{(p/p_0)}{\Gamma_2(1 - p/p_0)} = \frac{1}{\Gamma_\infty \alpha} + \frac{\alpha - 1}{\Gamma_\infty \alpha} (p/p_0) \quad (17.7.2)$$

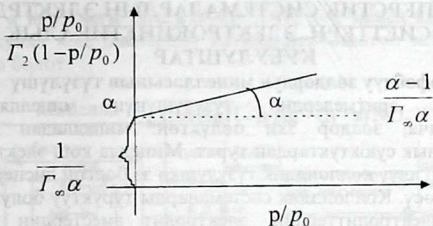
Бул теңдеме график жолу менен турактуу сандардын (Γ_∞ , α) маанилерин аныктоого шарт түзөт (17.8- сүрөт).

Адсорбенттердин, катализаторлордун, порошоктордун салыштырма беттери, БЕТтин теориясына негизделген стандарттык методдор боюнча аныкталынат.

Көпчүлүк газдар менен буулардын көп катмарлуу адсорбциясынын БЕТтин теориясынан четөөсү байкалат.

Теориянын жетишпеген жактары анын негизги жоболорунда көрүнүп турат.

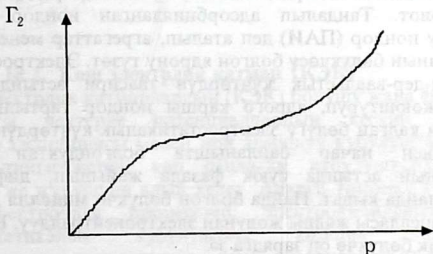
Буу (газ) көпшөк нерселердин капиллярларында сорбцияланганда, адсорбция кубулушу капиллярдык конденсация менен тааалданып кетет. Бул алгач көпшөк нерселердин беттеринде адсорбцияланып, топтолуп, суюктукка айланат. Пайда болгон суюктук андан кийин көпшөк нерселердин капиллярларынын эң ничкелерин толтура баштайт. Капиллярлардагы суюктук иймек беттерди пайда кыла баштайт. Иймек беттин үстүндөгү буунун басымы (P), тегиз беттин басымына (P_0) караганда аз болуп, суюктук (4- глава) катуу заттын көңдөйлөрүнө $P=P_0$ болгонго чейин топтоло берет. Басым чоңойгон сайын акырындап капиллярлардын чоңураактары да суюктук менен толот.



17.8- сурет. БЭТтик адсорбциянын изотермасынын сызыктуу формасы

17.8. Капиллярдык конденсация

Капиллярдык конденсация менен татаалданган сорбциянын изотермасы S- түрүндөгү ийри сызыкка ээ болот. Кичине басымдарда изотерма Ленгмюрдук изотермадай эле болуп, ал эми адсорбция өзүнүн чектүү маанилерине жеткенде, басымды андан ары чоңойткондо адсорбция кайрадан уланып, адсорбциянын изотермасы S-түрүндөгү формага ээ болот. Изотерманын бул бөлүгү капиллярдык конденсациянын негизинде болгон сорбцияланган заттын массасына жооп берет.



17.9-сурет. Капиллярдын конденсация менен татаалданган сорбциянын изотермасы

18. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАРДЫН ЭЛЕКТРДИК КАСИЕТТЕРИ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИКАЛЫК КУБУЛУШТАР

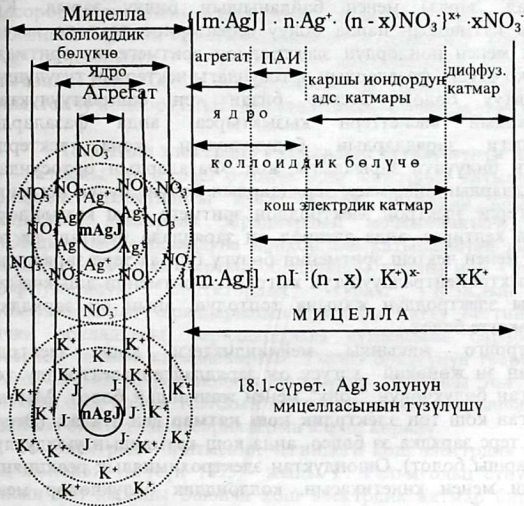
18.1. Лиофобдуу золдордун мицелласынын түзүлүшү

Коллоиддик эритмелердин түзүлүшүнүн мицеллярдык теориясы боюнча, золдор эки бөлүктөн: мицелладан жана мицеллалар аралык суюктуктардан турат. Мицелла кош электрдик катмары бар белгилүү коллоиддик түзүлүшкө ээ болгон дисперстик фазанын бөлүкчөсү. Коллоиддик системаларды туруктуу болушуна шарт түзгөн электролиттердин, электролит эместердин жана БАЗдардын эритмелери суюк дисперстик чөйрөнү пайда кылып, же мицеллалар аралык суюктуктар деп аталат. Дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн түзүлүшү татаал жана золдордун пайда болуу шартынан көз каранды. Мисалы, AgJ дун золунун мицелласынын түзүлүшүн карап көрөлү. AgNO_3 менен KJ дун эритмелерин куюштурганда, эгер эриткичтин таасирин эске албасак химиялык реакциянын негизинде жана бул туздардын концентрацияларына жараша 18.1-сүрөттө көрсөтүлгөндөй коллоиддик бөлүкчөсү оң же терс заряддалган мицелла пайда болот.

Бул мицелланын негизин (түйүлдүгүн) начар эрүүчү $m\text{AgJ}$ дун молекуласынан (тактап айтканда m жуп Ag^+ жана J^- иондорунан) түзүлгөн микрокристаллдар түзөт. Микрокристаллдар агрегаттар деп аталат. Эгер реакциянын учурунда AgNO_3 түн концентрациясы басымдуу болсо, анда микрокристаллга эритмедеги ашыкча Ag^+ иондору тандалып адсорбцияланып, жука оң заряддалган катмар пайда болот. Тандалып адсорбцияланган иондор потенциал аныктоочу иондор (ПАИ) деп аталып, агрегаттар менен бирдикте катуу фазанын бөлүкчөсү болгон ядрону түзөт. Электростатикалык жана ван-дер-ваальстык күчтөрдүн таасири астында ядронун зарядын жоюштуруп, ядрого каршы иондор тартылып, каршы иондордун калган бөлүгү электростатикалык күчтөрдүн негизинде ядро менен начар байланышта болгондуктан жылуулук кыймылынын астында суюк фазада жайылып, диффузиондук камарды пайда кылат. Пайда болгон бөлүкчө **мицелла** деп аталат. Золдун мицелласы жалпы жолунан электронейтралдуу. Биз караган коллоиддик бөлүкчө оң зарядга ээ.

Эгер реакция учурунда KJ дун концентрациясы AgNO_3 кө салыштырмалуу ашыкча болсо, анда иодид иондору ПАИ болуп, коллоиддик бөлүкчө терс заряддалат. Мындай золду электр талаасына жайгаштырса, бөлүкчө оң уюлду көздөй жылат. Коллоиддик бөлүкчө менен диффузиондук катмардын ортосундагы

чек т а ю у чеги деп аталат. ПАИ дор менен каршы иондордун ортосунда кош электрдик катмар деп аталган микроконденсатор пайда болот.



18.2. Кош электрдик катмар (КЭК)

Кош электрдик катмарлардын (КЭК) болушу жана фазалардын ортосундагы чектерде потенциалдардын кескин өзгөрүшү, иондордун адсорбциясы менен ион алмашуу кубулуштарына гана таасирин тийгизбестен, көп сандаган кубулуштардын пайда болушуна, же жүрүшүнө алып келет. Аларга төмөнкү кубулуштар кирет: Электроддук процесстер; электрокапиллярдык жана электрокинетикалык кубулуштар; көпшөк капиллярдык торчолонгон телолордо заттар менен энергиялардын алмашуусу; коллоиддик системалардын электростатикалык өз ара аракеттенишүүлөрү; дисперстик системалардын турактуулуктары ж.б. Булардын бардыгы КЭК аркылуу байланышта болуп, электробеттик кубулуштар деп аталат. КЭКдин негизинде болгон

бул кубулуштар электрохимияда, коллоиддик химияда, катуу телолордун физикасында, геофизикада ж.б. предметтерде окулат.

Электробеттик кубулуштарды окууда эң биринчи беттин касиеттерин (составы, энергиясы) анын электрдик чоңдуктары (потенциал, заряд) менен байланышын билүү зарыл. Кош электрдик катмардын пайда болуу себептерине токтоло кетели. Электрон менен иондордун электроддон эритмеге же эритмеден электродко өтүшү, фазалардын ортосундагы чектердин түзүлүшүнө байланыштуу болот. Эгерде бизди тең салмактуулуктагы системалардын касиеттери кызыктырса, анда фазалардын беттериндеги заряддардын бөлүнүшүнүн жана чектердин түзүлүшүн билүүнүн зарылдыгы жок. Фазалардын ортосундагы потенциалдардын айырмасы заряддардын бөлүнүшүнүн негизинде болот. Эгерде электрон электроддон эритмеге өтүп катиондорду калыбына келтирсе, анда электрод оң заряддала баштап, ал эми электрод менен чектеш эритменин бөлүгү бир аз терс заряддалып өзүнүн электронейтралдуулугун жоготот. Эритменин ашыкча терс заряддары электроддун жанына топтолуп, анын оң заряддары менен аракетте болот.

Электродго жакынкы мейкиндиктеги кош электрдик катмардын эң жөнөкөй үлгүсү оң заряддалган электродду терс заряддалган бөлүкчөнүн "тону" менен жапкандай болот. Мындай заряддалган кош тон **электрдик кош катмар** деп аталат. (Эгерде электрод терс зарядка ээ болсо, анда кош катмардын уюлдуулугу карама-каршы болот). Ошондуктан электрохимиялык реакциянын механизми менен кинетикасын, коллоиддик бөлүкчөлөр менен фазалардын беттеринин электрдик касиеттерин, мейкиндиктин түзүлүшүн билүү чоң мааниге ээ.

Кош электрдик катмардын пайда болушунун кээ бир себептерин карап көрөлү.

1. Электрохимиялык тең салмактуулук пайда болгондо, кандайдыр бир иондордун бир фазадан экинчи бир фазага өтүп кетишинен: Мисалы, дээрлик суюлтулган AgNO_3 түн эритмесине күмүш электродун салганда, Ag^+ иону металлдан эритмеге өтүп кетишинен электроддун бети терс заряддалып, ал эми электродго жакынкы эритменин бети оң зарядка ээ болот.

2. Катуу заттардын бетиндеги молекуласынын иондошуусунун негизинде: Мисалы, сууда иониттердин беттериндеги гидрофилдүү группалардын диссоциацияланышы кош электрдик катмардын пайда болушуна алып келет.

3. Сырткы ток булагынын жардамы менен беттик катмардын уюлдашуусунан: Мисалы, электролиттердин эритмесиндеги сымап электродун заряддоодон кош электрдик катмар пайда болот.

4. Дисперстик чөйрөдө иондордун катуу фазанын беттеринде адсорбцияланышынын негизинде: Мисалы, KJ дун эритмесине салынган AgJ дун кристаллдарынын беттеринде J^- иондорунун же Ag^+ иондорунун ($AgNO_3$ түн эритмесинде) капталышынын негизинде пайда болот. Адсорбцияланган Ag^+, J^- иондору потенциал аныктоочу иондор (ПАИ) деп аталганын жогоруда тааныштык.

18.3. Кош электрдик катмардын түзүлүшүнүн теориясы

Азыркы көз караш боюнча кош электрдик катмар - бул эки фазанын ортосундагы жука беттик катмарда карама-каршы белгидеги электрдик заряддардын мейкиндиктеги бөлүнүшү. КЭКдын пайда болушуна иондор эле катышпастан диполдор да катышат. КЭКдын сырткы обкладкасы каршы ион - тыгыз жана диффузиондук бөлүктөрдөн турат. КЭКдын сырткы обкладкасынын заряддарынын суммасы катуу беттин (КЭКдын ички обкладкасы) заряддарынын суммасына барабар, бирок белгиси боюнча карама-каршы. Тыгыз бөлүгүнүн теориясы толук эмес, ал эми диффузиондук бөлүгүнүн теориясы толук иштелип чыккан десе болот. КЭКдын жалпы теориясы азырынча жок. КЭКдын кээ бир негизги теорияларын карап көрөлү.

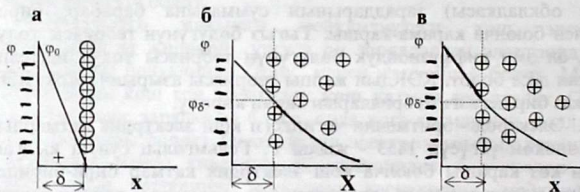
1. Электрод - эритменин чегиндеги кош электрдик катмардын эң жөнөкөй үлгүсүн 1853 - жылы Г. Гельмгольц сунуш кылган. Анын көз карашы боюнча кош электрдик катмар бири-биринен суунун молекуласынын диаметриндей аралыкта карама-каршы заряддарга ээ болгон металлдардагы заряддардын катмары менен ага тартылган иондордун катмарларынан капталган, б.а. Гельмгольц кош электрдик катмарды заряддалган жалпак конденсатор катарында караган (18.2, а - сүрөт). Анын теориясы боюнча, кош электрдик катмардын бир катмары бетке бекитилген потенциал аныктоочу иондордон жана экинчи катмары суюк фазада электростатикалык күчтөр менен кармалган иондордон турат. Ал эми бет менен бирдей зарядка ээ болгон иондор эритменин ич жагында жайгашып, **ко иондор** деп аталышат.

2. Гельмгольцтун теориясынан айырмаланып, Гуи-Чапмендин теориясында иондордун жылуулук кыймылдары эске алынган. Ж.Гуи (1910-ж) менен В.Чапмен (1913-ж) бири-биринен көз карандысыз диффузиялык катмардын теориясын сунуш кылган (18.2, б-сүрөт). Бул теориянын негизги жоболору төмөнкүлөр:

Теория боюнча КЭК ички обкладкадан жана диффузиондук катмардагы каршы иондордон турат;

Каршы иондор бетке (ички обкладка) электростатикалык тартылуу жана жылуулук кыймылдын негизинде болгон диффузиондук катмарды түзөт; Иондор математикалык чекит катарында каралган, бетке жакындаган сайын эркин кыймылда болгон карама-каршы заряддагы иондордун болуу мүмкүнчүлүгү өсөт. Теория каршы иондордун өзгөчө адсорбциясы менен беттердин өтө заряддалуу кубулуштарын эске алган эмес.

3. Штерндин теориясы жогорку эки теориянын негизги жоболорун эске алган жалпылоочу теория болуп саналат. Гуи-Чапмендин теориясынан айырмаланып иондордун өздүк өлчөмдөрүн да эске алган. Каршы иондордун бир бөлүгү, беттен молекулалык аралыкта туруп, Гельмгольцтун катмары сыяктуу (АВ ийри сызыгы (18.2, в-сүрөт) катмарды түзсө, ал эми экинчи бөлүгү жайылган диффузиондук катмарды түзөт. Бул теорияда өзгөчө адсорбция менен беттин өтө заряддалышын эске алат.

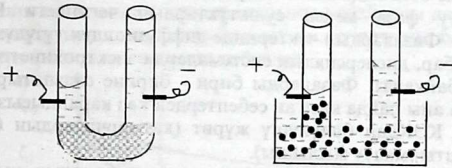


18.2- сүрөт. Кош электрдик катмардын моделдери: а) Гельмгольц боюнча; б) Гуи-Чапмен боюнча; в) Штерн боюнча

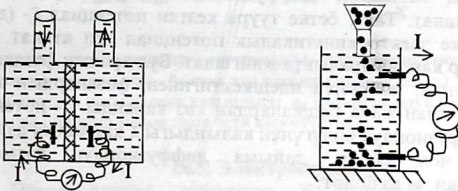
18.4. Электрокинетикалык кубулуштардын ачылыштары

Москва университетинин профессору Рейсс, суунун электролизинин продуктуларын бөлүү максатында (1808-ж) U-түрүндөгү электролизордун ортонку бөлүгүнө майдаланган кварцты толтуруп, сууга салынган электроддорго потенциалдардын айырмасы берилгенде суунун жылганын байкаган (18.3,а-сүрөт). Потенциалдардын айырмасы алынганда суу мурунку калыбына келген. Сырткы электр талаалардын таасири астында суюктуктардын которулушу **электроосмос** деп аталат, жана бул кубулуш көпшөк телолор менен айрым ничке түтүкчөлөрдө да байкалат.

Экинчи тажрыйбасында Рейсс суу менен толтурулган электроддору бар эки айнек түтүкчөлөрүн нымдалган топуракка салып, турактуу электр талаасын бергенде электроосмостон сырткары ылайдан бөлүнүп чыккан бөлүкчөлөрдүн оң уюлга жылганы байкалган (18.3,б-сүрөт). Дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн электр талаасынын таасири астында жылышы **электрофорез** деп аташат.



18.3-сүрөт. Электроосмос (а) жана электрофорез (б) боюнча Рейстин тажрыйбалары



18.4-сүрөт. Агындын (а) жана чөгүүнүн потенциалдарын байкоо үчүн аспаптар

Кийинчерээк Квинке (1859 ж) сууну көпшөк диафрагма аркылуу филтрлөө учурунда, суунун агуу басымына пропорциялаш болгон диафрагманын эки бетинин ортосунда, потенциалдардын айырмасы пайда болоорун байкаган. Бул электроосмоско тескери болгон кубулуш **агындын (өтүүнүн) потенциалы (потенциал течения)** деп аташат (18.4, а-сүрөт).

Электрофорезге тескери болгон кубулуш Дорн (1878-ж.) тарабынан байкалган. Ар кандай бийиктиктеги жайгашкан

Электрофорезге тескери болгон кубулуш Дорн (1878-ж.) тарабынан байкалган. Ар кандай бийиктиктеги жайгашкан электроддору бар суу менен толтурулган идишке кварцтын бөлүкчөлөрүн чөктүрүү учурунда электроддордун айырмасы пайда болгон, бул айырма чөгүүнүн потенциалы (потенциал оседания или потенциал седиментации) деп аташат (18.4,6-сүрөт). Бул кубулуштарда ылдамдык менен электрдик талаанын байланыштары болгондуктан электрокинетикалык кубулуштар деп аталып, катуу фаза менен суюктуктардын чегиндеги КЭКга байланыштуу. Фазалардын чектеринде диффузиондук түзүлүшкө ээ болгон КЭК бар, дисперсиялык системаларда электрокинетикалык кубулуштар байкалат. Фазаларды бири - бирине салыштырмалуу жылдырганда аны пайда кылган себептерден көз карандысыз таюу бети боюнча КЭКдан бөлүнүшү жүрөт (катмарчалардын бири - бирине салыштырмалуу жылышы).

Ошондой эле системада молекулалык-кинетикалык кыймылдардын таасири астында да, мисалы, брондук кыймылдын КЭКдин бөлүнүшү орун алат. Таюу бети диффузиондук катмар боюнча өтөт. Иондордун бир бөлүгү диффузиондук чөйрөдө калат (18.5-сүрөт). Анын негизинде диффузиондук чөйрө карама-каршы заряддалып калат. Таюу бетке туура келген потенциал ζ - (дзета)-потенциал же электрокинетикалык потенциал деп аталат. Таюу бети беттен ар кандай аралыкта жайгашат. Бул аралык фазалардын жаратылышынан, чөйрөнүн илешкектигинен, фазалардын жылуу ылдамдыктарынан жана башкалардан көз каранды. ζ - потенциал, КЭКдин диффузиондук бөлүгүнүн калыңдыгы λ канчалык аз болсо, ошончолук чоң болуп, дайыма диффузиондук катмардын потенциалынан φ_δ аз болот:

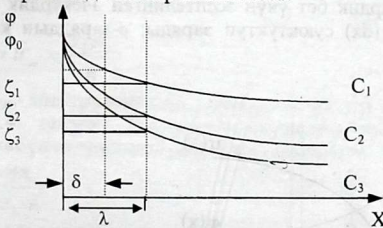
$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad \text{жана} \quad \lambda = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2JF^2}$$

φ_x - беттен x аралыктагы потенциал; φ_δ - $\delta=x$ болгондогу потенциал; J - иондук күч; $x=\infty$ болгондо $\varphi_\infty=0$ болот.

Бул тендемеде φ нин ордуна ζ - потенциалын койсо жана таюу бетинин бетке чейинки аралыгы өзгөрбөсө, λ нын чоңоюшу менен потенциалдын өскөндүгү көрүнүп турат. Температуранын төмөндөшү, иондук күч менен заряддардын жогорулашы λ ны азайтат жана ага жараша электрокинетикалык потенциал төмөндөйт. Ошондой эле бул потенциал чөйрөнүн диэлектрдик өткөрүмдүүлүгүнүн азайышы менен төмөндөйт, мисалы, сууга

спирттерди, эфирлерди жана башка органикалык заттарды кошкондо төмөндөйт.

Электрокинетикалык потенциал КЭЖды пайда кылган фазалардын жаратылышынан көз каранды. Полиэлектрولиттердин (активдүү беттер) бетинде, потенциал 100мВ андан чоң мааниге жетиши мүмкүн. Ал эми инерттүү беттерде (платина, графит, май) заряддар иондордун өзгөчө адсорбциясынын негизинде пайда болот. Эгер беттин зарядына карама-каршы иондор өзгөчө адсорбцияланса, анда ζ - потенциалынын азайышы да күтүлөт. H^+ ; OH^- иондорунун адсорбциялык жөндөмдүүлүгү чоң болгондуктан, чөйрөнүн рНшы да таасирин тийгизет.



18.5-сүрөт. ζ - потенциалдын системадагы индифференттик электролиттин концентрациясынан болгон көз карандылыгы ($C_1 < C_2 < C_3$). δ - КЭЖ дин адсорбиондук катмарынын калыңдыгы. Φ_0 диффузиондук катмардын калыңдыгы (пунктир менен таюу бети көрсөтүлгөн).

18.5. Электроосмос

Электроддорго чыңалуусу E болгон сырткы электр талаасын бергенде, катуу бет (мембрана) менен начар байланышкан диффузиондук катмардагы каршы иондор дисперстик чөйрө (суу эритмеси) менен электроддорду көздөй кыймылга келет. Потенциал менен диффузиондук катмардын калыңдыгы канчалык чоң болсо суюктук мембрана аркылуу ошончолук тез которулат. Суюктуктун кыймылы мембрана менен эритменин касиеттеринен көз каранды. Суюктуктун которулуу ылдамдыгы менен ζ - потенциалдын байланыш закон ченемдүүлүгүн билүү керек. Ал үчүн чыңалуусу E болгон сырткы электр талаанын таасири астында, таюу бетине параллел кыймылда болгон суюктуктун чексиз жука катмарын dx карайлы. (18.6-сүрөт). Иондорго таасир эткен электрдик күч, суюктукта пайда

болгон сүрүлүү күч менен барабарланып, анын негизинде суюктуктун ар бир катмары, бир калыптагы кыймылга келет.

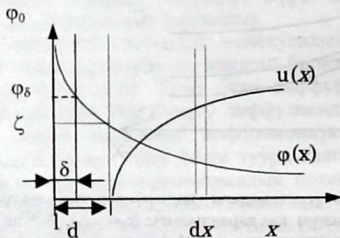
Суюктуктун dx катмарына төмөндөгүдөй электрдик күч таасир этет: $dF_{эл} = Edg = E\rho dx$

Пуассондун теңдемесин

($\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$ теңдемени) эске алсак төмөнкүгө ээ болобуз:

$$dF_{эл} = E\epsilon_0\epsilon \cdot \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx \quad (18.5.1)$$

Мында F - бирдик бет үчүн эсептелинген электрдик күч; dq -жука катмардагы (dx) суюктуктун заряды; ρ -заряддын көлөмдүк тыгыздыгы.



18.6 - сүрөт. Потенциал φ менен агуунун ылдамдыгынын u бетк чейинки аралыктан болгон көз карандылыгы

Бирдик аянтка туура келген сүрүлүү күчү $F_{сүр}$ менен анын дифференциалы (Ньютондун закону) төмөндөгүдөй жазылат:

$$F_{сүр} = \eta \frac{du}{dx} \quad dF_{сүр} = \eta \frac{d^2u}{dx^2} dx \quad (18.5.2)$$

$dF_{эл} = dF_{сүр}$ болгондо, төмөнкүгө ээ болобуз :

$$\frac{d^2u}{dx^2} = -\frac{E\epsilon_0\epsilon}{\eta} \cdot \frac{d^2\varphi}{dx^2} \quad (18.5.3)$$

η - илешкектиктин коэффициенти. u - суюктуктун бир багыттау кыймылынын ылдамдыгы (18.5.3)- теңдемеден чектелген шарттарда:

$$x=x_\infty; \quad \varphi_\infty=0; \quad u=u_0; \quad \frac{du}{dx} = 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

$$x = d; \quad \varphi = \zeta; \quad u = 0;$$

Демек, (18.5.3.) – теңдеме 1-жана 2-интегралдоодон кийин өзүнүн түрүн сактай алат. Бир гана айтып кетүүчү нерсе интегралдоонун чектерин койгондо, анын белгилерин гана алмаштырып коюш керек, себеби $x \rightarrow 0$ болгондо $\varphi = 0$ болуп, суюктуктун кыймылынын ылдамдыгы u_0 го чейин өсөт.

Ошондуктан, мембранага салыштырмалуу суюктуктун бир калыптагы сызыктуу ылдамдыгы үчүн төмөнкү теңдеме алынат:

$$u_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon E \zeta}{\eta} \quad (18.5.4)$$

$$\frac{u_0}{E} = u_{\infty} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}$$

мында u_{∞} - электроосмотук кыймылдуулук деп аталат;

18.5.4- теңдеме Гельмгольц-Смолуховскийдин теңдемеси деп аталып көбүнчө төмөндөгүдөй түрдө жазылат:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon E}$$

Көпшөк телолордун түзүлүшү татаал болгондуктан, алар үчүн U менен E нин так мааниси белгисиз. Ошондуктан, тажрыйбада аныкталуучу I менен көлөмдүк ылдамдыкка ϑ өтүү ыңгайлуу. Ал үчүн Омдун закону менен R , E жана ϑ чоңдуктарынын байланышын көрсөтөлү:

$$I = \frac{u}{R}; \quad R = \frac{l}{\chi} \cdot \frac{l}{S}; \quad E = \frac{u}{l}; \quad \vartheta = S u_{\infty} \quad (18.5.5)$$

R - каршылык; χ - суюктуктун салыштырма электрдик өткөрүмдүүлүгү; l жана S - көпшөк телонун эффективдүү узундугу менен туура кесилиш аянты.

E менен u_{∞} чоңдуктарынын маанилерин (18.6.5)-теңдемеге койсо, төмөнкү алынат:

$$\zeta = - \frac{\eta \chi \vartheta}{\varepsilon_0 \varepsilon l} \quad (18.5.6)$$

Алынган теңдеме электроосмос үчүн Гельмгольц-Смолуховскийдин теңдемеси деп аталат.

(18.5.6) теңдеменин жардамы менен тажрыйбада аныкталуучу чоңдуктар ϑ , χ , η , I боюнча электрокинетикалык потенциал эсептелинет.

Азыркы мезгилде электроосмос плотина, дамба, көпүрө ж.б. суу курулуштарын курууда ашыкча нымдарды жоюуда кеңири колдонулат. Ал үчүн шагылга же бетонго электроддор киргизилип сырткы электр талаалары берилет. Катоддо чогулган суу насостун жардамы менен сордурулуп алынат: ошол эле мезгилде ошол масса электрофорездин негизинде анодго ыкталат. Демек, электроосмос ар кандай нерселерди кургатууда колдонулат.

18.6. Электрофорез

Көп сандаган тажрыйбалар (18.5.4) теңдеменин электрофорезге колдонулушу далилденген. Электроосмостон айырмаланып, мында түздөн-түз бөлүкчөлөрдүн кыймылынын түз сызыктуу ылдамдыгын

U жана ошондой эле чыңалуу аныкталынат: $du = \frac{E}{l}$, E -

электроддордун ортосундагы потенциал; l - алардын ортосундагы аралык. Бирдик талаадагы бөлүкчөрдүн кыймылынын ылдамдыгын электрофоретикалык кыймылдуулук $\vartheta_{эф}$ деп белгиленет.

$$u_{эф} = \frac{u_0}{E} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta} \quad (18.6.1)$$

Анда, (18.5.4) теңдеме төмөндөгүдөй жазылат :

$$\zeta = \frac{\eta u_{эф}}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad \text{же} \quad \zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (18.6.2)$$

Тажрыйбадан табылган бөлүкчөлөрдүн кыймылдуулуктары теорияга салыштырмалуу кичине, анын себеби Гельмгольц-Смолуховскийдин теориясында эске алынбаган электрофоретикалык релаксациялык эффектердин болушунда.

Тажрыйбада электрофорез органикалык жана жогорку молекулалуу кошулмалардын компоненттерин бөлүп алууда колдонулат. Татаал оптикалык схемалардын жардамы менен алынган кандын белоктук составынын электрофореграммасы диагностикада колдонулат. Кагаздык электрофорездин жардамы менен компоненттердин составы жана концентрациялары табылат. Техникада суспензия, эмульсияларды жана металлдарды чөктүрүүдө колдонулат; коррозияга чыдамдуу катмарлар,

электрдик изоляциялык пленкалар, окистердин пленкалары алынат. Азыркы мезгилде ар кандай турмуш-тиричилик идиштерин алуунун технологиялары иштелип жатат. Ошондой эле дисплейлик аспаптарды алууда колдонулууда.

18.7. Агындын потенциалы

Электролиттин эритмеси сырткы басымдын таасири астында көпшөк же капиллярдык системалар аркылуу акканда, $\text{grad}P$ векторунун багыты боюнча эки белгидеги тең иондордун агыны пайда болот. КЭЖдин диффузиялык бөлүгүнүн болушу, каршы иондордун (противоионы) жалпы агыны коиондордукуна салыштырмалуу басымдуу болот. Агынлардын айырмасы эркин заряддардын агындары болгон электрдик токту пайда кылат. Бул беттеги агындын тогу I_s - агындын тогу деп аталат.

Агындын көпшөк телолордон же капиллярдан чыккан жеринде эркин заряддардын пайда болушу капиллярдын огу боюнча $\text{grad} \phi$ ни пайда кылгандыктан, анын негизинде капиллярдын бардык көлөмү боюнча каршы көлөмдүк ток I_v пайда болот. Иондордун агыны бири-бирине барабарланганда $I=0$ болгон учурда, агындын потенциалы E туруктуу болуп, стационардык абал пайда болот $J_s = J_v$. Потенциал басымдын айырмасына ΔP барабар.

Агындын потенциалы үчүн, ζ -потенциалын эсептеген Гельмгольц-Смолуховскийдин теңдемеси төмөнкү түрдү алат:

$$\zeta = \frac{\eta \chi u}{\epsilon_0 \epsilon \Delta P} \quad (18.5.1)$$

Көпшөк-капиллярдык системалар үчүн, агындын потенциалы менен токтун мааниси абдан чоң экендиги жана ΔP менен J_s бири-бирине пропорциялаш экендиги тажрыйбада далилденди. Тоо тектери жана жер кыртышы аркылуу жаратылыш суулары акканда агындын потенциалы пайда болот. Бул касиеттер геологияда пайдалуу кендерди чалгындоодо, жер алдындагы сууларды картографиялоодо жана плотина аркылуу өтүп кетүүчү суулардын жолдорун аныктоодо колдонулат.

Биопотенциалдардын пайда болушунун булактарынын бири, кан агуучу капиллярларда агындын потенциалынын пайда болушунан.

Суюк күйүүчү майларды ташууда, цистернаны, нефти ташуучу кемелерди, самолеттордун бензобактарын ж.б. да толтурууда агындын потенциалы пайда болот. Трубопроводдор аркылуу нефтини агызганда алардын учтарында абдан жогорку

потенциалдардын айырмасы пайда болот. Мындай чоң потенциалдар учкундарды пайда кылуу менен жарылуунун жана өрттүн булагы болуп саналат. Кээде нефть ташуучу кемелерде чоң өрттөрдүн пайда болушунун бир себеби ушунда. Трубопроводдор менен цистерналарды жер менен байланыштыруу да жардам бербейт. Ошондуктан жарылуу менен өрттөн сактануу үчүн нефтиге агын токторун азайтуучу заттар кошулат. Аларга полярсыз чөйрөлөрдө диссоциациялануучу иондук БАЗдар мисал боло алат.

18.8. Чөгүүнүн потенциалы

Оордук күчтүн (же борборго умтулуучу талаанын) таасиринен заряддалган бөлүкчөлөрдүн чөгүү учурунда сүрүлүү күчтүн натыйжасында диффузиондук бөлүктөгү иондор бөлүкчөнүн арт жагында калат, б.а. заряддалган бөлүкчөлөрдүн агыны пайда болот. Чөгүү кубулушу жүргөн идиштин ар кандай бийиктиктеринде электроддорду суюктукка салып койсо, анда седиментациянын потенциалы пайда болот. Бул потенциал бөлүкчөлөрдүн концентрациясы менен ζ_1 -потенциалына пропорциялаш болот. 18.7.1- теңдемеден чөгүүнүн потенциалы үчүн теңдеме алынат. Р бул учурда бөлүкчөгө таасир эткен шар түрүндөгү сфералык оордук күчтүн маанисине ээ болот:

$$f = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 (p - p_0) \rho v l$$

l - электроддордун ортосундагы аралык. v - бирдик көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн саны; p - бөлүкчөлөрдүн тыгыздыгы; p_0 - чөйрөнүн тыгыздыгы; r - бөлүкчөлөрдүн радиусу.

Чөгүү потенциалы боюнча, ζ - потенциалын эсептөөнүн теңдемеси төмөнкү түрдү алат.

$$\zeta = \frac{3\eta\chi E}{4\pi_0 \epsilon \epsilon_0 r^3 (p - p_0) g v} \quad (18.6.1)$$

Система полидисперстүү жана бардык эле бөлүкчөлөр шар формасында болбогондуктан бул теңдемени колдонуунун кыйынчылыктары бар. Чөгүүнүн потенциалы атмосферада чагылгандын пайда болушуна себеп болот. Ошондой эле кемелерди жана суюк күйүүчү майлардын цистерналарын суунун тез агыны менен жууда пайда болгон эмульсияларды тундурганда, фазалар бөлүнүп, алардын ортосунда жарылууну жана өрттү пайда кылуучу жогорку потенциалдардын айырмасы пайда болот.

19. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМАЛАРДЫН ТУРУКТУУЛУГУ ЖАНА КОАГУЛЯЦИЯСЫ

19.1. Негизги жоболор

Дисперстик системалардын туруктуулугу убакыт бирдиги ичинде алардын негизги параметрлери болгон: дисперстик фазанын чөйрөдө бир калыпта таралышы жана дисперстүүлүгүнүн сакталышы менен мүнөздөлөт.

Эн алдын дисперстик системалардын негизги класстары болгон: Лиофильдүү жана лиофобдуу коллоиддердин туруктуулуктарындагы кескин айырмачылыктарга токтоло кетели.

Лиофилдүү системалар өз алдынча дисперцияланып термодинамикалык жактан туруктуу коллоиддик эритмелерди пайда кылуучу- молекулалык коллоиддер жана лиофильдүү суспензоиддер; системанын эркин энергиясы бул процессте төмөндөйт:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (19.1.1)$$

Бул шарт дисперстик системалардын лиофильдүүлүгүнүн ченеми болот. Майдалануу учурунда, дисперстик фаза чөйрөдө тегиз таралып, система ыктымалдуу ($S = K \ln W$) абалына келгендиктен, энтропиянын өсүшү ($\Delta S > 0$) энергиянын F азайышына алып келет.

Бул процесс учурундагы ички энергиянын өзгөрүшү, жаңы беттерди пайда кылуу менен молекулалык байланыштарды үзүүгө жумшалган жана фаза аралык өз ара сольватташуудан утулган энергиялардын суммалары менен аныкталынат. Муну когезия жана адгезия жумуштарынын айырмасы катарында караса болот.

Эгер $\Delta U > 0$ болгон учурда да, лиофильдүү системалар үчүн, $TdS > dU$ болгондуктан (19.1.1) - шарт аткарылат. Мындай системаларда чөйрө менен начар өз ара аракеттенишине ($\Delta U > 0$) карабастан, дисперстик фазанын бардык көлөм боюнча тегиз таралуусунун эсебинен дисперциялануу жүрөт. Дисперстик фазанын чөйрө менен өз ара аракеттенүүсүнүн күчөшү өз алдынча дисперцияланууга шарт түзөт.

Демек, өз алдынча дисперциялануучу системалар лиофильдик катарында аныкталынат. Тескерисинче, лиофобдуу коллоиддер үчүн :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0 \quad (19.1.2)$$

Фаза аралык өз ара аракеттенишүүгө (адгезия) караганда энтропиялык фактор менен жоюлушпаган дисперстик фазанын ичиндеги бир топ чоң байланыш энергия (когезия) менен мүнөздөлөт. Бул учурда дисперциялануу сырткы жумуштардын жесистемада өз алдынча жүрүүчү башка кубулуштардын (мисалы: химиялык) негизинде жүрөт. Пайда болгон дисперстик системалар кичине адгезияга жооп берген фазалардын чектеринде чоң беттик тартылыш менен мүнөздөлүп, термодинамикалык жактан туруксуз болот.

Ошентип, өз алдынча дисперцияланбаган ($\Delta F > 0$) системалар лиофобдуу коллоиддер деп аныкталынат.

Дисперстик системалардын туруктуулуктары, негизинен седиментациялык (кинетикалык) жана агрегаттык деп бөлүнөт. Дисперстик фазанын оордук күчкө жараша болгон туруктуулугу седиментациялык, ал эми бөлүкчөлөрдүн агрегатталышына (биригишине) жараша болгону агрегаттык деп аталат. Жогорку дисперстүү системалар кинетикалык жактан туруктуу болот, алар үчүн диффузиондук - седиментациялык тең салмактуулук мүнөздүү (14-глава). Ал эми кесек дисперстүү системалар оордук күчтүн негизинде чөгүшү (же калкып чыгышы) мүмкүн.

Дисперстик фазалар агрегаттык туруктуулугун жоготкондо бөлүкчөлөр бири-бири менен биригишип чоң өлчөмдөгү бөлүкчөлөр пайда болуп коагуляцияланышы мүмкүн.

Седиментациялык жана фазалык туруктуулуктарын жоготуп, фазалардын бөлүнүшүнө алып келген, бөлүкчөлөрдүн бири-бири менен биригүү процесси - коагуляция деп аталат.

Демек, агрегаттык туруктуулукту - дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн өз алдынчалыгы менен дисперстүүлүгүнүн сактоо мүмкүнчүлүгү катарында аныктаса болот.

Агрегаттык туруктуулугун жоготуудан пайда болгон коагулянттар ар кандай түзүлүштөгү (быштак, пахта, була, кри-

сталл сыяктуу тыгыз) чөкмөлөрдү (же калкып чыгуучу түзүлүштөрдү) элестетет.

Лиофобдуу системаларда коагулянттардын түзүлүшү жана туруктуулугу айрыкча сольватациянын даражасынан көз каранды. Бөлүкчөлөрдүн ортосундагы ван-дер-ваальстык күчтөрдөн башка, алардын биригишине тоскоол болгон түртүлүү күчтөр да таасир этет. Көп сандаган тажрыйбалык изилдөөлөр электрофорездин токтошунун эсебинен бөлүкчөлөрдүн коагуляциясынын күчөшүн көрсөттү. Мындан, электрдик жаратылыштагы түртүлүү күчтөрдүн бар экендигин далилдейт. Күчтүү электролиттин концентрациясынын өсүшү менен ϕ жана ζ потенциалдарын төмөндөтүп, гидрофобдуу системалардын коагуляциясына алып келет.

Лиофильдүү системаларда коагуляция менен ζ - потенциалдын ортосунда байланыш жок; коагуляция процесси десольватташтыруучу заттарды кошкондо, сольваттык булутчаларынын бузулушунун эсебинен жүрөт; сольваттык булутчасы канчалык күчтүү өнүккөн болсо, дисперстик системалар ошончо туруктуу болот.

Демек, агрегаттык туруктуулуктун негизинен эки фактору бар: түртүлүү күчтөрүнүн негизи болгон электростатикалык тоскоол жана бөлүкчөлөрдүн бири-бирине жакындашына тоскоол болгон адсорбциондук-сольваттык тоскоол. Лиофильдик системаларда адсорбциондук-сольваттык тоскоол күчтүү байкалат.

19.2. Гидрофобдуу коллоиддердин туруктуулуктары менен коагуляцияларынын теориялары

Коагуляциянын теорияларын адсорбциялык жана электростатикалык деп экиге бөлүүгө болот.

Г.Фрейнликтин адсорбциондук коагуляциянын теориясы.

Бул теория боюнча коагуляция учурунда коагуляциялоочу иондор коллоиддик бөлүкчөлөргө, $A = KC^{1/n}$ - адсорбциянын изотермасына жараша адсорбцияланат. Мында, ар кандай иондордун эквиваленттик концентрацияларда адсорбцияланышынын натыйжасында жана ζ - потенциалдары-

нын бирдей төмөндөшү менен коагуляция кубулушуна алып келет деп Фрейндлик эсептеген.

Бул теорияда ζ - потенциалдын критикалык чекке чейин төмөндөшүнө, адсорбциялануучу иондор-коагуляторлор менен нейтралдашкан потенциал аныктоочу иондордун заряддарынын санынын азайышы себеп болот деп түшүндүргөн.

Теориянын жетишпеген жактарына төмөндөгүлөрдү кошсо болот: Дайыма эле эквиваленттүү иондор адсорбциялана бербейт; анын негизинде ар кандай иондордун адсорбциялык изотермаларынын дайыма эле бири- бирине дал келе бербестиги; андан сырткары көпчүлүк учурларда коагуляция потенциал аныктоочу иондордун заряддары өзгөрүүсүз калуу менен бирге диффузиондук катмардын өзгөрүшү менен жүрөт.

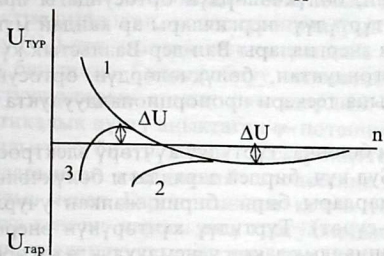
Г. Мюллердин электростатикалык коагуляциясынын теориясы. Адсорбциондук теориядан айырмаланып, бул теорияда коллоиддик эритмеге электролитти кошкондо диффузиондук катмар кысылып, КЭКдин бөлүкчөлөрүнүн жалпы заряддары өзгөрүүсүз калат деп эсептеген. Иондук атмосферанын радиусунун төмөндөшү, ζ - потенциалдын азайышына алып келет.

Миллердин теориясы иондордун адсорбциясы менен КЭКдин составына киришин эске алган эмес.

19.3. Гидрофобдуу дисперстик системалардын туруктуулугунун ДЛФО теориясы

Коллоиддик системалардын туруктуулугунун азыркы физикалык теориясы 1937-жылы Б.В.Дерягин жана Л.Д.Ландау, 1941-жылы Э.Фервем жана Я.Овербек тарабынан өнүктүрүлгөн. Бул авторлордун фамилияларынын тамгалары боюнча теорияга (ДЛФО) ат берилди. Тартылуу жана түртүлүү күчтөрдүн натыйжасында ар кандай бөлүкчөлөрдүн ортосундагы суюк катмарда, бул теория боюнча, ажыратуучу катмар пайда болот. Системанын абалы тартылуу жана түртүлүү энергияларынын үлүштөрүнөн көз каранды. Түртүлүү энергияларынын басымдуу болушу системанын туруктуулугуна алып келет. Ал эми тартылуу энергиясы басым-

дуулук кылса, агрегативдик туруктуулугу бузулуп, башкача айтканда коагуляцияны алып келет. Бири- бирине жакындаганда эки бөлүкчөнүн ортосундагы өз ара аракеттенүү энергиялары 19.1- сүрөттө көрсөтүлгөн.



19.1-сүрөт.

Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишүү лөрүнүн потенциалдарынын ийри сызыктары: 1- түртүлүүнүн энергиясы; 2- тартылуунун энергиясы; 3- жалпылоочу энергиясы

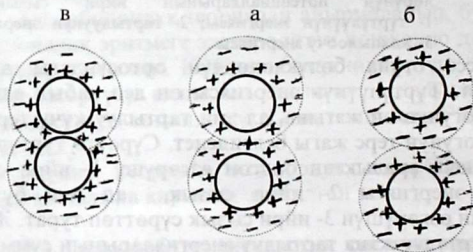
Абсцисса огуна бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралык белги-ленет. Түртүлүүнүн энергиясы оң деп кабыл алынып, ордината огуна оң жагына, ал эми тартылуу күчү терс деп, ордината огуна терс жагы белгиленет. Сүрөттө түртүлүүнүн энергиясынын аралыктан болгон өзгөрүшү 1- ийри сызык, тартылуу энергиясы 2- ийри сызык, ал эми бул эки энергиянын өзгөрүшүн 3- ийри сызык сүрөттөп турат. Жалпы энергия түртүлүү жана тартылуу энергияларынын суммалары катарында аныкталат:

$$U = U_{тыр} + U_{тар} = Ve^{-\chi n} - \frac{A}{n^2} \quad (19.3.1)$$

мында $U_{тыр}$ - түртүлүүнүн энергиясы. V - температурадан, системанын касиетинен КЭЖдин электрдик потенциалдарынын өлчөмдөрүнөн көз каранды болгон көбөйтүндү; χ - диффузиялык катмардын калыңдыгына тескери болгон чоңдук, $\chi = \frac{1}{\lambda}$; n - бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралык; A - молекулалык тартылуу күчүнүн туруктуулугу.

Тартылуу жана түртүлүү күчтөрүнүн жаратылышы ар кандай болгондуктан, бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралыктан тартылуу жана түртүлүү энергиялары ар кандай мүнөздө болот. Тартылуунун энергиялары Ван-дер-Ваальстык күчтөрдүн негизинен болгондуктан, бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралыктын квадратына тескери пропорционалдуулукта өзгөрөт.

ДЛФО теориясы боюнча, түртүлүү күчтөрү электростатикалык мүнөзгө ээ. Бул күч, бирдей заряддагы бөлүкчөлөрдүн диффузиондук катмарлары бири-бирин жапкан учурларда таасир этет (19.2 б-сүрөт). Түртүлүү күчтөрүнүн энергиясы аралыктан экспоненциалдык закон ченемдүүлүктө өзгөрөт.



19.2-сүрөт. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишүүлөрүнүн схемасы: а-диффузиондук катмарлардын жабылышы; б - агрегаттык жактан туруктуу система; в- коагуляция

Эки күчтүн белгиси ар кандай болгондуктан, суммалык белгиси кайсы күч чоң болсо ошол күчтүн белгиси боюнча аныкталынат. Түртүлүү күч басымдуу болсо, суммалык күчтүн белгиси "+", ал эми тартылуу күчтүн белгиси "-" болот.

19.3. Гидрофобдуу коллоиддердин коагуляциясы

Температуралык, механикалык, электромагниттик талаалардын же химиялык агенттер ж.б. таасирлердин астында коллоиддик бөлүкчөлөрдүн агрегаттык абалдары бузулуп, алардын коагуляцияланышына алып келет. Бардык күчтүү электролиттердин концентрацияларын коагуляциянын босогосу (C_K) деп аталган концентрацияга жеткиргенде, коагуляция башталат. Гидрофобдуу коллоиддик бөлүкчөлөрдүн туруктуулуктарын аныктоодо, алардын ортосундагы электростатикалык күчтү аныктаган ϕ - потенциал менен КЭКдын калыңдыгы δ билүү зарыл. Электролиттердин иондорунун заряддарынын коагуляция процессине тийгизген таасирин Шульс менен Гарди изилдеп келип төмөндөгүдөй жыйынтыкка келген: каршы ион коагуляциялоочу касиетке ээ жана анын таасирдүүлүгү каршы иондун заряддынын чоңоюшу менен кескин өсөт.

20. МИЦЕЛЛАЛЫК СИСТЕМАЛАР

20.1. БАЗдардын бөлүнүшү жана жалпы мүнөздөмөлөрү

БАЗдардын касиеттери алардын дифильдүүлүгүнүн себеби болгон: гидрофильдүү жана гидрофобдуу бөлүктөрүнүн болушу менен мүнөздөлөт.

БАЗдар ар кандай белгилери боюнча бөлүнөт. Мисалы, сууда жана органикалык эриткичтерде эрүүчү БАЗдар бар. Диссоциацияга болгон жөндөмдүүлүгү боюнча эки чоң класка бөлүнөт: ионогендүү жана ионогендүү эмес.

Ионогендик БАЗдар: анион активдүү, катион активдүү жана амфотердик деп бөлүнөт. Анион активдүү БАЗга $R-SO_3M$ (самын), алкилсульфаттар - жогорку спирттердин сульфозфирлери менен алардын $R-O-SO_3M$ түрүндөгү туздары, алкил- жана арилсульфанаттар $R-SO_3M$ - жогорку молекулалуу сульфокислоталардын щелочтуу металлдарынын туздары, мында R - радикалдын составында 10 дон 20га чейинки углероддун атому бар C_nH_{2n+1} түрүндөгү радикал, ал эми

M- Na^+ , K^+ , NH_4^+ иондору. Бул БАЗдардын беттик- активдүү иондору терс заряддалган.

Катион активдүү БАЗдарга - аминдердин туздары, төртүнчүлүк аммонийдин негиздери $[\text{R}_4\text{N}]$, алкил-пиридиндик кошулмалар: $[\text{RN}^+\text{H}_3]\text{Cl}$; $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Cl}$; $[\text{RN}^+-\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$. Бул заттардын беттик активдүү иондору он заряддалган.

Чоң катиондор менен чоң аниондор сууда начар эрүүчү туздарды бергендиктен - сууда БАЗдардын анион- жана катион активдүү иондорунун чогуу болушу мүмкүн эмес.

Амфотердик БАЗдарга - алкиламинокислоталар RNH_2COOH , сульфобетаин ж.б. кирет. Бул заттар чөйрөнүн кычкылдуулугуна жараша анионактивдүү (щелочтукчөйрөдө) же катионактивдүү (кычкыл чөйрөдө) касиеттерин көрсөтөт.

Ионогендүү эмес БАЗдар (И₃ БАЗ). Буларга молекулалары иондорго ажырабаган заттар кирет. И₃БАЗдардын молекулалары дифильдүү болот: мисалы, жогорку спирттер менен кислота же фенолдор менен бир нече спирттердин оксиддеринен пайда болгон заттар $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ түрүндөгү заттар. Оксиэтилендик чынжырча канчалык узун болсо, гидрофильдик касиети ошончолук даана билинет. Белгилүү болгон БАЗдардын составындагы гидрофильдүү жана гидрофобдуу группаларынын катышына (баланс) жараша, алар тиги же бул максатта колдонулат. Гидрофильдүү жана гидрофобдуу группаларынын балансы N 0 дон 40ка чейин өзгөрөт. Мисалы, натрийдин додецил сульфатына $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ окшогон БАЗдарда гидрофильдүү, гидрофобдуу группаларынын катышы (N), $N \approx 40$ жакын болуп, күчтүү гидрофильдүү БАЗдарга кошулат. 20.1-таблицада гидрофильдүү жана гидрофобдуу группаларынын катышына (N) жараша БАЗдардын колдонулушу көрсөтүлгөн. N- саны Девистин эмпирикалык формуласы боюнча эсептелинет. $N = 7 + \sum n_i D_i$, n_i - бирдей группалардын саны; N_i - группалык саны (20.2-таблицаны кара).

20.1- таблица

№	БАЗдардын колдонулушу
1 - 4	Көбүктү жок кылуучулар
3 - 6	II-түрдөгү эмульгаторлор (май-суу эмульсиясы үчүн)
6 - 8	Нымдоочулар
8 - 13	-түрдөгү эмульгаторлор (суу-май эмульциялары)
13 -	-түрдөгү эмульгаторлор (суу-май эмульциялары үчүн).
20	Солюбилизаторлор.

Атомдун группаларынын группалык саны

Гидрофильдик группалар	группалык саны	гидрофобдуу группалар	группалык саны
-OSO ₃ Na	38,7	-CH ₂ -	-0,475
-COONa	19,1	-CH ₃ -	-0,475
-COOH	2,1	-CH-	-0,475
ОН	1,9	-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	-0,15

20.2. Мицелланын пайда болуусу

Самын, жуучу заттар, кээ бир боектор, алколоиддер, кээ бир полимерлер, белоктор ж.б. көпчүлүк БАЗдар - чыныгы эритмелерди да пайда кылуу менен бирге мицеллалык коллоиддик эритмелерди да пайда кылууга жөндөмдүү. БАЗдардын абдан суюлтулган эритмелеринде, алар айрым молекулалар же иондордон туруп чыныгы эритмелерди пайда кылат. БАЗдардын концентрацияларын чонойткондо алардын дифильдик молекулалары же иондору бири-бири менен биригишип, мицелла деп аталган агрегаттарды пайда кылат.

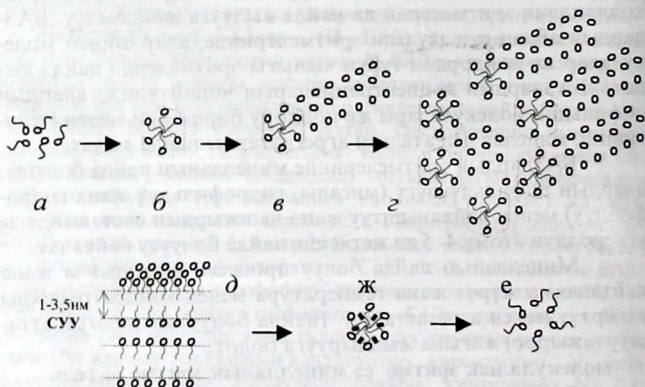
БАЗдардын эритмелеринде мицелланын пайда болушу, алардын дифильдүүлүгү (мисалы, гидрофильдүү жана гидрофобдуу) менен байланыштуу жана чынжырдын составындагы углероддун атому 4- 5 ке жеткенде пайда болуусу байкалат.

Мицелланын пайда болуу процесси өз алдынча жана кайталанма жүрөт жана температура менен концентрацияны өзгөртүү менен агрегатташуу (пайда болуу) же дезагрегатташуу (ажыроо) жагына жылдырууга болот:

молекулалык эритме ⇔ мицеллалык эритме ⇔ гель

БАЗдардын мицеллалык эритмелери - термодинамикалык жактан туруктуу, кайталанма жана тең салмактуу. Мицеллалардын өлчөмдөрү дисперстүүлүгү боюнча коллоиддик эритмелерге туура келгендиктен, алардын эритмелери лиофобдуу коллоиддик эритмелерден айырмаланып лиофильдүү дисперстик системалар же ассоциациялашкан коллоиддер деп аталат. БАЗдардын суудагы эритмелеринде мицелланын пайда болушу алардын гидрофобдуу углеводороддук ради-

калдарынын өз ара аракеттенишүүлөрүнүн негизинде болот (20.1-сүрөт). Гидрофобдуу радикалдар бири- бири менен биригип, суу менен болгон байланыш абдан аз болот. (20.1-сүрөт: б, в, г, д). Дифильдүү мицелланын пайда болуусу БАЗдардын белгилүү концентрацияларында күтүлөт. Мицелланын массасы, мицелланын составына кирген молекулалардын массаларынын суммаларына барабар. Мицелла, молекуланын массасы, агрегатташуу саны менен мүнөздөлөт. Агрегатташуу саны эриткичтин жаратылышынан, температураны жана концентрацияны эске албаганда, мицелланы түзгөн мономердин лиофильдүү жана лиофобдуу бөлүктөрүнүн жаратылышынан жана углеводороддун радикалдарынын узундугунан көз каранды. Эритменин концентрациясын чоңойткондо, мицелланын молекулалык массасы гана өзгөрбөстөн формасы да өзгөрөт (20.1- сүрөт в, г).



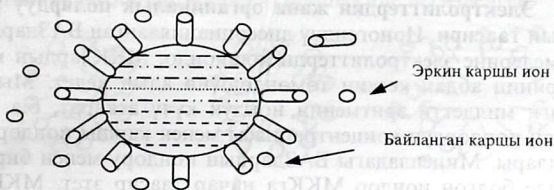
20.1-сүрөт. а - мономерлер, б - сфералык мицелла, в - цилиндрик мицелла, д - цилиндрик мицеллалардын гексагоналдык ныкталышы, г - катмардуу мицелла, ж - БАЗдын мицелласында углеводороддун солубилдештирилиши, е - тескери мицелла.

Мицеллалык түзүлүштөр эритменин бардык көлөмүн ээлегенде, эритме өзүнүн агымын жоготуп, гелге айланат. Азыркы көз караш боюнча иондук мицеллалар сфералык түзүлүшкө ээ болуп

жана полярдык группалар менен жабылган суюк углеводороддук ядродон турат (20.2- сүрөт).

Ал эми эки чынжыры бар беттик активдүү аниондор катмарлуу мицеллаларды пайда кылат. БАЗдардын ионгендүү группалары кош электрдик катмардын (КЭК) ички обкладкасын түзсө, ал эми "байланган" жана эркин болгон каршы иондор сырткы обкладкасын түзөт.

БАЗдар сууда түз мицелла деп аталган мицеллаларды пайда кылса (20.1, а- сүрөт), ал эми полярдуу эмес башка эриткичтерде агрегатташууга мономерлердин полярдык группалары алып келип, тескери мицелланы пайда кылат (20.1, е- сүрөт). Тескери мицеллаларда мономерлердин полярдуу группалары - мицелланын ички катмары болгон ядросун



20.2- сүрөт.

Суудагы иондук мицеллалардын түзүлүшү:
 -- беттик активдүү анион, + - катион

түзсө, ал эми полярсыз гидрофобдуу бөлүгү эриткичте багытталып сырткы катмарын түзөт. Эритменин концентрациясынын жогорулашы менен касиеттерин кескин түрдө өзгөртүп, термодинамикалык жактан мономер менен тең салмактуулукта турган көп сандаган мицелланын пайда болушуна алып келген концентрация - мицеллдештирүүнүн критикалык концентрациясы же кыскача МКК деп аталат.

Концентрация МККдан жогору болгондо, мицелланын түзүлүшү татаалданып, алардын өлчөмдөрү чоноёт.

Концентрацияны андан ары чонойткондо золь, гелге айланат. Гелдин пайда болуусундагы БАЗдын эритмелеринин сандык мүнөздөмөсү болуп саналат. Мицеллдештирүү учурунда эритменин касиетинин (беттик тартылыш, электрдик өткөрүмдүүлүк, осмостук басым, оптикалык касиеттери) кескин өзгөрүшү боюнча МККга- аналитикалык жол боюнча аныкталынат. Ар кандай факторлор МККга таасир этет.

БАЗдардын чынжырынын узундугунун таасири. Гомологиялык катарларда БАЗдардын молекулалык массасынын өсүшү менен МКК чоңдугу беттик активдүүлүккө тескери ($\text{МКК} = 1/g$) көз карандылыкта кемийт. Гомологиялык катарда жанаша турган эки БАЗ үчүн МККларынын катышы $(\text{МКК})_n / (\text{МКК})_{n+1} \approx \beta \approx 3,2$ сан мааниси Дюкло- Траубдун эрежесинин коэффициентине жакын болгон санды берет.

Электролиттердин жана органикалык полярдуу заттардын таасири. Ионогендүү диссоциацияланган БАЗдардын эритмелерине электролиттерди кошкондо, МККлардын маанилеринин абдан кескин төмөндөшүнө алып келет. Мында негизги милдетти эритменин иондук күчү аткарат, б.а. кошулган иондордун концентрациясы менен каршы иондордун заряддары. Мицелладагы БАЗдардын иондору менен бирдей белгиде болгон иондор МККга начар таасир этет. МККны төмөндөтүүнүн мүмкүнчүлүгү иондордун сольватташуусунун азайышы менен жогорулайт: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$. Электролиттерди кошкондо каршы иондордун диффузиялык катмарынын кысылышынын, БАЗдардын молекулаларынын диссоциациясынын төмөндөшүнүн жана БАЗдардын десольватташынын негизинде мицелланын пайда болушун жеңилдетет.

Ошондой эле МКК чоңдугуна полярдык органикалык заттар: спирттер, ацетон, ж.б. таасирин тийгизет жана анын мүнөзү алардын молекулалык массаларынан көз каранды. Төмөнкү молекулалуу кошулмалар (метанол, ацетон) чөйрөнүн эритүүчү касиетин жогорулаткандыктан МКК жогорулайт. Узун чынжырлуу спирттер МККны төмөндөтөт.

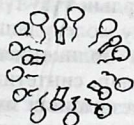
Температуранын МККга тийгизген таасири. Ионогендүү жана ионогендүү эмес БАЗдарга бул таасирдин тийгизген мүнөзү ар кандай. Температуранын жогорулашы ме-

нен бөлүкчөлөрдүн кыймылдуулуктары жогорулап, алардын биригишине тоскоолдук кылат. Ошол эле мезгилде полярдуу группалуу БАЗдардын иондорунун кыймылдуулуктарынын өсүшү менен сольватташуусунун төмөндөшү, алардын мицеллага биригишине шарт түзүлөт.

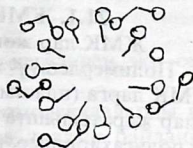
Солубилизация. Солубилизациялануу- коллоиддик эритүү деген мааниде б. а. сууда эрибеген кээ бир заттардын, коллоиддик беттик- активдүү заттардын катышуусу астында өз алдынча эриши аталат (20.1, ж-сүрөт). Бензол, гексанга окшогон полярсыз кошулмалардын молекулалары мицелланын углеводороддук жагына кирүү менен солубилизацияланат (20.3- сүрөт). Беттик активдүү заттар- солубилизаторлор, сиңирилүүчү заттар солубилизаттар деп аталып, ал эми бул кубулуштун негизинде пайда болгон тунук туруктуу эритмелер солубилизациялоо процессине негизделген.



БАЗ
20.3-сүрөт.



Солубилизат
Солубилизациялануунун мүмкүн болгон
механиздери



21. ЖОГОРКУ МОЛЕКУЛАЛУУ КОШУЛМАЛАР ЖАНА АЛАРДЫН ЭРИТМЕЛЕРИНИН КОЛЛОИДДИК-ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ (МОЛЕКУЛАЛЫК КОЛЛОИДДЕР)

Коллоиддик химияда дисперстик системалар менен бирдикте жогорку молекулалуу кошулмалардын (ЖМК)

эритмелеринин касиеттери да окулат. ЖМК лар коллоиддик эритмелерден термодинамикалык жактан туруктуу кайталанма гомогендик эритмелерди пайда кылуу менен айырмаланат. Мындай системалар өз алдынча пайда болгон жаратылышы боюнча чыныгы молекулалык эритмелер болот. Бирок, алар бул айырмачылыктарына карабай коллоиддик системаларга өлчөмдөрү боюнча абдан жакын. ЖМКлардын молекулалары, коллоиддик бөлүкчөлөр сыяктуу эле, миңдеген атомдордон турган макромолекулалар. Мунун негизинде алардын оптикалык, молекулалык-кинетикалык касиеттери окшош. Демек, алар өлчөмдөрү боюнча гана жакын болбостон, көпчүлүк касиеттери (оптикалык, диффузиялык, осмостук басымы, электрдик касиеттери ж.б.) боюнча да окшош. ЖМКлар лиофилдүү системаларга таандык.

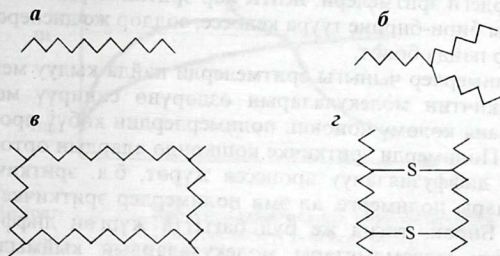
21.1. ЖМК лардын түзүлүшү жана касиеттери

ЖМК лар жогорку молекулалык массаларга ($10^4 - 10^6$) ээ. Полимерлешүү жана поликонденсациялоо реакциялары ЖМК ларга (пластмассалар, синтетикалык була) алып келет. Алар жаратылышта да кездешиши мүмкүн (белоктор, жогорку полисахариддер, пектиндер, жаратылыш каучугу).

Жаратылыштык ЖМК лар (биополимерлер) туруктуу молекулалык массаларга ээ. Ал эми алардан айырмаланып, синтетикалык полимерлер узундугу жана массасы боюнча айырмаланган полимолекулалык аралашмалардан турган полидисперстик система болуп саналат. Ошондуктан, мындай полимерлердин орточолонгон молекулалык массалары аныкталат. Молекулалык массаларынын саны боюнча өзгөрүшү төмөнкү молекулалуу мономерлерге тиешелүү болбогон жаңы сапаттардын пайда болушуна алып келет. Атап айтканда, жумшактык жана жеңил ийилгичтик касиеттер.

ЖМК дын структуралык-механикалык касиеттери алардын түзүлүшүнөн көз каранды болгондуктан, алардын түзүлүшү менен колдонулушун аныктоонун маселери келип чыгат. ЖМК лар бир нече түзүлүштөргө ээ, мисалы, сызыктуу (жаратылыш каучугу); бутакташкан (крахмал); мейкин-

диктүү (фенолформальдегиддик чайырлар); тигилген (резина, эбонит) (21.1-сүрөт).



21.1-сүрөт. Полимердин түзүлүштөрү: а) сызыктуу; б) бутакташкан; в) мейкиндик; г) тигилген

Полимерлердин өзгөчө касиеттери негизинен эки себеп боюнча айкындалат:

1. Бири биринин жанында макромолекулаларды кармап туруучу, химиялык жана молекула аралык байланыштардын болушунда;
2. Группалардын ички айлануулары менен байланыштуу болгон чынжырлардын ийилгичтиги.

Полимерлердин өлчөмдөрү абдан чоң болгондуктан, алар бууланууга жөндөмсүз. Катуу абалындагы полимерлер кристаллдык же аморфтук абалдарда болот. Аморфтук фазага ээ болгон түз полимерлер температурага жараша үч фазалык абалда болот: айнек сымал, каучук сымал жана илешкектүү. Бул абалдарынын бири-бирине өтүүлөрү механикалык касиеттеринин өзгөрүшү менен жүрөт.

21.1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелеринин касиеттери

ЖМК лар чыныгы жана коллоиддик эритмелерди пайда кылууга жөндөмдүү. Эритменин мүнөзү ЖМК лар менен эриткичтин жаратылышынан көз каранды. Эриткичтин по-

лярдуулугу менен ЖМК дын полярдуулуктары бири-бирине туура келсе, молекулалык эритмелер пайда болот. Мисалы, агар-агар менен желатиндин суудагы же каучуктун полярсыз эриткичтердеги эритмелери. ЖМК лар эриткичтердин полярдуулуктары бири-бирине туура келбесе, золдор же дисперстик системалар пайда болот.

Полимерлер чыныгы эритмелерди пайда кылуу менен, алар эриткичтин молекулаларын өздөрүнө синирүү менен массасы жана көлөмү чоңоюп, полимерлердин көбүү процесси жүрөт. Полимерди эриткичке кошкондо алардын ортосунда өз ара диффузиялануу процесси жүрөт, б.а. эриткичтин молекулалары полимерге, ал эми полимерлер эриткичке өтө баштайт. Бирок, тигил же бул багытта жүргөн диффузия процессинин ылдамдыктары молекулалардын кыймылдуулуктары менен өлчөмдөрүнө жараша болот. ЖМКлар менен эриткичтин молекулаларынын кыймылдуулуктары боюнча чоң айырмачылыгы көбүү процессинин себеби болуп эсептелинет.

Көбүү даражасы (α) көбүү процессинин сандык өлчөмү болуп эсептелинет:

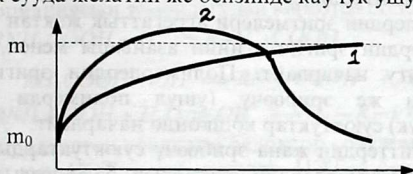
$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{же} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

мында, V_0 жана V , m_0 жана m - баштапкы жана көпкөн полимерлердин көлөмдөрү менен массалары.

Кээде эриткич менен полимерди бири-бирине кошкондо, алардын жалпы көлөмдөрү азайышы мүмкүн, мындай кубулуш **контракция** деп аталат. Контракция кубулушунун негизинде көлөм азайгандыктан жана өлчөөлөр массалардан көз карандысыз болгондуктан, масса боюнча аныкталган көбүүнүн даражасы тагыраак болуп саналат. Полимерлердин жана көбүүнүн температурасына жараша чектүү жана чексиз көбүү процесси жүрүшү мүмкүн. 21.1-сүрөттө эки учур үчүн кинетикалык ийри сызыктар көрсөтүлгөн.

Чөгүүнүн даражасы α чектүү көбүүдө белгилүү убакыт өткөндө, өзүнүн чектүү маанисине жетип, андан ары убакыттан көз карандысыз болот (желатин сууда же резина бензолдо

ушундай көбүшөт). Чексиз көбүү үчүн бул көз карандылык максимум аркылуу өтүп, андан кийин полимердин эриткичте акырындык менен эришинин негизинде нөлгө чейин кемийт (ысык сууда желатин же бензинде каучук ушундай эришет).



21.1-сүрөт.

Көбүүнүн кинетикалык ийри сызыктары:
1- чектүү көбүү; 2- чексиз көбүү.

Полимерлердин чектүү жана чексиз көбүшү полимерлердин ички байланыш энергиялары менен сольватациялык жана энтропиялык факторлордун чоңдуктарынан көз каранды. Түз жана бутакташкан полимерлерде макромолекулалар ван-дер-ваальстык күчтүн негизинде байланышта болуп, бул байланыштардын энергиялары энтропиялык эффект менен сольватташуунун энергияларынан кичине. Мындай шарттарда чексиз көбүү жүрөт. Эгерде макромолекулалардын ортосундагы байланыштар химиялык байланыштар болсо, анда энтропиялык фактор менен сольватташуунун энергиялары аларды ажыратуу үчүн жетишсиз болот. Көбүү чексиз жүрүп, полимер килкилдекке айланат. Көбүү процессин таза физикалык кубулуш деп айтууга болбойт, анын негизин макромолекулалардын сольватташуусу түзөт. Сольватациялык механизми көбүү жана контракция процесстеринин негизинде бөлүнүп чыккан жылуулук далилдейт. Контракция кубулушунун пайда болушунун себеби, сольваттык катмарларда эриткичтин молекулаларынын багытталышынан болот.

Полимерлердин көбүү учурунда көлөмдөрү 10-15 эсе чоңоюп, кээде жүздөгөн мегапаскалга жеткен көбүүнүн басымы пайда болот. Бул басымды Позняктын эмпирикалык теңдемеси боюнча аныктап алса болот:

$\Pi = KC^n$ же $\ln \Pi = \ln K + n \ln C$
 мында **K** менен **n** - макромолекула менен эриткичтин жартылышынан көз каранды болгон турактуулуктар; **C** - полимердин концентрациясы.

Полимерлердин эритмелери агрегаттык жактан турактуу. Полимерлердин эригичтигинин азайышы менен, алардын турактуулугу начарлайт. Полимерлердин эригичтиги электролиттерди же эрибөөчү (ушул полимерди начар эритүүчү суюктук) суюктуктар кошкондо начарлайт.

Электролиттердин жана эрибөөчү суюктуктардын таасири астында, полимерлердин эритмеден бөлүнүүсү жүрөт. Мисалы, белоктордун же полисахариддердин суудагы эритмесине этанолду, ацетонду кошкондо эригичтиги азайып, алардын эритмеден бөлүнүүсү жүрөт. Бул процесс коагуляция процесси менен окшош, айырмасы коагуляцияга караганда мында көп концентрация жумшалат жана кайталанма процесс болуп саналат.

21.3. Полиэлектролиттер

Ионогендик группалары бар ЖМКлар **полиэлектролиттер** деп аталат. Алар иондорду пайда кылуу мүнөзү боюнча үчкө бөлүнөт.

1. $-\text{COO}^-$ (гуммиарабик, альгинаттар, эрүүчү крахмал) же $-\text{OSO}_3^-$ (агар-агар) группаларын кармаган кислота түрүндөгү полиэлектролиттер.

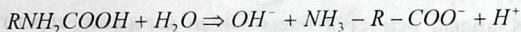
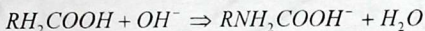
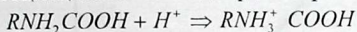
2. Негиз түрүндөгү полиэлектролиттер. Мындай полимерлер синтетикалык жол менен алынат. Алар NH_3 группаларына окшогон группаларды кармайт.

3. Кислоталык жана негиздик группалары бар ЖМКлар полиамфолиттерди ($-\text{COO}^-$ жана $-\text{NH}_3^+$ группалары бар) синтетикалык полимерлер менен белоктор түзөт.

Белоктордун макроиондору эритменин кычкылдуулугуна жараша оң ($-\text{NH}_3^+$ группанын негизинде кычкыл чөйрөдө) же терс ($-\text{COO}^-$ группанын негизинде щелочтук чөйрөдө) зарядда болот. Белоктордун иондошкон негиздик группаларынын саны менен иондошкон кислоталык группалары бири-бирине барабар болгон учурда, заряддары барабарланып, изоэлек-

трдик абал пайда болот. Белоктордун изоэлектрдик абалына жооп берген рН, изоэлектрдик точка (ИЭТ) деп аталат.

Белоктордун кычкыл, негиздик чөйрөдө жана ИЭТдагы диссоциациясын төмөндөгүдөй көрсөтсө болот:



Заряддалган абалдагы белоктор созулган формага ээ болсо, ал эми ИЭТда түрмөктөлөт. ИЭТда белоктордун эритмелеринин илешкектиги азаят. көбүү процесси начар жүрөт, эригичтиги азаят жана электрдик кыймылдуулугу нөлгө чейин төмөндөйт.

21.4. Коацервация

ЖМКлар коцентрацияланган эритмелерде биригишип, ассоциаттарды пайда кылышы мүмкүн. Алар өз кезегинде жаңы фазанын түйүлдүгү болот. Жаңы фазанын майдаланган тамчы түрүндө бөлүнүп чыгышы - **коацервация**, ал эми пайда болгон эки фазалуу система-коацерват деп аталат. Эритменин концентрациясынын өзгөрүшү гана коацервация процессине алып келбестен төмөнкү температура, рН тын өзгөрүшү, эритмеге кошулган электролиттер дагы түрткү берет. Касиеттери боюнча коацерват-эмульцияга окшош болуп, термодинамикалык жактан тең салмаксыз система болот.

Микрокапсулдаштыруу технологиянын өнүгүшү менен, коацервациянын практикалык мааниси өстү. Фармацевтик өнөр жайларда дарыларды айлана чөйрөдөн обочолоо үчүн микрокапсулдаштыруу технологиясы колдонулат. Дарылардын сырткы катмарлары коацерватташкан полимерлердин адсорбцияланган тамчыларынан пайда болот жана аларды бири бири менен бириктирип тоңдуруп коет.

21.5. ЖМКлардын эритмелеринин осмостук басымы (молекулалык коллоиддер).

ЖМКлардын эритмелеринин осмостук басымы золдордукуна караганда билинерлик жана жетишээрлик тактыкта

өлчөөгө болот. Мындай өлчөөлөрдү ЖМКлардын молекула-лык массаларын аныктоодо колдонулат. Вант-Гоффтун теңдемеси ($\Pi = CRT/M$) менен сүрөттөлгөн ЖМКлардын осмостук басымы, бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнүн кубуна тескери өзгөрөт;

$$\frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (21.5.1)$$

ЖМКлардын осмостук басымынын өзгөрүшү агрегатташуунун, дезагрегатташуунун же конформациялык процесстердин болушун көрсөтөт.

ЖМКлардын концентрацияларынын чоңоюшу менен алардын осмостук басымдары Вант-Гоффтун теңдемесине баш ийбей батыраак чоңоет. Анын себеби, ЖМКлардын чынжырларынын ийилгичтигинен, анын молекулалары бир нече кыска молекулалар сыяктуу таасир этет. Мунун себебинен реалдык эритмелердин осмостук басымы үчүн Галлер төмөндөгүдөй жалпы теңдемени сунуш кылган:

$$\Pi = \frac{CRT}{M} + bc^2 \quad (21.5.2)$$

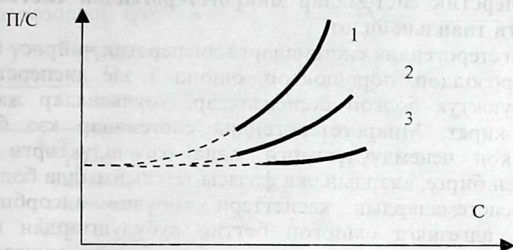
мында b -Вант-Гоффтун законунан четтөөсүн мүнөздөгөн турактуулук. Ал эритме менен эриген заттын жаратылышынан көз каранды болуп, ал эми эриген заттын молярдык массасынан көз каранды эмес чоңдук. 21.5.2 -теңдемени түз сызыктуу теңдемеге алып келсе болот:

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M} + bc \quad (21.5.3)$$

Бул теңдемени колдонуп, тажрыйбада b -турактуулугу график жолу боюнча, түз сызыктан абцисса огуна болгон жантаюу бурчунун тангенци катарында аныкталат.(21.3-сүрөт).

Бирок, $\Pi/C - C$ көз карандылыгы кээде ийри сызыктарды бергендиктен, бир нече концентрацияда өлчөнүп, алынган ийри сызыкты $C=0$ болгон чекитке экстраполяциялайт. Ордината огу менен болгон кесилишинен

$(\Pi/C)_{C \rightarrow 0} = RT/M$ аныкталып, андан кийин Вант-Гоффтун



21.3.-сүрөт. Π/C нын - C дан болгон көз карандылыгы: 1 жана 2 - ар кандай эриткичтеги бир эле полимер. 3 - ошол эле молекулалык массага ээ болгон шар түрүндөгү ЖМК үчүн.

теңдемеси боюнча M аныкталынат.

21.6. ЖМКлардын илээшкектүүлүгү

ЖМКлардын эритмелеринин таза эриткичке салыштырмалуу мүнөзүү бөтөнчөлүгү алардын абдан аз концентрацияларында эле чоң илээшкектүүлүккө ээ болушунда. Бул касиет өзгөчө узун түз макромолекулалуу полимерде, мисалы каучукта ачык байкалат. Шар түрүндөгү ошол эле молекулалык массага ээ болгон полимердин эритмелери кичине илешкектүүлүккө ээ. Бирдей түзүлүшкө ээ болгон полимердин молекулалык массасынын өсүшү менен илешкектүүлүгүн чоңойтот. Ошол эле илешкектүүлүк полимердин концентрациясы менен молекула аралык байланыштардан да көз каранды.

22. МИКРОГЕТЕРОГЕНДҮҮ СИСТЕМАЛАР

Золдорго салыштырмалуу чоңураак дисперстүүлүктөгү дисперстик системалар - микрогетерогендик системаларды түзөт. Бул системалардагы бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү 10^{-9} м ден 10^{-4} м ге чейин.

Көпчүлүк учурларда жарык микроскоптон көрүнгөн, дисперстик системалар микрогетерогендик система-ларга таандык болот.

Микрогетерогендик системаларга дисперстик чөйрөсү газ болгон аэрозолдор, порошоктор, ошондой эле дисперстик чөйрөсү суюктук болгон суспензиялар, эмульсиялар жана көбүктөр кирет. Микрогетерогендик системалар кээ бир жалпы закон ченемдүүлүктөргө жана өзгөчөлүктөргө ээ болуу менен бирге, алардын эки фазасы тең кыймылда болот. Аталган системалардын касиеттери көбүнчө адсорбция, нымдалуу, адгезияга окшогон беттик кубулуштардан көз каранды. Мындай системаларга таандык болгон мүнөздүү өзгөчөлүктөр теориялык жана практикалык жактан кызыгууну пайда кылат.

22.1. Аэрозолдор

Дисперстик чөйрөсү аба же газдардан, ал эми дисперстик фазасы катуу же суюк бөлүкчөлөрдөн түзүлгөн эркин дисперстүү системалар аэрозолдор деп аталат.

Метеорологияда нөшөрлөнгөн чагылгандуу кубулуштардын, шамал менен алынып келинген чандуу топурактын пайда болушунда, айыл чарбасында (жасалма жаан, курт-кумурскаларды же зыянкечтерди жок кылууда), аба чөйрөсүн тазалоодо жана экологиялык маселелерди чечүүдө аэрозолдор чоң мааниге ээ.

Аэрозолдорду төмөндөгүдөй класстарга бөлүшөт: туман (с/г); дисперсияланган аэрозолдор чан (к/г); конденсацияланган аэрозолдор - түтүн к/г. Ошондой эле «смог» деп аталган түтүн, туман жана чандардын аралашмасынан турган аэрозолдор кирет.

Кесек дисперстүүлүктөгү аэрозолдордун седиментациялык (чөгүү) ылдамдыктары абдан чоң болгондуктан, алар туруксуз болушат, ал эми жогорку дисперстүүлүктөгү бөлүкчөлөрдүн бири-бири менен болгон кагылышуу жыштыгы чоң

болгондуктан биригип чоңоюп кетишет. Ошондуктан 10^{-4} - 10^{-7} м аэрозолдор туруктуурак болот (22.2- таблица).

22.2- таблица

Кээ бир аэрозолдорунун өлчөмдөрү

Аэрозолдор	Дисперстик фазалардын өлчөмдөрү, м
Суу:	
Туман	$5 \cdot 10^{-7}$
Катмардуу булут	$10^{-6} - 10^{-5}$
Үймөктөлгөн булут	$10^{-5} - 10^{-4}$
Түтүн:	
Цинктин оксиди	$5 \cdot 10^{-8}$
Тамеки	$10^{-7} - 10^{-6}$
P_2O_5	$10^{-6} - 10^{-5}$
Чан	
Өсүмдүктүн чанчалары менен споралары	$10^{-6} - 10^{-5}$

Төмөнкү процесстер аэрозолдордун туруктуулугунун бузулушуна алып келет:

1) Гидрозолдорго караганда чөйрөнүн илешкектигинин аздыгынан бөлүкчөлөрдүн седиментациясына жана диффузиясына алып келет.

2) Газ фазасында ургалдуу броундук кыймыл бөлүкчөлөрдүн, чоң ылдамдыктагы коагуляциясына алып келет. Чөйрөнүн нымдуулугунун чоңоюшу менен коагуляция процесси ылдамдайт.

3) Өзгөчө тумандын туруктуулугуна температура чоң таасирин тийгизет. Температуранын градиентине жараша, аэрозолдун бөлүкчөлөрүнүн төмөнкү температура жакка жылышы **термофорез** деп аталат. Бөлүкчөлөрдүн кинетикалык энергиясынын азайышынын натыйжасында аэрозолдордун бөлүкчөлөрүнүн муздак беттерде чөгүшү - **термопреципитация** деп аталат. Бул кубулуш менен чандын терезелерде, үй эмеректердин беттеринде топтолушу түшүндүрүлөт. Бир жактуу жарык берүүнүн натыйжасында аэрозолдордун бөлүкчөлөрүнүн жылышы **фотофорез** деп аталат. Бөлүкчөлөрдүн жылуу багыты - өлчөмдөрүнө, формасына жана тунуктугуна жараша болот.

Термофорез жана фотофорез кубулуштары туман менен булуттардын пайда болушунда жана жылышында ачык сезилет. Өзгөчө тумандын туруктуулугуна басым (P) менен температура (T) таасир этет. Мисалы: суюк дисперстик бөлүкчөлөрдүн каныккан буусунун басымы (P), аны пайда кылган суюктуктун каныккан буусунун басымына (P_0) барабар болгондо тең салмактуулук пайда болуп, туман туруктуу болот. Ушундай шартта температуранын чоңоюшу менен $P > P_0$ болуп, буулануу басымдуу болсо, ал эми тескерисинче температуранын төмөндөшү менен $P < P_0$ болуп конденсация процесси басымдуу болот.

22.2. Эмульсия

Эки же андан көп суюк фазалардан турган гетерогендик дисперстик системалар эмульсиялар деп аталат.

Дисперстик фазанын дисперстик чөйрөдө толук же толук эмес эриши дисперстик системанын пайда болушунун шарты болуп саналат. Ошондуктан, ар кандай дисперстик фазаларды пайда кылган заттар бири-биринен өздөрүнүн полярдүүлугу боюнча кескин айырмаланышы зарыл. Эки фазанын бири суу болгон эмульсиялар кеңири таралган. Экинчи фазаны аз полярдуу май (масло) же полярсыз суюктуктар (мисалы: бензол, хлороформ, керосин, минералдык, өсүмдүк майлары ж.б.у.с.) түзгөн мындай эмульсиялар практикалык жактан чоң мааниге ээ. Алар дисперстик фазасы май (m), ал эми дисперстик чөйрөсү суу (c) (m/c) жана дисперстик фазасы суу ал эми дисперстик чөйрөсү май (c/m) болгон эмульсиянын эки негизги типтерин пайда кылат. Биринчи типтеги эмульсиялар түз, ал эми экинчи типтеги эмульсиялар тескери деп аталат. Дисперстик фазанын концентрациясына (C_d) жараша эмульсияларды үч класска бөлүшөт:

- 1) Дисперстик фаза эмульсиянын көлөмүнүн 1% тин түзсө - суюлтулган;
- 2) Дисперстик фазанын көлөмдүк концентрациясы 1% тен 74% ке чейин болсо - концентрацияланган;

3) Дисперстик фазанын көлөмү 74% тен чоң болсо - өтө концентрацияланган.

Шар формадагы телолордун тыгыз ныкталышынын көлөмү, көлөмдүк үлүштүн 74% тин түзгөндүктөн, 74% акыркы эки класстын чеги болуп саналат. Демек, 74% ке чейин дисперстик фазалар сфералык формаларын сактай алат. Өтө концентрацияланган эмульсияларда ($C_d = 74\%$) дисперстик фазанын формасынын деформациясынан, эмульсия аарынын уюгуна окшогон форманы (алты бурчтуу) ала баштайт (22.3, б-сүрөт). Адам баласынын турмуш-тиричилигинде жаратылышта таралган жана практикада колдонгон эмульсиялар (сүт, каймак майы, кээ бир өсүмдүктөрдүн сүт сымал соктору, латекс, лимфа, жаратылыш нефтиси, магма ж.б.) чоң мааниге ээ. Андан сырткары эмульсияга битум, иштетилген май, майлоочу заттар, кремдер, маздар, парфюмерияда колдонулуучу эмульсиялар, дарылардын эмульсиясы ж.б. таандык. Эмульсия кесек дисперстүү - дисперстик системаларга кирет. Мындай эмульсиялардагы тамчы көп бурчтуу форманы алып, ал эми дисперстик чөйрө деформацияланган тамчылардын ортосундагы жука катмарларда калат. $C_d > 90\%$ болгондо эмульсиялар килкилденттик (гель) касиеттерге ээ боло баштагандыктан, желатиндештирилген деп аташат. Алар седиментацияга жана агууга жөндөмсүз болушат.



22.4 сүрөт. Өтө концентрацияланган суу/ май тибиндеги эмульсия.

Эмульсияда, тамчылардын бири-бири менен өз алдынча биригиши - коалесценция деп аталат.

Мында бириккен тамчылар пайда болгон агрегаттар андан ары бири-бири менен биригишпей туруктуу болуу менен бирге, кээ бир шарттарда кайра ажырашы мүмкүн. Мындай кайталанма коагуляцияны **флокуляция** деп аташат. Эмульсиянын седиментациялык туруктуулугу, чөйрөнүн илешкектүүлүгү, чөйрө менен дисперстик фазанын тыгыздыктарынын айырмачылыктары жана дисперстүүлүктөрү менен аныкталат. Кесек дисперстүүлүктөргө караганда жогорку дисперстүү эмульсиялар туруктуураак болот.

Эмульсиянын коалесценцияга каршы туруктуулугу бирдик көлөмдөгү тамчылардын (дисперстик фазалардын концентрациясы) санына жана кагылышуу жыштыгына байланыштуу болот. Суюлтулган эмульсиялар узак убакыт жашашса, ал эми концентрацияланган эритмелерге эмульгаторлорду кошуу зарыл.

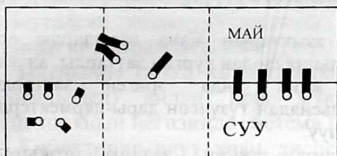
Эмульсияларга кошкондо аларды туруктуу кылган заттар - **эмульгаторлор** деп аталат жана аларга эрүүчү БАЗдар (беттик активдүү заттар) менен ЖМКлар (жогорку молекулалуу кошулмалар) же эрибөөчү порошок сымал заттар кирет. Гидрофильдүү эмульгаторлор (майга караганда сууда жакшы эриген БАЗдар жана сууда тандалма нымдалуучу порошоктор) **МС** (май/суу) түрүндөгү түз эмульсияларды туруктуулатат; сууга же порошокторго караганда майда жакшы эрүүчү гидрофобдуу эмульгаторлор **СМ** (суу/май) түрүндөгү тескери эмульсияларды туруктуулатат. Лиофильдүү порошоктор (бор, чопо, топурак, гипс) түз эмульсияларды (**МС**) пайда кылышса, ал эми лиофобдуу порошоктор (графит, көө, көмүр, канифоль) тескери эмульсиялардын (**СМ**) эмульгаторлору болуп саналат.

Молекулалардын составында 10дон 18ге чейин көмүртектин атомун кармаган ($n_c=10-18$) БАЗдар эң жакшы эмульгаторлор болуп саналат (n_c - молекудагы көмүртектин атомунун саны). Гомологиялык катарларда эң жакшы эмульгаторлор (эмульгатордук максимум) $n_c=14-16$ болгон БАЗдарга тиешелүү. Чынжырдын андан азайышы же чоңоюшу ме-

нен БАЗдардын эмулгатордук касиети төмөндөйт. БАЗдын дифилдүү молекулаларынын гидрофолдүү жана лиофильдик (гидрофобдук) касиеттеринин оптималдык катышы болот.

Молекулалардын баардыгына бирдей тиешелүү гидрофилдүү касиети анын уюлдук (полярдик) группасынын суу менен болгон өз ара аракеттенүүсү боюнча аныкталса, ал эми липофилдиги - чынжырдын радикалынын (полярсyz бөлүгү) май менен өз ара аракеттенүүсү боюнча аныкталат. Гидрофилдүүлүгү басымдуу болгон кыска чынжырлуу БАЗдар фаза менен чөйрөнүн ортосундагы чектеш катмарчадан суу фазасына сорулган болсо (22.2, б-сүрөт).

БАЗдын гидрофильдүүлүгү жана лиофильдүүлүгү бири-бирине жакындаганда **МС** жана **СМ** түрдөгү аралаш эмульсиялар пайда болот. Ошондуктан, жакшы эмулгатор болуш үчүн же полярдуу же полярсyz жагы салыштырмалуу басымдуу болушу зарыл (22.2, в-сүрөт). Азыркы адабияттарда эмулгаторлордун бул касиеттерин чагылдырган *гидрофилдүү лиофилдик баланс (ГЛБ)* деген термин киргизилген.



22.2.сүрөт. Гидрофилдик - липофилдик баланс (ГЛБ): а - гидрофилдүү жагына жылган; б - олеофилдүү (олео - май) жагына жылган; в - оптималдык вариант.

БАЗдын гидрофильдүү - лиофильдүү балансынын сан маанисине ($N_{ГЛБ}$) жараша эмулгатор тандалат. $N_{ГЛБ}=10-18$ болгон БАЗдар, күчтүү гидрофилдик касиетке ээ болуп, түз эмульсияларды (щелочтуу металлдардын самындары, алкил - сульфаттар, алкил - сулфанаттар ж.б.), ал эми $N_{ГЛБ}=3-8$ болгон БАЗдар липофилдик (гидрофобдук) касиети басымдуу (щелочтуу жер жана поливаленттик металлдардын самындары) болуп, тескери типтеги эмульсияларды алууга колдонулат.

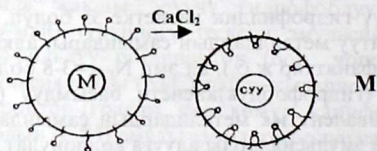
ГЛБнын эмульсияларынын типтерине тийгизген таасири, эмульсиялардын фазасынын айланыш кубулушунда ачык байкалат. Натрийдин стеораты менен турукташкан түз эмульсияга, $CaCl_2$ кошуп аралаштырса тескери эмульсия

пайда болот (14.3,а-сүрөт). Иондук алмашуу реакциясынын негизинде эмульгатордун жаратылышынын өзгөрүшү-эмульсиянын фазасынын айланышынын себеби болуп саналат. Пайда болгон кальцийдин стеораты сууда начар эрип начар гидратташкан.

Адам баласынын жашоо тиричилигинде эмульсиянын мааниси чоң. Организмдин өрчүп өнүгүшүнүн негизи жана тамак аштын бир бөлүгү болгон май сууда эрибейт. Ошондуктан, организм эмульгацияланган гана майларды (сүт, сливка, каймак, сливка майы) жакшы сиңире алат. Ал эми тамак менен желген башка майлар (өсүмдүк жана жаныбарлар майы) алдын аш карында, андан соң холев кислоталарын кармаган өтгүн суусу кошулгандан кийин гана он эки эли ичегиде эмульгациялангандан кийин сиңирилет. Ичегинин жогорку бөлүктөрүндөгү рН тын чоң маанилери (8-8,5) эң жакшы эмульгаторлор болгон холев кислоталарынын туздарынын пайда болушуна шарт түзөт. Ичегинин толкун сыяктуу жыйылып кайра түзөлүп турушунун негизинде эмульсиялар дисперцияланып, жука ичеги аркылуу лимфага жана канга өтүүчү жогорку дисперстүү түз эмульсиялар пайда болот.

Адам баласы тамак-аш азыктарын жана дарыларды ооз аркылуу кабыл алганда түз эмульциялардан турган заттарды, ал эми адамдын сырткы териси суу жана анда эриген заттарды өткөрбөгөндүктөн тескери эмульсиядан түзүлгөн дары-дармектерди тери аркылуу кабыл алуу пайдалуу.

Майланышкан кирлердин жуучу заттар аркылуу чыгарылышы да эмульгациялык процесс менен байланыштуу.



~ Na - самын молекуласы

~ Ca - самын молекуласы

20.3-сүрөт. Эмульсиянын фазаларынын айланышы жана өтө концентрацияланган суу/май тибиндеги эмульсия

22.3. Көбүктөр

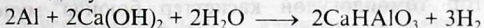
Дисперстик фазасы газдын көбүкчөлөрүнөн, ал эми дисперстик чөйрөсү газдык көбүкчөлөрдүн ортосундагы суюк же катуу жука пленкалардан пайда болгон өтө концентрацияланган гетерогендик системалар көбүктөрдү түзөт, б.а. дисперстик фазасы газ, ал эми дисперстик чөйрөсү суюк же катуу жука пленкалардан түзүлгөн гетерогендик системалар.

Мындай көбүктөрдүн дисперстик фазасынын көлөмдүк концентрациясы өтө концентрацияланган эмульсиялар сыяктуу сфералык бөлүкчөлөрдүн эркин ныкталышынын көлөмдүк үлүшүнөн (74%) чоң. Геометриялык түзүлүшү боюнча окшоштугуна карабастан эмульсияга караганда көбүктөрдүн туруктуулугу абдан төмөн.

Концентрацияланган эмульсиялардагы дисперстик фазалардын ортосундагы дисперстик чөйрөнүн жука катмарларынын калыңдыгы 10 нм ге жакын. Дисперстик чөйрөнүн бул жука катмарчасынын туруктуулугу эмульгатордун эки катар багытталган молекулаларынын катмарчаларынын касиеттеринен көз каранды (22.4-сүрөт).

Пленканы (жука катмарчаны б.а. дисперстик чөйрөнүн калыңдыгын) андан ары жукартканда айрылып, коалесценциянын негизинде система бузулат.

Көбүктөрдү алуу үчүн диспергациялоо (чайкоо, аралаштыруу, газды суюктукка салынган торчолонгон фильтр аркылуу өткөрүү менен) жана конденсациялык методдор колдонулат. Мисалы, пено - бетонду алууда конденсациялык жол колдонулат:



Көбүктүк флотация тоо кен өнөр жайында колдонулат.



22.4-сүрөт. Көбүктүн түзүлүшү

22..4. Порошоктор

Өлчөмдөрү 10^{-4} м ден 10^{-8} м ге чейин болгон дисперстик катуу фазалардан жана дисперстик чөйрөлөрү газдардан турган эркин дисперстүү системалар порошоктор деп аталат.

Порошоктор полидисперстүү болот. Монодисперстүү порошокторду алуунун проблемасы азыркы убакытка чейин чечиле элек.

Материалдын касиетине, иштелишине жана экономикалык көрсөткүчтөрүнө жараша, порошоктор физика-механикалык жана физика-химиялык жолдор менен алынат. Порошокторду алуунун физика-механикалык жолу катуу заттарды майдалоо, ал эми суюк материалдарды - чачыратып себүү жолдоруна негизделген. Кычкылдануу, калыбына келтирүү, электролиз ж.б. методдор порошокторду алуунун физика-химиялык жолунун негизи болуп саналат. Мисалы, силикагельди (SiO_2) кремнийдин тетрахлоридин күйгүзүү жолу менен алса, ал эми көөнү (ыш) углеводороддорду көмүртекке чейин күйгүзүү менен алышат. Газдык мүнөздө болгон дисперстик чөйрө порошоктордун төгүлмө касиетин пайда кылат. Порошоктордо бөлүкчөлөрдүн түздөн-түз байланышы аз болгонуна карабастан, системадагы боштуктар менен каналчалар порошоктордо капиллярдык түзүлүштү пайда кылат.

Порошоктор өлчөмдөрүнө жараша төмөндөгүдөй бөлүнөт: кум - диаметри $20 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$ м; чаң - $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-6}$ м; упа (пудра) - $2 \cdot 10^{-6}$ м ден кичине.

Порошоктор төмөндөгүдөй касиеттер боюнча мүнөздөлөт:

1. *Сыйымдуу тыгыздык (насыпная плотность)*. Бирдик көлөмдө эркин толтурулган порошоктун массасы - сыйымдуу тыгыздык деп аталат.

2. *Жабышчаактыгы (слипаемость)* - порошоктун агрегаттарды пайда кылуу жөндөмдүүлүгү аталат.

3. *Чубуртмалуулугу (сыпучесть)* - сырткы күчтүн таасири астында порошоктордун бөлүкчөлөрүнүн бири-бирине салыштырмалуу кыймылдуулугу аталат. Чубуртмалуулук

бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнөн, нымдуулугунан жана ныкталуу даражаларынан көз каранды. Порошоктордун чубуртма касиетине анын агымдуулук касиети жакын. Чубуртма касиеттериндей эле порошоктордун агымдуулугу бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнөн, формасынан, тыгыздыгынан, беттик катмарларынын абалдарынан, нымдуулугунан көз каранды.

4. Порошоктордун *нымдануу* жана *нымдоо* касиеттери чөйрөдөн өзүнө нымды жутуп алуу касиети менен мүнөздөлөт. Нымды жутуу менен порошоктордун касиети өзгөрөт. Порошоктордун нымдалуу учурунда эң алдын алардын беттеринде адсорбаттардын адсорбциясы жүрүп, андан кийин катуу борпоң-торчолонгон заттардын беттеринде жүргөн капиллярдык конденсациядай эле - конденсация процесси жүрөт. Бул процесстердин жүрүшү үчүн бөлүкчөлөрдүн беттери гидрофилдүү болушу зарыл.

Заттарда нымдын кармалышы, нымдуулук же ным кармоо чоңдуктары менен туюнтулат. *Заттагы нымдын массасынын, зат менен нымдын массаларынын суммасына болгон катышы нымдуулук* деп аталат. Ал эми нымдын массасынын кургак заттын массасына болгон катышы ным кармоо чоңдугу болот.

22..5. Суспензия

Өлчөмдөрү 10^{-6} - 10^{-4} м болгон катуу дисперстик фазалардан жана суюк дисперстик чөйрөдөн турган микро-гетерогендик системалар суспензиялар деп аталат.

Суспензиялардын алыныш жолдору золдордукуна окшош. Суспензиялар коллоиддик эритмелерге салыштырмалуу бир топ чоң болгонуна байланыштуу, алардын ортосунда молекулалык кинетикалык жана оптикалык касиеттери боюнча бир топ кескин айырмачылыктар бар. Осмос жана диффузия кубулуштары суспензияларга таандык эмес. Ошондой эле суспензия аркылуу жарык нуру өткөндө, сынуу жана чагылуу кубулушу жүрүп, бирок жарык нуру чачырабайт.

Бөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрү чоң болгондуктан, суспензиялардын седиментациялык туруктуулугу абдан аз. Жердин тартылуу күчүнүн таасири астында суспензиядагы катуу бөлүкчөлөр анчейин көп эмес убакытта чөгөт. Суспензиялардагы бөлүкчөлөрдүн агрегатташуу процессине ар кандай жаратылышта болгон тартылуу күчтөр (ван-дер-ваальстык жана электростатикалык күчтөр, бөлүкчөлөрдүн узун чынжырлуу молекулалар менен байланышы) таасир этет.

Бөлүкчөлөрдүн биригүү (агрегатташуу) процессине каршы таасир эткен ар кандай жаратылыштагы күчтөрдүн таасири астында, суспензиялардын агрегаттык туруктуулугу сакталат. Ал күчтөр: 1-кош электрдик катмардын негизинде болгон түртүлүү күч; 2-Беттик активдүү заттар (БАЗ) менен адсорбцияланган бөлүкчөлөр бири-бирине жакындаганда микроброундук кыймылда болгон БАЗдардын радикалдары бири-бирине тийишкенде таасир этет, муну «энтропиялык» түртүлүү деп аташат; 3-бөлүкчөлөрдүн тегерегинде эриткичтин бир же эки молекулалык катмарларынан түзүлгөн сольватташкан молекулалардын түртүлүү күчтөрүнүн негизинде сольватташкан суспензиялар агрегатташууга туруктуу болот. Суспензияларга полимердик түзүлүштөгү заттарды кошкондо, чөйрөнүн илешкектүүлүгү чоңоюшу менен катар туруктуулугу да чоңоет.

Агрегаттык жактан туруктуу болгон суспензиялардын концентрациясын чоңойткондо пасталар алынат.

1- БӨЛҮК . ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКА

1.ТЕРМОДИНАМИКАНЫН БИРИНЧИ БАШТАЛЫШЫ.

(5). Негизги түшүнүктөр(5). Ички энергия (6). Энтальпия(7). Жылуулук сыйымдуулук (8). Термодинамиканын биринчи законунун колдонулушу (10). Химиялык реакциялар (10). Гесстин закону(10).Кирхгофтун формуласы(14). Биологиялык процесстерди изилдөөдөгү термодинамиканын биринчи законунун мааниси (16).

2.ТЕРМОДИНАМИКАНЫН ЭКИНЧИ БАШТАЛЫШЫ.

Кайталанма процесстер(18). Энтропия.Карнонун теоремасы (19). Энтропияны киргизүү (25). Системанын тең салмактуулугунун шарты(28). Энтропиянын өзгөрүшүн эсептөө. Энтропияны статистикалык мүнөзү(30). Энтропиянын өзгөрүшүн эсептөө (33). Адиабаттык процесстеги энтропия(33). Изотермикалык процесстеги энтропия(33). Изобардык процесстеги энтропияны эсептөө(35). Изохордук процесстеги энтропиянын өзгөрүшүн эсептөө (36).Идеалдык газдардын энтропиясынын өзгөрүшү(36). Кайталанма эмес процесстердеги энтропиянын өзгөрүшү(36).

3.ТЕРМОДИНАМИКАЛЫК ФУНКЦИЯЛАР. Термодинамиканын негизги теңдемеси(38). Максималдуу жана максималдуу пайдалуу жумуштар (39). Процесстин (реакциянын) багыты жана тең салмактуулук(41). Гиббстин функциясынын касиеттери(42). Гиббс менен Гельмгольтцун дифференциалдык теңдемелери(42). Гиббстин энергиясынын температурадан көз карандылыгы. Гиббс-Гельмголтстун теңдемеси(44). Гиббстин функциясынын басымдан болгон көз карандылыгы(45). Идеалдык газдын химиялык потенциалы(45). Ачык системалар(47).

4.ЭРИТМЕЛЕР. Жалпы түшүнүктөр(50). Парциалдык молярдык чоңдуктар(51). Идеалдык жана суюлтулган эритмелер Раул жана Генринин закондору(55). Учма эмес эриген заттардын эритмелери коллигативдик касиеттер(57). Эритменин кайноо температурасынын жогорулашы(58). Тоңуу температурасынын төмөндөшү(60). Осмос (61). Осмостук басымдын биологиялык мааниси(63).

5.ФАЗАЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУКТАР. Негизги түшүнүктөр(63). Биринчи тектеги фазалык өтүүлөр. Клапейрондун теңдемеси(64). Катуу зат - суюктуктун бөлүнүш чегин(65). Суюктук - газ фазаларынын бөлүнүш чектери(67). Газ - катуу заттын ортосундагы бөлүнүүчү чек (68). Абалдын диаграммасы(69). Фазалык тең салмактуулуктар(69). Бир компоненттүү системалар

үчүн фазалар эрежеси(69). Гиббстин фазалар эрежеси(70). Бир компоненттүү системалар(71).

6.ХИМИЯЛЫК РЕАКЦИЯНЫН БАГЫТЫ. Негизги түшүнүктөр(73). Химиялык өзгөрүлмө(75). Химиялык тең салмактуулуктун турактуулугу(76). Реакциялануучу заттардын өлчөмдөрүнүн реакциянын Гиббстик энергиянын өзгөрүшүнө тийгизген таасири. Гиббстик энергиянын стандарттык өзгөрүшү(82). Тең салмактуулуктун турактуулугунун температурадан болгон көз карандылыгы(84). Тең салмактуулуктун турактуулугунун басымдан болгон көз карандылыгы(86).

2-БӨЛҮК . ЭЛЕКТРОХИМИЯ.

7.ЭРИТМЕЛЕРДЕГИ ИОНДУК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУКТАР. Электродиттердин эритмелери жөнүндө түшүнүк(91). Электродиттердин эритмелеринин түзүлүшү жөнүндө көз караш(94). Аррениустун теориясы (95). Суунун иондорунун көбөйтүндүсү(99). Электродиттердин эритмелериндеги иондук тең салмактуулуктар(100). Электродиттердин эритмелериндеги иондиполдук өз ара аракеттенүүшүүлөр(102). Кристаллдык торчонун энергиясы(103). Иондордун сольватташуусу(107). Сольватташуунун энергиясы(109). Электродиттердин эритмелериндеги ион иондук өз ара аракеттенүүшүүлөр(114). Эритмедеги иондук тең салмактуулуктар.(114). Күчтүү электродиттин теориясы Дебай-Хюккелдин теориясы(117). Дебай-Хюккелдин теориясынын колдонулушу(124). Начар электродиттерге чектүү теориясынын колдонулушу(124). Дебай-Хюккелдин теориясы жана эригичтик(126). Иондук реакциялардын ылдамдыктарын эритменин иондук күчүнөн болгон көз карандылыгы. (127)

8.ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДИН ЭРИТМЕЛЕРИНДЕГИ КАЙТА ЛАНГЫС КУБУЛУШТАР. Электродиттердин эритмелеринин электрөткөрүүмдүктөрү (129). Электродиттердин эритмелериндеги салыштырма жана эквиваленттик электрөткөрүмдүүлүктөр (129). Иондордун чектүү электрөткөрүмдүүлүктөрү (134). Электродиттердин электрөткөрүмдүүлүктөрүнүн концентрациядан болгон көз карандылыгы. Дебай - Онзагердин теориясы. (138)Которуу сандары. Аны аныктоонун жолдору(143). Гитторфтун методунун жардамы менен которуу сандарды аныктоонун жолу(143). Кыймылдуу чектин ыкмасы(145). Электр кыймылдаткыч күч боюнча которуу сандарын аныктоо(149).

9.ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКАНЫН НЕГИЗДЕРИ. Электрохимиялык потенциал(150). Гальванипотенциал (153). Ар кандай составга ээ болгон фазалардын чектериндеги гальвани-потенциалдар(156). Тийишкен эки металлдын ортосундагы чек(157). Металл - эритменин чеги(158).Өзгөрүлмөлүү

составдарга ээ болгон эки фазанын ортосундагы чек(160). Электроддук потенциал (161). Кайталанма электроддор(166). 1-тектеги электроддор(166). 2-тектеги электроддор (бир чөкмөлүү электроддор) (168). 3-тектеги электроддор (эки чөкмөлүү электроддор)(170). Кычкылдануу-калыбына келүүчү электроддор (170). Гальваникалык элемент (171). Электрохимиялык чынжырлардын бөлүнүшү(179). Физикалык чынжырлар(179). Гравитациялык чынжырлар(179). Аллотропиялык чынжырлар(180). Химиялык чынжырлар(181). Жөнөкөй химиялык чынжырлар(181). Татаал химиялык чынжырчалар(183).Өткөөлсүз гальваникалык элементтер(184). Концентрацияланаган чынжырлар (186). Өткөөлдүү гальваникалык элементтер(188). Ионселективдүү электродор (ИСЭ). Мембрандык потенциал(192). ИСЭнин түрлөрү(196). Айнек электроду(198).

3-БӨЛҮК ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА

10.ФОРМАЛДУУ КИНЕТИКА(200).Химиялык реакциянын ылдамдыгы (201). Химиялык реакциянын ылдамдыгын өлчөө Химиялык ыкмалар(202).Физика-химиялык ыкмалар(202). Массалардын таасир этүү закону жана ылдамдыктын турактуулугу(203). Жөнөкөй реакциялардын кинетикасы(205). Нөлүнчү катардагы реакциялар(205). Биринчи катардагы реакциялар(206). Экинчи катардагы реакциялар(207). Үчүнчү катардагы реакциялар(209). Жалган катар(210). Реакциянын катарын аныктоонун ыкмалары(212). Дифференциалдык методдор(212). Интегралдык ыкмалар(213).Татаал реакциялар (214). Кайталанма реакциялар(214). Удаалаш реакциялар(216). Аныктоочу стадия (лимитирующая стадия) (218). Параллель жана атаандаш реакциялар(219). Реакциянын ылдамдыгынын турактуулугунун температурадан болгон көз карандылыгы(221). Активдештирүү энергиясы менен экспоненциал алдындагы көбөйтүүнү эсептөө(223). Кинетикалык ийри сызыктарды трансформациялоо методу(225).

11.МОЛЕКУЛАЛЫК КИНЕТИКА. Активдүү кагылышуулар теориясы (АКТ) (226). Активдештирилген комплекстер теориясы (А. комп.т) (229). Активдештирилген комплекс теориясынын термодинамикалык аспектери(233).

12.КАТАЛИЗ. Гомогендик катализаторлор(236). Кислоталык-негиздик катализ(238). Ферменттик катализ(240). Гетерогендик катализ(244). Катализатор жана анын касиеттери(245).

4-БӨЛҮК. КОЛЛОИДДИК ХИМИЯ.

13.ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАР. Коллоиддик система-лардын жалпы мүнөздөмөсү. Коллоиддик абал(247). Дисперстик система-лардын бөлүнүшү(249). Дисперстик система-лардын

дисперстүүлүгү боюнча бөлүнүшү(249). Дисперстик системалардын агрегаттык абалы боюнча бөлүнүшү(251). Структуралык түзүлүшү(252). Фазалардын өз ара аракеттенүшүүлөрү боюнча дисперстик системалардын бөлүнүшү (252). Суспензоиддер жана молекулалык коллоиддер (253). Дисперстик системалардын алынышы(253). Дисперсиондук метод(254). Конденсация методу. Физикалык конденсация(256). Пептизация жолу менен золдордун алынышы(257). Дисперстик системалар менен жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелерин тазалоо(258). Диализ(258).

14.ДИСПЕРСТИКСИСТЕМАЛАРДЫН МОЛЕКУЛАЛЫК - КИНЕТИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ. Броундук кыймыл (260). Осмос(262). Диффузия(264).Суспензиялардын седиментациясы жана коллоиддик бөлүкчөлөрдүн чөгүү-диффузиялык тең салмактуулугу(267).

15.ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАРДЫН ОПТИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ.Жарыктын чачыроосу(272). Жарыктын жутулушу(274). Дисперстик системаларды оптикалык методдор менен изилдөө(275). Ультра- жана электрондук микроскоп(276). Нефелометрдик өлчөөлөр(277).

16.БЕТТИК КУБУЛУШТАР. Фазалардын бөлүнүү беттериндеги эркин энергия(279). Нымдоо (смачиваемость) (280). Флотация (калкытып бөлүп алуу) (285). Телолордун ички басымынын дисперстүүлүктөрүнөн болгон көз карандылыгы(285). Капиллярдык кубулуш(288).

17.АДСОРБЦИЯЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУКТАР.Негизги түшүнүктөр (291). Гиббстин адсорбциялык тегдемеси(292). Беттик активдүүлүк(295). Ленгмюрдун адсорбциясынын изотермасы(299). Фрейдликтин тегдемеси(302). Полимолекулалык адсорбциянын теориялары(302). Капиллярдык конденсация(305).

18.ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАРДЫН ЭЛЕКТРДИК КАСИЕТТЕРИ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИКАЛЫК КУБУЛУШТАР Лиофобдуу золдордун мицелласынын түзүлүшү(306). Кош электрдик катмар(КЭК) (307). Кош электрдик катмардын түзүлүшүнүн теориясы(309). Электрокинетикалык кубулуштардын ачылыштары(311).Электроосмос(313). Электрофорез(315). Агындын потенциалы(316). Чөгүүнүн потенциалы(317).

19.КОЛЛОИДДИК СИСТЕМАЛАРДЫН ТУРУКТУУЛУГУ ЖАНА КОАГУЛЯЦИЯСЫ. Негизги жоболор(319). Гидрофобдуу коллоиддердин туруктуулуктары менен коагуляцияларынын теориялары (321). Гидрофобдуу дисперстик системалардын туруктуулугунун ДЛФО теориясы(322). Гидрофобдуу коллоиддердин коагуляциясы(325).

20.МИЦЕЛЛАЛЫК СИСТЕМАЛАР. БАЗдардын бөлүнүшү жана жалпы мүнөздөмөлөрү(325). Мицелланын пайда болуусу(327).

21.ЖОГОРКУ МОЛЕКУЛАЛУУ КОШУЛМАЛАР ЖАНА АЛАРДЫН ЭРИТМЕЛЕРИНИН КОЛЛОИДДИК- ХИМИЯ- ЛЫК КАСИЕТТЕРИ (МОЛЕКУЛАЛЫК КОЛЛОИДДЕР) ЖМК лардын түзүлүшү жана касиеттери (332). Жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелеринин касиеттери (333). Полиэлектролиттер (336). Коацервация (337). ЖМКлардын эритмелеринин осмостук басымы (молекулалык коллоиддер) (337). ЖМКлардын илээшкектүүлүгү(339).

22.МИКРОГЕТЕРОГЕНДҮҮ СИСТЕМАЛАР. Аэрозолдор (340). Эмульсия(341). Көбүктөр(347). Порошоктор(348). Суспензия (349).

М 17400000 - 2000
ISBN 985-03-02340

Одесская государственная университетская библиотека
Тираж 300 экз. Цена 12 коп. без учета доставки.
Формат 60x84. Печать офсетная. Объем 20,25 пер. л.
Сано в набор 12.12.1999 г. Подписано в печать 12.02.2000 г.



907545