



ББК 24.5я73

А— 90

Рецензиялагандар:

химия илимдеринин доктору, профессор,  
УИА академиги **Иманакунов Б.И.**,  
доктор, профессор **Чаглар Ариф**

**Асанов Ү.А., ж.б.**

А— 90 Физикалык химия: Окуу китеби. Ү.А.Асанов,  
А.Сатывалдиев, А.З.Джуманазарова -Б.:2000.-573 б.:  
табл., сүрөт.

ISBN 9967-20-515-6

Беш бөлүмдөн турган "Физикалык химия" окуу китеби заттардын түзүлүшү, химиялык термодинамика, кинетика, электр-химия жана коллоиддик химия бөлүмүнөн турат.

Ар бир бөлүм мүнөздөмө жана маанисин түшүндүргөн кириш сөз менен башталып, главалар окурманга темалардын материалын өздөштүрүү деңгээлин өз алдынча аныктоо үчүн, текшерүү суроолору менен аяктайт.

"Физикалык химия" окуу китеби **КМПУ, КМУУ, КТУ, ОшТУ, ОшМУ ж.б.** химия жана химиялык технология боюнча адистерди даярдаган университеттердин программаларына ылайыкташтырылып, алардын окумуштуу кеңештери тарабынан жактырылып, басмага сунуш кылынган.

А 1708000000-200

ББК 24.5я73

ISBN 9967-20-515-6

© Асанов Ү.А., Сатывалдиев А.,  
Джуманазарова А.З., 2000

## Сөз башы

Бул окуу китеби Кыргыз мамлекеттик улуттук, Ош технологиялык университеттеринде көптөн бери кыргыз тилинде физикалык жана колоиддик химия курсу боюнча окулган лекциялардын жана өткөрүлгөн семинардык сабактардын негизинде даярдалган. Кыргыз тилинде физикалык жана колоиддик химия курсу боюнча окуу адабияттары болбогондуктан бул курсту өздөштүрүү студенттер үчүн бир топ кыйынчылыктарды алып келүүдө.

Сунуш кылынып жаткан окуу китеби беш бөлүмдөн турат.

Биринчи бөлүмдө заттардын түзүлүшүн жана абалын мүнөздөгөн суроолор, молекуланын түзүлүшү, химиялык байланыш, молекуланын геометриялык конфигурациясы, молекулалар ортосундагы аракеттенүүлөр, заттардын кристаллдык, аморфтук, суюк жана газ абалдарынын касиеттери каралган.

Экинчи бөлүм, физикалык химиянын негизги болгон, химиялык термодинамиканын төмөнкү суролорун камтыйт: термодинамиканын биринчи, экинчи закондору; ички энергия, жылуулук, жумуш жана энтальпия; термохимия, Гессин закону; Карнонун теоремасы; термодинамикалык функциялар (энтропия, Гиббстин жана Гельгольцтун энергиялары); химиялык потенциал; фазалык тең салмактуулук, Гиббстин фазалар эрежеси; бир жана эки компоненттүү гетерогендик системалар; химиялык тең салмактуулук, реакциялардын изобарасы жана изохорасы; эритмелер,

парциалдык молярдык чоңдуктар, Раульдун закону, криоскопия жана эбулиоскопия кубулуштары, Коноваловдун закондору.

Үчүнчү бөлүмдө химиялык кинетика менен каталитиздин суроолору, реакциянын ылдамдыгы, анын реакцияга катышкан заттардын концентрациясынан, температурадан көз карандылыгы, кайталанбас реакциялардын кинетикалык теңдемелери; активдүү кагылышуулар жана активдештирилген комплекстер теориялары; чынжырлуу жана фотохимиялык реакциялар; гомогендик, гетерогендик жана ферментативдик каталитикалык реакциялар каралган.

Төртүнчү бөлүм электр-химия деп аталат. Бул бөлүм электролиттердин эритмелеринин теориясы (Аррениустун электролиттик диссоциация теориясы, буфердик эритме, Дебай-Хюккелдин теориясы, электролиттердин эритмелеринин электр-өткөрүмдүүлүгү), электр-химиялык термодинамиканын негизи (электрод - эритме чегиндеги электр-химиялык тең салмактуулук, Нернстин теңдемеси, электроддордун классификациясы, гальваникалык элементтердин классификациясы), тең салмактуу эмес электроддук процесстер (электроддордун поляризациясы, басаңдаган разряд теориясы, электролиз, Фарадейдин закондору; металлдардын коррозиясы) главаларынан турат.

Бешинчи бөлүмдө коллоиддик химиянын негизги темалары: коллоиддик системалар жана аларды алуунун методдору, коллоиддик системалардын туруктуулугу жана коагуляциясы, фазалардын чегиндеги

беттик кубулуштар, жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелери, дисперстик системалардын класстары каралган.

Ар бир бөлүм ошол бөлүмгө мүнөздөмө берген, анын маанисин түшүндүргөн кириш сөз менен башталат. Ар бир глава, окурманга теманын материалын канчалык деңгээлде өздөштүргөнүн өз алдынча контролдоого мүмкүндүк берген, текшерүү суроолору менен аяктайт.

Экинчи, үчүнчү жана төртүнчү бөлүмдөрдүн көпчүлүк главалары, материалдарды тереңирээк өздөштүрүү максатында, мисалдар жана өз алдынча чыгаруу үчүн маселелер менен толукталган. Бул өзгөчө сырттан окуган студенттер үчүн пайдалуу болот деп ойлойбуз.

Физикалык химия курсу химия, биология, химиялык технология, азык-заттар технологиясы, айылчарба ж.б. багытындагы адистиктердин окуу пландарында бар, ошондуктан авторлор, ар түрдүү адистиктерде окуган студенттердин талаптарын мүмкүн болушунча толук канаатандыруу максатында, жогоруда аталган суроолорду тандап алышкан.

Ушул китеп боюнча, урматтуу окурмандар, сын пикирлериңиздерди жана каалоолорду күтөбүз.

Авторлор

## *Кириш сөз*

Физикалык химия - химиялык жана физикалык кубулуштардын ортосундагы байланыштарды изилдеген жана химия менен физикага чектеш болгон илим. Физикалык химия химиялык процесстердин жүрүү закондорун, химиялык тең салмактуулук абалын, молекулардын түзүлүшүн жана анын касиеттерин изилдейт. Физикалык химиянын милдети химиялык реакциянын жүрүшүн жана ошол химиялык процесстердин негизинде кандай заттардын алынышын алдын ала айтуу.

Физикалык химия металлургияда, химиялык технологияда, нефтини кайрадан иштетүү өндүрүшүндө, курулуш материалдарын өндүрүүдө, айыл чарбасында, медицинада чоң ролду ойнойт. Аммиакты синтездөө, күкүрт кислотасын контактык жол менен алуу, нефтини крекингдөө, чоюнду алуу жана башка толуп жаткан химиялык өндүрүштөр физикалык химиянын закон ченемдүүлүктөрүнө негизделген.

Физикалык химия - химия илимдеринин теориялык фундаменти. Органикалык эмес, аналитикалык жана органикалык химия физикалык химиянын закондоруна таянат.

Физикалык химияны илим катарында бөлгөн, физикалык химиядан биринчи лекцияны окуган орус

окумуштуусу М.В. Ломоносов болгон. Ал 1752-жылы физикалык химияга төмөнкүдөй аныктама берген: «Физикалык химия - физикалык жоболордун жана тажрыйбалардын негизинде химиялык кубулуштардын себептерин түшүндүрүүчү илим». Ломоносовдун физикалык химияга кошкон салымы чоң, ал заттардын массасынын сакталуу законун ачкан.

Кийинки жүргүзүлгөн изилдөөлөрдүн натыйжасында физикалык химияда көптөгөн илимий ачылыштар болгон. Шееле (Швеция, 1777 ж.), Фонтана (Франция, 1777 ж.) газдардын адсорбциясын, ал эми Т.Е. Ловиц (Россия, 1785 ж.) эритмедеги адсорбцияны ачышкан. Лавуазье, Лаплас (Франция, 1779-1784 ж.ж.) баштаган заттардын жылуулук сыйымдуулугун жана реакциялардын жылуулук эффектилерин изилдөөнүн натыйжасында, термохимиянын негизги закону болгон - жылуулуктардын суммаларынын туруктуулук закону (Г.И. Гесс, Россия, 1840 ж.) далилденген.

XIX кылымдын башында Деви (Англия), Тенар (Франция) каталитикалык реакцияларды ачышкан, ал эми Берцелиус (Швеция, 1835 ж.) катализ түшүнүгүн өнүктүргөн.

XIX кылымдын ортосунда термодинамиканын эки законунун ачылышы (Карно, Майер, Гельмгольц, Джоуль, Клаузиус, В. Томсон) физикалык химиянын өнүгүшүндө чоң мааниге ээ болгон. Ошол убакыттан

баштап физика менен химияга чектеш болгон изилдөөлөрдүн саны жана түрү көбөйө баштаган.

<sup>1</sup>Химиялык тең салмактуулук жөнүндөгү термодинамикалык окуу (Гельберг, Вааге, Гиббс) өрчүгөн. Вильгельмдин (Германия, 1850 ж.) иштери химиялык реакциялардын ылдамдыгынын изилденишине негиз салган,

Эритмелер аркылуу электр санынын өтүшү (Гитторф, Кольрауш, Германия), эритме менен буунун ортосундагы тең салмактуулук закондору (Д.П.Коновалов, Россия) изилденген жана эритмелердин теориясы (Д.И. Менделеев) өрчүтүлгөн.

Физикалык химиянын өз алдынча сабак жана илим катарында өрчүшүндө Н.Н. Бекетов менен В. Оствальдын кошкон салымдары чоң мааниге ээ. Харьков университетинин профессору Н.Н. Бекетов 1865-жылдан баштап физикалык химия боюнча лекция окуган, лекциялардын конспектисин чыгарган жана ошол университетте физикалык химия бөлүмүн ачкан. Н.Н.Бекетовдон кийин физикалык химияны Россиянын башка университеттеринде да окута башташкан. 1887-ж. Лейпциг университетинде (Германия) В. Оствальд башында турган физикалык химия кафедрасы ачылган жана физикалык химия боюнча биринчи илимий журнал негизделген.

ХИХ кылымдын акырында Лейпциг университети физикалык химиянын өнүгүшүнүн борбору бол-



гон. Ошол убакытта физикалык химиянын үч бөлүгү аныкталган - химиялык термодинамика, химиялык кинетика жана электр-химия.

XIX кылымда физикалык химиянын негизги теоретикалык методу термодинамика болсо, XX кылымда, атомдун түзүлүшү боюнча физиканын жетишкендиктерин, статистикалык жана квант механикасынын теориялык методдорун, ошондой эле жаңы эксперименталдык методдорду (рентгендик анализ, спектроскопия, масс-спектрометрия ж.б.) колдонуунун негизде физикалык химия молекулалардын түзүлүшүн, химиялык байланыштын жаратылышын изилдөөдө чоң ийгиликтерге жетишти.

Касель (Германия, 1916 ж.), Льюис (АКШ, 1916 ж.) химиялык байланыштын электрондук теориясын иштеп чыгышкан. Гайтлер, Лондон (Германия, 1927 ж.) химиялык байланыштын квант механикалык теориясын өрчүтүшкөн.

Азыркы учурда физикалык химиянын жаңы пайда болгон бөлүктөрү магнет-химия, радиациялык химия, жогорку полимерлердин физикалык химиясы, газдык электр-химия жана башкалар ийгиликтүү өнүгүүдө.

Физикалык химия жана анын бөлүктөрү, башка илимдердей эле, өндүрүштүн кандайдыр бир тармактарынын өрчүшү үчүн теориялык негиздөө талап кы

лынган учурда пайда болгон жана ийгиликтүү өнүккөн.

Физикалык химия боюнча жүргүзүлгөн ири изилдөөлөр катарында Н.С. Курнаковдун физикалык-химиялык анализ боюнча изилдөөсүн, А.Н. Фрумкиндин электр-химия боюнча иштерин, Н.Н. Семеновдун чынжырлуу реакциялардын теориясын түзүшүн, А.А. Баландиндин гетерогендик катализ теориясын иштеп чыгышын белгилеп кетүүгө болот.

1 Физикалык химия төмөнкү негизги бөлүктөрдөн турат.

**1. Заттардын түзүлүшү.** Бул бөлүккө атомдордун, молекулалардын түзүлүшү жана заттардын агрегаттык абалы жөнүндөгү окуу кирет.

**2. Химиялык термодинамика.** Бул бөлүктө термодинамиканын закондорунун негизинде химиялык тең салмактуулуктун закондору жана фазалык тең салмактуулук каралат. Химиялык реакциялардын жылуулук эффектилерин изилдеген термохимия химиялык термодинамиканын бөлүгү болот.

**3. Эритмелер жөнүндөгү окуу.** Бул бөлүктө эритмелердин жаратылышы, негизги касиеттери жана алардын эритмени түзгөн компоненттердин концентрациясынан, химиялык жаратылышынан болгон көз карандылыгы изилденет.

**4. Беттик кубулуштар жөнүндөгү окуу.** Бул окууда катуу заттардын жана суюктуктардын беттик

катмарларынын касиеттери, беттик катмардын кубулушу болгон адсорбция каралат./

**5. Электр-химия бөлүгү,** электрдик жана химиялык энергиянын ортосундагы байланышты, электролиттердин эритмесинин касиеттерин, эритмелердин электр өткөрүмдүүлүгүн, электролиз процесстерин, электр тогунун химиялык булактарын, металлдардын электр-химиялык коррозиясын изилдейт.

**6. Химиялык кинетика жана катализ.** Химиялык кинетика химиялык реакциянын ылдамдыгын жана анын механизмин изилдейт, ал эми катализ катализатордун катышуусу менен жүргөн реакцияларды изилдейт.

**7. Фотохимия.** Бул бөлүктө жарык нурларынын таасири менен жүргөн реакциялардын закон чендүүлүктөрү, механизмдери каралат.

## *БИРИНЧИ БӨЛҮМ*

### *ЗАТТАРДЫН ТҮЗҮЛҮШҮ ЖАНА АБАЛЫ*

#### *Кириш сөз*

Бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралыкка жана алардын өз ара аракеттенишүү күчүнө жараша заттар катуу, суюк жана газ абалында болушу мүмкүн. Затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн: атомдордун, молекулалардын, иондордун ортосунда заттын ар түрдүү агрегаттык абалда болуу мүмкүндүгүн аныктаган, ар түрдүү даражадагы аракеттенишүүлөр болот. Газ абалындагы заттар үчүн бул аракеттенишүүлөр начар болсо, ал эми суюк жана катуу абалдагы заттар үчүн күчөйт.

Жетиштүү төмөнкү температурада зат катуу кристаллдык абалда болушу мүмкүн. Кристаллдык заттын бөлүкчөлөрүнүн ортосундагы аралык ошол бөлүкчөлөрдүн өлчөмүнө теңдеш. Катуу заттардын бөлүкчөлөрүнүн орточо потенциалдык энергиясы алардын орточо кинетикалык энергиясынан жогору болгондуктан кристаллды түзгөн бөлүкчөлөрдүн кыймылы чектелинет. Бөлүкчөлөрдүн ортосунда таасир эткен күч аларды тең салмактуулук абалда кармайт, ошондуктан кристаллдык заттар формага, көлөмгө ээ.

Кристаллдар балкып эригенде суюктук пайда болот. Суюктуктардын молекулаларынын орточо ки-

нетикалык энергиясы алардын орточо потенциалдык энергиясына, жакындатылган түрдө, барабар.

**Катуу жана суюк абалдар жалпысынан конденсацияланган абал деп аталат.**

Мисалы, көмүртек эки кристаллдык модификацияда, графит жана алмаз түрүндө болот.

Буулануунун (кайноонун) негизинде суюктук газ абалына өтөт. Газдын бөлүкчөлөрүнүн ортосундагы аралык чоң болгондуктан алардын аракеттенишүү күчү начар жана бөлүкчөлөр эркин кыймылда болушат. Газдардын бөлүкчөлөрүнүн орточо кинетикалык энергиясы алардын орточо потенциалдык энергиясынан жогору болот.

Ар бир зат сырткы шартка (температура, басым) жараша газ, суюк жана катуу абалда болушу мүмкүн. Бир эле химиялык кошулмага же жөнөкөй затка газ же суюк абалдын бир формасы туура келет, ал эми катуу түрдөгү бир эле заттын, ички түзүлүшү жана касиеттери менен айырмаланган, эки, үч жана андан көп формаларынын (модификациясынын) болушу мүмкүн. Бир эле заттын бир нече модификацияда болуу кубулушу полиморфизм деп аталат. Ар бир модификациянын туруктуулугу температурадан жана басымдан көз каранды.

**Заттын суюк абалдан газ абалына өтүү кубулушу бууну пайда кылуу процесси, ал эми буу суюк-**

туктун бетинен эле пайда болсо, анда ал буулануу процесси деп аталат.

Катуу заттын түздөн-түз газ абалына өтүүсү кургак буулануу же сублимация деп аталат.

Заттын газ абалынан суюк же катуу абалга өтүүсү буунун конденсациясы деп аталат.

Катуу заттын суюктукка өтүүсү балкып эрүү процесси, ал эми ага карама-каршы болгон процесс тоңуу процесси деп аталат.

Жогоруда аталган процесстер жылуулукту бөлүп чыгаруу менен же жылуулукту кабыл алуу менен (буулануу, сублимация, балкып эрүү, полиморфтук айлануу ж.б. жылуулуктары) жүрөт.

# **1-ГЛАВА. МОЛЕКУЛАЛАРДЫН ТҮЗҮЛҮ- ШҮ ЖАНА МОЛЕКУЛАЛАР ОР- ТОСУНДАГЫ АРАКЕТТЕНИ- ШҮҮЛӨР**

## ***1.1. Молекулалардын түзүлүшү***

Элементтердин атомдору бири-бири менен кошулуп үч түрдүү бөлүкчөлөрдү: молекулаларды, иондорду жана эркин радикалдарды пайда кылышат.

Эки же андан көп атомдордон турган, өзүнчө жашоого жөндөмдүү жана заттын химиялык касиетине ээ болгон электронейтралдуу бөлүкчө молекула деп аталат.

Ашыкча же жетишпеген электрондору бар атомдон же атомдордун группасынан турган заряддуу бөлүкчө ион деп аталат.

Каныкпаган валенттүүлүккө ээ болгон бөлүкчөлөр эркин радикалдар деп аталат.

Молекуланы түзгөн атомдор өз ара байланышта болушат. Жакындатылган түрдө молекуладагы атомдордун жалпы аракеттениши атомдук жуптардын аракеттенишинин суммасы катарында каралат. Атомдордун ортосундагы аракеттенишүүлөрдүн ичинен негизги аракеттенишүүнү бөлүп алууга болот. Негизги аракеттенишүүлөр молекуланын бир бүтүн бөлүкчө түрүндө жашоосуна шарт түзөт. Атомдук жуптардын ортосундагы негизги аракеттенишүүлөр химиялык байланыш деп аталат.

Ошентип молекуланы түзгөн атомдор химиялык байланышта болушат.

Химиялык байланыш түшүнүгү Льюистин валенттик теориясынын негизинде каралат. Классикалык теория боюнча молекуланын ар бир атому химиялык байланышты ошол атомдорго тиешелүү болгон белгилүү сандагы "ынактык бирдиги" боюнча пайда кылат. Ал "ынактык бирдик" башка атомдор менен байланыш түзүү үчүн сарпталат. Молекуланын кандайдыр бир атомунун башка атомдор менен химиялык байланышты түзүү үчүн сарп кылынган "ынактык бирдигинин" жалпы саны валенттүүлүктүн саны же каралып жаткан атомдун берилген молекуладагы валенттүүлүгү деп аталат. Ошондуктан, валенттүүлүк кандайдыр бир элементтин атомунун башка элементтин белгилүү сандагы атому менен кошулманы пайда кылуу жөндөмдүүлүгүнүн сандык көрсөткүчү болуп эсептелет.

Химияда суутектин валенттүүлүгүн бирге барабар деп, калган элементтердин атомдорунун валенттүүлүгү ошол атомдордун суутектин канча атому менен кошуларын көрсөтөт.

Валенттүүлүктүн чоңдугу, каралып жаткан элементтин абалынан, аны менен реакцияга кирген элементтин жаратылышынан жана реакциянын шартынан көз каранды.



Каралган байланышты түзүү үчүн катышкан эки атомдун ар бири сарптаган "ынактык бирдигинин" саны байланыштын эселүүлүгү деп аталат. Байланыштын эселүүлүгү дайыма бүтүн санга барабар, ошондуктан байланыш бирдик же жалгыз, кош жана үчтүк болот.

Химиялык байланыштын пайда болушу электрондордун бир атомдон экинчи атомго жылышы менен түшүндүрүлөт. Электрон терс электрдүүлүгү чоң болгон элементтин атомуна карай жылат.

Атомдун терс электрдүүлүгү, байланыш пайда болгондо, анын электронду кошуп алуу жөндөмдүүлүгүн көрсөтөт.

Химиялык байланыштын төмөнкүдөй түрлөрү болот: иондук, коваленттик, суутектик.

Иондук байланыш терс электрдүүлүктөрү боюнча кескин айырмаланышкан атомдор аракеттенишкенде пайда болот. Бул учурда электрондор терс электрдүүлүгү чоң болгон атомго өтөт жана атомдор карама-каршы заряддалган иондорго айланат.

Коваленттик байланыш эки атомго жалпы тандык болгон электрондук жуптардын негизинде пайда болот.

Эгерде электрондордун болүнүшү эки атомдун ядросуна симметриялуу бөлсө, анда коваленттик байланыш гомополярдуу же уюлсуз деп аталат. Уюлсуз

БИБЛИОТЕКА  
Омского государственного педагогического института  
ИНБ Л 17 875612

коваленттик байланышты бир түрдүү атомдордон турган молекулаларда кездештирүүгө болот.

Терс электрдүүлүктөрү менен айырмаланышкан атомдордун ортосунда пайда болгон коваленттик байланыш гетерополярдуу же уюлдуу байланыш деп аталат. Бул учурда электрондук жуп атомдордун бирин карай жылат.

Суу, спирттер, карбон кислоталары сыяктуу суюктук абалдагы заттардын молекулалары бири-бирине кошулуп димер, тример жана башка ассоциаттарды пайда кылат. Бул ассоциаттарды түзгөн молекулалардын ортосундагы байланыш суутектик байланыш деп аталат. Мындай байланыштын өзгөчөлүгү, бир молекуланын составына кирген суутектин атому башка молекуланын кандайдыр бир атому менен, химиялык байланышка салыштырмалуу начар болгон, байланышты түзүп, эки молекуланы бириктирет.

Молекулалардын түзүлүшүн А.М.Бутлеровдун (1861-ж.) химиялык түзүлүш теориясы негиздейт. А.М.Бутлеровдун теориясы томонку жоболордон турат: а) молекуланы түзгөн атомдор бири-бири менен белгилүү катарда байланышат; б) атомдордун байланышы алардын валенттүүлүктөрүнө жараша болот; в) заттардын касиеттери атомдордун жаратылышынан жана алардын санынан гана коз каранды болбостон, ошондой эле атомдордун өз ара орун алышынан, м.а.

молекуланын химиялык түзүлүшүнөн да көз каранды.

Азыркы учурда молекулалардын түзүлүшүн физикалык методдордун (электроннография, рентген спектралдык, молекулалык спектрлер ж.б.) жардамы менен так аныктоого болот.

Молекулалардын түзүлүшүн атомдордун мейкиндиктеги салыштырмалуу жайгашышы аныктайт. Эгерде молекуланы түзгөн атомдор тең салмактуу абалда болсо, анда молекуланын мейкиндиктеги түзүлүшү молекуланын тең салмактуу геометриялык конфигурациясы деп аталат.

Мындан ары молекуланын тең салмактуу геометриялык конфигурациясын карап өтөбүз.

Молекуланын геометриялык конфигурациясын аныктаган параметрлердин саны, ошол молекуланы түзгөн атомдордун санына жана молекуланын түзүлүшүнө көз каранды болот.

Эки атомдуу молекулалардын геометриялык конфигурациясы бир параметр, ядролор арасындагы аралык менен аныкталат, ал эми үч атомдуу молекулалардын тең салмактуу геометриялык конфигурациясын, молекулалардын мейкиндиктеги түзүлүшүнө жараша үч же төрт параметрлердин жардамы менен аныктоого болот. Эгерде молекула түз сызыктуу болсо төрт, ал эми түз сызыксыз молекуланын геометриясын үч параметр аныктайт.

Жалпысынан түз сызыктуу көп атомдуу молекулалардын конфигурациясын аныктаган көз карандысыз параметрлердин саны ( $n$ ) төмөнкүдөй туюнтулат:

$$n = 3 \cdot K - 5 \quad (1.1)$$

$K$  - ядролордун же атомдордун саны.

Түз сызыксыз көп атомдуу молекулалардын геометриялык конфигурациясын аныктаган көз карандысыз параметрлердин саны ( $n$ ) төмөнкүгө барабар:

$$n = 3 \cdot K - 6 \quad (1.2)$$

Татаал молекулалардын геометриялык конфигурациясын аныктоо үчүн көз карандысыз параметрлердин тобунун ар түрдүү варианттары талап кылынат. Ошентип, кандайдыр бир молекуланын мүмкүн болгон геометриялык конфигурациясын сүрөттөө үчүн, атомдордун мейкиндиктеги салыштырмалуу жайгашышын аныктаган көз карандысыз параметрлердин тобун тандап алуу керек.

Молекулалардын геометриялык конфигурациясын аныктоочу негизги параметрлерге атомдор арасындагы аралык, валенттик жана ички айлануу бурчтары кирет.

Химиялык байланыштын узундугу атомдор арасындагы аралык деп аталат.

Химиялык байланышкан атомдордун ядролорун туташтырган сызыктардын ортосундагы бурч валенттик бурч деп аталат.

Атомдордун бир группасынын башка группаларга салыштырмалуу бурулуш бурчу ички айлануу бурчу деп аталат.

Валенттик бурчтардын мааниси атомдордун жаратылышынан жана байланыштын мүнөзүнөн көз каранды. Ошондуктан көп атомдуу молекулалар ар түрдүү геометриялык конфигурацияга ээ болушу мүмкүн.

Үч атомдуу молекула түз сызыктуу (а) же түз сызыксыз (б) геометриялык конфигурацияга ээ боло алат (1.1-сүрөт).



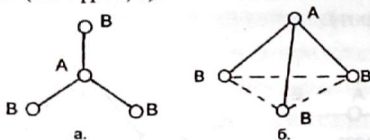
1.1-сүрөт.  $AB_2$  тибиндеги үч атомдуу молекуланын геометриялык конфигурациясы

Түз сызыктуу геометриялык конфигурацияга мезгилдик системанын II группасынын элементтеринин кошулмаларынын ( $BeCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $CdI_2$ ) жана кээ бир башка элементтердин кошулмаларынын ( $CO_2$ ,  $CS_2$ ) молекулалары ээ болот. Бул учурда валенттик бурчтун мааниси  $180^\circ$  ка барабар.

Мезгилдик системанын VI группасынын  $p$ -элементтеринин кошулмаларынын ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) молекулаларынын мейкиндиктеги түзүлүшү түз сызыксыз болот, ошондуктан валенттик бурчтун мааниси  $180^\circ$  тан кичине.

$\text{AB}_3$  тибиндеги төрт атомдуу молекулалар жалпак же пирамидалдуу түзүлүшкө ээ боло алышат (1.2-сүрөт).

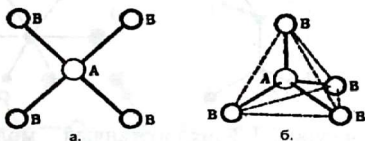
III группанын элементтеринин кээ бир кошулмаларынын ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) молекулаларынын геометриялык конфигурациясы жалпак болот жана бул молекулалар мааниси бирдей ( $120^\circ$ ) үч валенттик бурчка ээ болушат (1.2-сүрөт, а).



1.2-сүрөт.  $\text{AB}_3$  тибиндеги молекуланын геометриялык конфигурациясы

Пирамидалдуу геометриялык конфигурацияга V группанын - элементтеринин кошулмаларынын ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ) молекуласы ээ болот. Мындай түзүлүштөгү молекулалардын валенттик бурчтары бирдей жана мааниси  $120^\circ$  тан кичине болот (1.2-сүрөт, б).

$AB_4$  тибиндеги беш атомдуу молекуланын геометриялык конфигурациясы жалпак же тетраэдрикалык болушу мүмкүн (1.3- сүрөт).



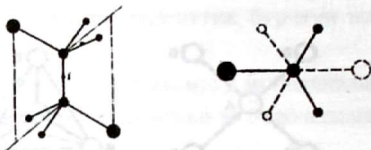
1.3-сүрөт.  $AB_4$  тибиндеги молекуланын геометриялык конфигурациясы

Квадраттык жалпак түзүлүшкө ээ болгон молекулалар аз кездешет, ага мисал катарында ( $PdCl_4$ )<sup>2-</sup> ионун келтирүүгө болот (1.3-сүрөт, а). Атомдордун тетраэдрикалык жайгашышы кеңири таралган. Мындай түзүлүш көмүртектин кошулмаларына мүнөздүү ( $CH_4$ ,  $CCl_4$ ) (1.3-сүрөт, б).

Геометриялык конфигурациясы тетраэдр болгон молекулалардын валенттик бурчу  $109,5^\circ$  ка барабар.

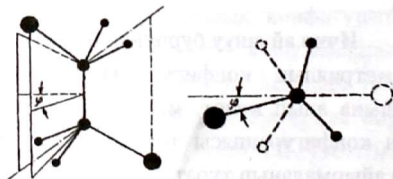
Ички айлануу бурчунун өзгөрүшү молекуланын геометриялык конфигурациясынын деформациялангышына алып келет, мындайча айтканда молекуланын конфигурациясы тең салмактуу конфигурациядан айырмаланып турат.

Ички айлануу бурчунун өзгөрүшүн 1,2-дихлорэтандин молекуласынын мисалында карап көрөбүз (1.4-сүрөт).



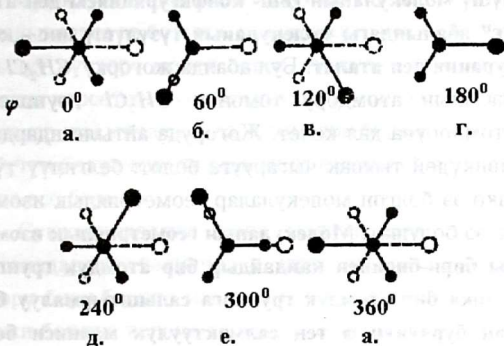
1.4-сүрөт. 1,2-дихлорэтандин молекуласынын тең самактуу геометриялык конфигурациясы

Дихлорэтандин молекуласынын жогоруда келтирилген конфигурациясы транс-конфигурация деп аталат. Бул конфигурацияда  $C - Cl$  байланыштары карама каршы багытталган жана ядролор  $Cl - C - C - Cl$  бир тегиздикте жатышат. Молекуланын жогорку группасы ылдыйкы группага салыштырмалуу бурулганда,  $C - Cl$  группасынын тегиздиги, баштапкы абалына салыштырмалуу  $\varphi$  бурчуна жылат (1.5-сүрөт).



1.5-сүрөт. 1, 2 -дихлорэтандин молекуласынын ичкиайлануу бурчу





1.6-сүрөт. Ички айлануу бурчунун өзгөрүшү менен 1, 2-дихлорэтандин молекуласынын геометриялык конфигурациясынын өзгөрүшү

Дихлорэтандин молекуласынын ички айлануу бурчунун мааниси төмөнкүдөй өзгөргөндө молекула-нын геометриялык конфигурациясынын өзгөрүшүн карап көрөбүз:

$$\varphi = 0^{\circ}, 60^{\circ}, 120^{\circ}, 180^{\circ}, 240^{\circ}, 300^{\circ}, 360^{\circ}.$$

"а" абалында молекула транс - конфигурацияга ээ болот, "б", "е" жана "в", "д" абалдары, ядролордун жайгашышы боюнча, бири-бирине эквиваленттүү, ошондуктан алар бири-бирине күзгүлүү изомерлер болушат, алардын энергиялары бирдей мааниге ээ. Молекуланын "б", "е" жана "в", "д" абалдардагы түзү-

лүшү молекуланын гош- конфигурациясы деп аталат. "г" абалындагы молекуланын түзүлүшү цис - конфигурация деп аталат. Бул абалда жогорку  $CH_2Cl$  группасынын атомдору төмөнкү  $CH_2Cl$  группасынын атомдоруна дал келет. Жогоруда айтылгандардан төмөнкүдөй тыянак чыгарууга болот: белгилүү түзүлүшкө ээ болгон молекулалар геометриялык изомерияга ээ болушат. Молекуланын геометриялык изомериясы бири-биринен кандайдыр бир атомдук группанын башка бир атомдук группага салыштырмалуу бурулган бурчунун  $\phi$  тең салмактуулук мааниси боюнча айырмаланышат.

### *1.2. Молекулалар ортосундагы аракеттенишүүлөр. Ван-дер-ваальс күчтөрү*

Валенттик каныккан молекулалардын өз ара аракеттенишүүлөрүнүн негизинде газдар суюктукка айланат же алар конденсацияланат. Газдардын идеалдуулуктан четтешине алып келген, молекулалардын ортосунда таасир эткен күчтөр ван-дер-ваальс күчтөрү деп аталат. Бул күчтөр, реалдык газдардын абалдык теңдемесин чыгарууда, молекулалардын өз ара тартылышын жана түртүлүшүн биринчи жолу эске алган окумуштуунун наамында аталган.

Молекулалардын ортосундагы тартылуу бир топ алыскы аралыкта ( $\approx 1$  нм) пайда болот.

Суюктуктардын жана катуу заттардын белгилүү тыгыздыктарга ээ болушу, молекулалардын ортосунда, тартылуу күчтөрү менен бирге, түртүлүү күчтөрүнүн таасирин көрсөтөт. Эгерде түртүлүү болбосо, анда молекулалар жакындашканда, алар бири-бирине кошулуп бир бүтүн бөлүкчөнү түзмөк жана алардын тыгыздыгы чексиз өсө бермек.

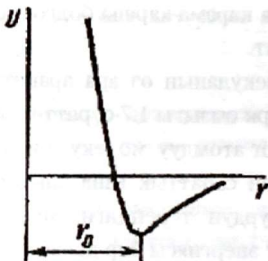
Суюктуктардагы жана молекуладан түзүлгөн кристаллдардагы бөлүкчөлөр, тартылуу жана түртүлүү күчтөрү бири-бирине мааниси боюнча барабар, ал эми белгиси боюнча карама-каршы болгон аралыкка чейин жакындаша алат.

Эки молекуланын өз ара аракеттенишинин потенциалдык ийри сызыгы 1.7-сүрөттө көрсөтүлгөн. Бул ийри сызык эки атомдуу молекуланын потенциалдык ийри сызыгынан сапаттык гана айырмаланат. Потенциалдык чуңкурдун тереңдиги, мындайча айтканда аракеттенишүү энергиясы бир далай төмөн, ал эми тең салмактуу аралык  $r_0$  чоң болот. Ошентип, химиялык жана молекулалар ортосундагы күчтөр чондуктары боюнча айырмаланышат, ал эми жаратылышы электрдик болот, анткени молекулалар, атомдордой эле, ядролор менен электрондордон турат.

Суюктуктарда жана кристаллдарда молекулалардын ортосундагы аралык  $\approx 3-5 \cdot 10^{-10}$  м ге, ал эми алардын аракеттенишүү энергиясы  $\approx 1-5$  кДж/моль го барабар, бул химиялык байланыштын энергиясынан

100 эсе аз. Ошондуктан, молекулалар ортосундагы вандер-ваальстык аракеттенишүү начар болот.

Молекулалар ортосундагы аракеттенишүүнүн энергиясынын ченеми катарында, суюктук бууга айланганда, молекулалар ортосундагы тартылуу күчүн жеңүүгө жумшалган суюктуктардын буулануу жылуулугун кароого болот. Алынган чоңдук так болуш үчүн буулануу жылуулугунан ( $\Delta H$ ) атмосфералык басымда 1 моль газ кеңейгенде аткарылган жумушту кемитүү керек ( $\Delta H - RT$ ).



1.7-сүрөт. Эки молекуланын өз ара аракеттенишүү потенциалдык ийри сызыгы:  $U$  - молекулалардын өз ара аракеттенишүү энергиясы;  $r$  - молекулалардын борборлорунун ортосундагы аралык.

1.1-таблицада кээ бир суюктуктар үчүн молекулалар ортосундагы өз ара аракеттенишүү энергиясы

( $\Delta H - RT$ ), буулануу жылуулугу, кайноо температура-сы келтирилген.

Молекулалар ортосундагы өз ара аракетте-нишүү энергиясынын суюктуктардын жаратылышынан болгон көз карандылыгын алардын буулануу жылуу-луктарын салыштыруудан байкоого болот. Ассоциа-ланган деп аталган суюктуктардын: суунун, спирттер-дин буулануу жылуулуктары чоң, анткени бул учурда ван-дер-ваальстык күчтөрдөн башка да спецификалык күчтөрдүн болушу мүмкүн.

1.1-таблица

Заттардын кайноо температурасы, буулануу жылуулугу ( $\Delta H$ ) жана молекулалардын өз ара аракет-тенишүү энергиясы ( $\Delta H - RT$ )

Зат	$T, K$	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta H - RT,$ кДж/моль
<i>Ar</i>	87,25	7,607	6,883
<i>Kr</i>	119,75	9,029	8,033
<i>He</i>	165,05	16,02	14,6
<i>CH<sub>4</sub></i>	111,57	8,197	7,268
<i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	184,52	14,63	13,09
<i>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i>	231,09	18,78	16,86
<i>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></i>	309,22	25,79	23,22
<i>H<sub>2</sub>O</i>	373,15	40,66	37,56
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</i>	351,52	38,58	35,66

Салыштырмалуу чоң аралыкта, эки молекула-нын ван-дер-ваальстык аракеттенишүүсү, бир молеку-

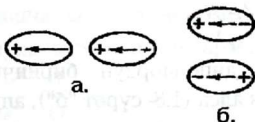
ланын электрондук булутчасы менен экинчи молекуланын электрондук булутчасынын дүүлүгүсү менен түшүндүрүлөт. Бул учурда системанын энергиясы, молекулалардын өз ара аракеттенишүүсүнүн энергиясы деп аталган, дүүлүгүү энергиясынын чоңдугуна азаят. Дүүлүгүү энергиясы электростатикалык деп аталган биринчи катардагы дүүлүгүү энергиясынан жана индукциялык, дисперсиялык деп аталган экинчи катардагы дүүлүгүү энергиясынан турат. Электростатикалык аракеттенишүү заряддалган бөлүкчөлөрдүн - иондордун, полярдуу молекулалардын ортосунда пайда болот.

Нейтралдуу молекулалар үчүн, электростатикалык аракеттенишүүдө, молекулалардын туруктуу диполдук моменттеринин ориентациялык (багыттоочу) аракеттенишүүлөрү чоң мааниге ээ.

**Ориентациялык, индукциялык (таасирлөөчү) жана дисперсиялык аракеттенишүүлөр ван-дер-ваальс тартылуу күчтөрүнүн негизги үч түзүүчүлөрү болот.** Бул күчтөр алыска таасир этүүчү күчтөр деп аталат, анткени алардын энергиясы аралыктын кобөйүшү менен жай томондойт.

**Ориентациялык аракеттенишүү.** Бирдей электрдик диполдук моментке ээ болгон полярдуу эки молекуланын өз ара аракеттенишүүсүн карап көрөбүз. Полярдуу (кош уюлдуу) молекулалар (диполдор) бир-бирине жакындаганда алардын бир аттуу уюлдары

түртүлүшөт, ал эми ар түрдүү уюлдары тартылышат. Ошондуктан полярдуу молекулалар жакындашканда алар, мүмкүн болушунча, системанын энергиясы эң төмөн болгондой болуп багытталышат (1.8-сүрөт).



1.8-сүрөт. Полярдуу молекулалардын өз ара ориентациялык аракеттенишүүсү (мүмкүн болгон туруктуу эки багытталуулар)

1.8-сүрөттүн "а" абалында багытталган диполдордун борборлорунун ортосундагы аралык  $r$  диполдун узундугунан  $l$  чоң ( $r \gg l$ ) деп кабыл алабыз, ал эми диполдун электрдик заряды  $e$  менен белгиленет. Ориентациялык аракеттенишүүнүн энергиясын диполдордун полюстарынын кулондук тартылуу жана түртүлүү энергияларынын суммасы катарында кароого болот:

$$U_{op} = -\frac{e^2}{r-l} - \frac{e^2}{r+l} + \frac{2e^2}{r} = -\frac{2e^2 l^2}{(r^2 - l^2)r}, \quad (1.3)$$

$e \cdot l = \mu$  - диполдук момент.

(1.3) бөлчөгүнүн астындагы  $l^2$  чоңдугун  $r^2$  чоңдугуна салыштырмалуу эске албайбыз, анда

$$U_{op} = -\frac{2\mu^2}{r^3} \quad (1.4)$$

Диполдук моменттери  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  болгон ар түрдүү молекулалар үчүн

$$U_{op} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} \quad (1.5)$$

Эгерде диполдордун биринчисинин астынан экинчиси орун алса (1.8- сүрөт "б"), анда

$$U_{op} = -2\frac{e^2}{r} + 2\frac{e^2}{\sqrt{r^2 + l^2}} = \frac{2e^2(r^2 + l^2) + 2l^2r\sqrt{r^2 + l^2}}{r(r^2 + l^2)} \quad (1.6)$$

$l^2 \ll r^2$  деп төмөнкү жакындатылган теңдештикти колдонобуз:

$$\sqrt{r^2 + l^2} = r + \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{r}\right) \quad (1.7)$$

Анда

$$U_{op} = -\frac{el^2}{r(r^3 + l^2)} \quad (1.8)$$

же

$$U_{op} = -\frac{\mu^2}{r^3} \quad (1.9)$$

(1.4), (1.5), (1.9) теңдемелерди, жылуулук кыймылы молекулалардын ориентациясын бузбаган учурда,  $U_{op} \gg RT$  болгон шартта ориентациялык аракеттенишүүнүн энергиясын эсептөө үчүн колдонууга болот. Ошондуктан жогоруда келтирилген теңдемелер, молекулалары туруктуу абалды ээлеген, молекулалык кристаллдардын энергиясын эсептөө үчүн жарактуу.



Газдарда, суюктуктарда жылуулук кыймылы молекулалардын ар түрдүү ориентацияланышына алып келет. Диполдору бирдей болгон молекулалар үчүн, жылуулук кыймылын эске алуу менен, мүмкүн болгон ориентация боюнча аракеттенишүүнүн орточо энергиясынын формуласы төмөнкүгө барабар:

$$U_{op} = -\frac{2\mu^4}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT} \quad (1.10)$$

Диполдук моменттери ар түрдүү болгон молекулалар үчүн ориентациялык энергиянын теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$U_{op} = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT} \quad (1.11)$$

Ориентациялык аракеттенишүү уюлдуу молекулалар үчүн чоң мааниге ээ.

**Индукциялык аракеттенишүү.** Туруктуу диполдук моментке ээ болгон молекула уюлду же уюлсуз экинчи молекулага таасир эткенде индукцияланган (кошумча) диполдук моментти пайда кылат. Пайда болгон кошумча диполдук момент таасир эткен молекуланын электр талаасынын чыңалуусуна пропорциялуу:

$$\bar{\mu}_{инд.} = \alpha \cdot E, \quad (1.12)$$

$\alpha$  - молекуланын уюлдануусу.

Индукцияланган диполдук моменттин багыты аны пайда кылган туруктуу диполдук моменттин багытына дал келет.

Бир молекуланын туруктуу диполу менен экинчи молекулада пайда болгон кошумча диполдун өз ара аракеттенишүүсү эки молекуладан турган системанын потенциалдык энергиясын төмөндөтөт жана системаны бекемдейт. Индукциялык аракеттенишүүнүн энергиясы төмөнкү теңдеме менен туюнтулат:

$$U_{\text{инд.}} = -\frac{2\alpha\mu^4}{r^6} \quad (1.13)$$

Индукциялык аракеттенишүүнүн энергиясы, ориентациялык аракеттенишүүнүн энергиясындай эле аралыктын алтынчы даражасына пропорциялуу төмөндөйт. Бирок индукциялык аракеттенишүү температурадан көз каранды болбойт. Канчалык уюлсуз молекуланын уюлдануусу жогору болсо, ошончолук  $U_{\text{инд.}}$  мааниси чоң болот.

**Дисперсиялык аракеттенишүү.** Сфералуу симметрияда бөлүнгөн заряддары бар молекулалардын, мындайча айтканда уюлсуз молекулалардын ортосунда электростатикалык аракеттенишүү болбойт. Бул молекулалар диполдук моментке ээ болушпайт. Мындай молекулаларга инерттүү газдардын бир атомду молекулалары мисал боло алат. Бирок бул газдарды басым астында муздатканда алар суюктукка айланып, андан ары тоңушу мүмкүн. Ушундай молекулалардын ортосунда таасир эткен күчтөр полярдун молекулалардын ортосунда да таасир этет жана ал күчтөрдүн жаратылышы төмөнкүдөй. Кванттык теория боюнча атомду

түзгөн бөлүкчөлөр тынымсыз кыймылда болушат. Электрондордун кыймылынын негизинде атомдун ичинде электрондордун бөлүнүшү симметриялуу болбой калат, ошондуктан заматтык диполь пайда болот. Натыйжада, өз ара жанаша молекулалар бири-бирине тартылышат. Заматтык диполдордун өз ара аракеттениши молекулалардын тартылышынын үчүнчү булагы болот. Дисперсиялык күчтөр бардык заттардын бөлүкчөлөрүнүн ортосунда пайда болот.

Дисперсиялык аракеттенишүүнүн энергиясы жакындатылган түрдө төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$U_{\text{инд.}} = -\frac{3p\nu_0\alpha^2}{4r^6}, \quad (1.14)$$

$\nu_0$  - нөлүнчү энергияга ( $E_0=1/2p\nu_0$ ) туура келген термелүү жыштыгы;  $h$  -Планктын турактуулугу.

Дисперсиялык аракеттенишүү квант - механикалык жаратылышка ээ болот.

1.2-таблицада кээ бир заттар үчүн ван-дер-ваальс күчтөрүнүн түзүүчүлөрү келтирилген.

1.2-таблицада келтирилген маалыматтар боюнча дисперсиялык эффект негизги ролду уюлсуз жана начар уюлдуу молекулалар үчүн ойнойт. Уюлдуу молекулалардын өз ара аракеттенүүсүндө ориентациялык эффекттин кошкон салымы чоң.

Молекулалардын өз ара аракеттенишүү энергиясы тартылуу  $U_{\text{тар.}}$  жана түртүлүү  $U_{\text{түр.}}$  энергияларынын суммасынан турат.

1.2-таблица

Бирдей полярдуу молекулалардын өз ара аракеттенишүүлөрүнө вандер-ваальс күчтөрүнүн түзүүчүлөрүнүн кошкон салымы

Молекулалар	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл.м	$\alpha \cdot 10^{24}$ , см <sup>2</sup>	$h\nu_0$ , эВ	$U \cdot 10^{-67}$ , Дж/см <sup>6</sup>		
				ориен.	дисп.	инд.
CO	0.40	1.99	14.3	0.0034	67.5	0.057
HI	1.27	5.4	12.0	0.35	382	1.68
HBr	2.26	5.38	13.3	6.2	176	4.05
HCl	3.44	2.63	13.7	18.6	105	5.4
NH <sub>3</sub>	5.01	2.21	16.0	84.0	93.0	10.0
H <sub>2</sub> O	6.15	1.48	18.0	190.0	47.0	10.0

Тартылуу энергиясы ориентациялык, индукциялык жана дисперсиялык аракеттенишүүлөрдүн энергияларынын суммасына барабар. Ал энергиялардын турактуулуктарын чогултуп тартылуу энергиясы үчүн төмөнкү теңдемени алабыз:

$$U_{\text{тар.}} = -\frac{n}{r^6}, \quad (1.15)$$

$$n = \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4}$$

(1.15) теңдеме боюнча тартылуу күчү алтынчы даражадагы молекулалар ортосундагы аралыкка тескери пропорциялуу болот.

Суюктардын жана катуу заттардын начар кысылышы молекулалардын ортосунда түртүлүү күчүнүн болушу менен шартталат.

Жакындатылган түрдө молекулалардын түртүлүү энергиясын төмөнкү теңдеме менен туюнтууга болот:

$$U_{\text{түр}} = -\frac{m}{r^{12}}, \quad (1.16)$$

$m$  - түртүлүүнүн константасы.

(1.16) теңдеме боюнча түртүлүү күчтөрү кыска аралыкта таасир этет жана алар аралыктын азайышы менен тез өсөт.

Молекулалардын ортосундагы аракеттенишүүнүн толук энергиясы төмөнкүгө барабар:

$$U = U_{\text{тар.}} + U_{\text{түр.}} = -\left(\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}\right) \quad (1.17)$$

(1.17) теңдеме Леннард-Джонстон теңдемеси деп аталат.

### **Текшерүү суроолору**

1. Молекула, ион, эркин радикал деп эмнени атайбыз?
2. Химиялык байланыш деп эмнени атайбыз?
3. Элементтин атомунун валеттүүлүгү деген эмне жана ал эмнеден көз каранды?

4. Химиялык байланышынын кандай түрлөрүн билесиңер?

5. Бутлеровдун химиялык түзүлүш теориясынын негизги жоболорун айтып бергиле.

6. Молекуланын геометриялык конфигурациясы деген эмне?

7. Молекуланын геометриялык конфигурациясын аныктоочу параметрлерге эмнелер кирет?

8. Атомдор арасындагы аралык, валенттик бурч жана ички айлануу бурчу деген эмне?

9. Валенттик бурчтардын маанисине жараша көп атомдуу молекулалар кандай геометриялык конфигурацияларга ээ болушу мүмкүн?

10. Ички айлануу бурчу молекуланын геометриялык конфигурациясына кандай таасир тийгизет?

11. Молекулалар ортосунда таасир эткен күчтөр кандай күчтөр деп аталат?

12. Ван-дер-Ваальс күчтөрүнүн жаратылышы кандай?

13. Ориентациялык, индукциялык жана дисперсиялык аракеттенишүүлөргө түшүнүк бергиле.

14. Молекулалар ортосундагы тартылуу күчү аралыктан кандай көз каранды?

15. Молекулалардын ортосундагы аракеттенишүүнүн толук энергиясынын теңдемесин жазгыла.

## 2-ГЛАВА. ЗАТТАРДЫН КРИСТАЛЛДЫК ЖАНА АМОΡФТУК КАТУУ АБА- ЛЫ

### 2.1. Кристаллдык абал

Ар түрдүү катуу заттардын ичинен кристаллдык абалдагы заттар көбүрөөк изилденген. Кристаллдык структурага ээ болбогон катуу заттар аморфтук болушат. Көпчүлүк учурда аморфтук жана кристаллдык формалар бир эле заттын ар түрдүү абалдары болот. Мисалы, кремнезем ( $SiO_2$ ) кристаллдык жана ар түрдүү аморфтук абалдарда боло алат.

Кээ бир заттар модификациялары деп аталган бир нече кристаллдык формаларда болушу мүмкүн. Бул кубулуш полиморфизм деп аталат. Мисалы, графит жана алмаз көмүртектин ар түрдүү кристаллдык модификациясы, ал эми кварц, тридимит жана кристобаллит кремнеземдун ар түрдүү кристаллдык модификациясы болот.

Кристаллдардын суюк абалга өтүү температурасы (эрүү температурасы) жана геометриялык формасы кристаллдык заттардын мүнөздүү сырткы белгиси болот. Турактуу басымдагы таза заттын кристаллдык модификациясынын балкып эрүү температурасы ошол заттын берилген кристаллдык формасынын мүнөздүү константасы болот.

Заттардын кристаллдык модификацияларынын ар бири кристаллдардын белгилүү геометриялык

формасына ээ болот. Мисалы,  $NaCl$  кубдун формасында кристаллдашат, ал эми слюда пластиналык структурага ээ болгон кристаллдарды пайда кылат.

Кристаллдардын жалпы белгиси катарында, аларга мүнөздүү болгон, кристаллдардын касиеттеринин кристаллдагы багыттан болгон көз карандылыгын көрсөткөн, анизотропия кубулушун колдонууга болот. Кристаллдардын көпчүлүк касиеттери сынуу көрсөткүчү, жылуулук өткөрүмдүүлүгү, электр өткөрүмдүүлүгү, механикалык бекемдиги ж.б. ар түрдүү багытта өлчөнгөндө, алар ар түрдүү маанилерге ээ болот.

Кристаллдардын анизотропиясы кристаллдардын ички түзүлүшү менен байланышкан. Кристаллды түзгөн атомдор, иондор же молекулалар, кристаллдык торчону пайда кылуу менен, белгилүү иретте жайгашышат. Кристаллдык торчо параллелепипеддик формага ээ болгон элементардык уячалардан турат.

Кристаллдар симметрия касиетине ээ жана алардын 7 сингонияга бөлүнгөн 32 симметрия классы бар. Симметриялуу кристаллдар бир же бир нече симметрия элементтерине - симметрия борборуна, огуна же тегиздигине ээ болот.

Кристаллдык торчолор, алардын түйүнүнөн орун алган бөлүкчөлөрдүн түрүнө жана алардын бай-



ланышынын мүнөзүнө жараша, бир нече түргө бөлүнүшөт.

Атомдук кристаллдык торчолордун түйүнүндө бири-бири менен коваленттик байланышта болгон нейтралдуу атомдор болот. Атомдук торчого ээ болгон заттарга алмаз, кремний, көмүртектин жана кремнийдин кээ бир элементтер менен болгон кошулмалары-карбиддер, силициддер кирет. Бул катуу заттарда бардык атомдор бири-бири менен бирдей байланышта болот. Атомдук кристаллдардын структурасынан өзүнчө молекулаларды бөлүп алууга болбойт, кристалл бүтүндөй бир чоң молекула катарында каралат. Коваленттик байланыш бекем болгондуктан атомдук торчого ээ болгон заттар катуу, кыйындык менен балкып эрүүчү болот жана эриткичтерде эрибейт.

Молекулалык кристаллдык торчолордун түйүндөрүнөн молекулалар орун алат. Коваленттик байланышы бар көпчүлүк заттар ушул түрдөгү кристаллдарды пайда кылат. Молекулалык торчого, кадимки температурада газ абалында болгон, катуу суутек, хлор, көмүртектин кош кычкылы жана башка заттар ээ болушат. Көпчүлүк органикалык заттардын кристаллдары да ушул типке кирет. Торчонун түйүнүндөгү молекулалар бири-бири менен молекулалар ортосундагы күчтөр менен байланышкан болот. Молекулалар ортосундагы аракеттенишүүнүн

энергиясы химиялык байланыштын энергиясынан начар болгондуктан, молекулалык кристаллдар анчалык жогору эмес балкып эрүү температурасына ээ жана салыштырмалуу жумшак болушат. Мисалы, парафиндин кристаллдары, углеводороддун молекулаларында, алмаздагы байланыштай эле, бекем  $C - C$  коваленттик байланыштын болгондугуна карабастан, жумшак болот.

Түйүндөрүнөн оң жана терс иондор, алмашуу менен, орун алган иондук кристаллдык торчолор, терс электрдүүлүктөрү боюнча айырмаланышкан элементтердин кошулмаларына мүнөздүү болот. Мындай торчого щелочту металлдардын галогениддеринин кристаллдары ээ. Атомдук торчолордой эле иондук кристаллдардагы молекулаларды өзүнчө бөлүүгө болбойт, ошондуктан кристалл өзүнчө бир гиганттык молекула катарында каралат. Иондордун ортосундагы байланыш бекем болгондуктан, иондук кошулмаларга жогорку балкып эрүү температурасы жана катуулук мүнөздүү болот.

Металлдардан турган кристаллдык торча металлдык деп аталат. Бул торчонун түйүндөрүнөн металлдардын оң иондору орун алат, ал эми валентик электрондор алардын арасында ар кандай багытта жыла алышат. Бош электрондордун тобу электрондук газ деп аталат. Торчонун ушундай түзүлүшү металлдардын жогорку электр жана жылуулук өткөрү-

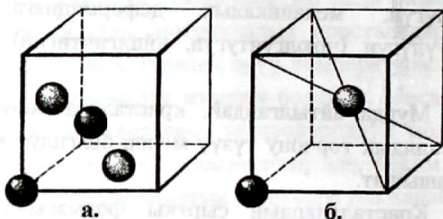
мдүүлүгүн, механикалык деформацияга жөндөмдүүлүгүн (чоюлгучтугун, ийилгичтигин) мүнөздөйт.

Мурда айтылгандай, кристаллда бөлүкчөлөр кристаллдык торчону түзүү менен белгилүү катарда жайгашышат.

Кристаллдардын сырткы формасындай эле кристаллдык торчолорду алардын симметриясы боюнча классификациялоого болот. Орус окумуштуусу Е.С.Федоров тарабынан торчолор үчүн симметрия элементтеринин айкалышынын 230 вариантынын мүмкүндүгү көрсөтүлгөн. Бул айкалыштар Федоровдун симметрия группалары деп аталат.

Кристаллдык торчолор элементардык уячалардан турат. Элементардык уяча деп, берилген торчого мүнөздүү структуралык өзгөчөлүктөргө ээ болгон, кристаллдын эң кичине бөлүкчөсү аталат. Элементардык уяча параллелепипедди элестетет.  $a$ ,  $b$  жана  $c$  менен белгиленген (аларга  $x$ ,  $y$ ,  $z$  координаталары туура келет) элементардык параллелепипеддин кырларынын узундугу уячанын параметрлери деп аталат. Параллелепипеддин кырларынын чоңдугун, алардын ортосундагы бурчту жана уячадагы атомдордун координатасын көрсөтүү менен элементардык уячаны толугу менен мүнөздөөгө болот.

2.1-сүрөттө, мисал катары, жездин жана натрийдин элементардык уячалары келтирилген.



2.1-сүрөт. Жездин (а) жана натрийдин (б) кристаллдык торчолорунун элементардык уячалары.

Кристаллдык заттардын түзүлүшүн изилдөөдө структура жана структуралык тип жөнүндөгү түшүнүктөрдү айырмалоо керек. Структуралык тип, атомдордун ортосундагы аралыкты көрсөтпөй эле алардын мейкиндиктеги салыштырмалуу жайланышын мүнөздөйт. Структуралык тип берилген типтеги торчого ээ болгон заттардын биринин аты менен аталат.

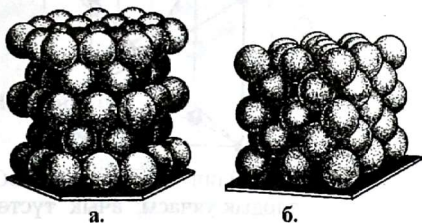
Көп сандагы структуралар бир эле структуралык типке таандык болушу мүмкүн. Мисалы, көптөгөн металлдар магнийдин структуралык типине таандык болгон кристаллдарды пайда кылат.

Кандайдыр бир заттардын структурасын мүнөздөө үчүн структуралык тип менен кошо элементардык уячанын параметрин көрсөтүү зарыл.

Көпчүлүк металлдар үчүн бөлүкчөлөрдүн мүмкүн болушунча максималдуу тыгыз жайгашышы

мүнөздүү. Сфералык бөлүкчөлөрдүн тыгыз жайгашышынын кубдук жана гексагоналдык эки варианты болот (2.2-сүрөт).

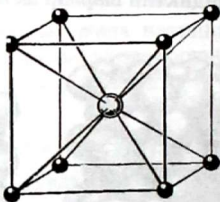
Кубдук тыгыз жайгашууга жез, ал эми гексагоналдыкка - магний мисал бала алат. Эки учурда тең атомдордун координациялык саны 12 барабар, ал эми мейкиндиктин шарлар менен толтурулушу 74,05% түзөт.



2.2-сүрөт. Шарлардын гексагоналдык (а) жана капталдык борборлошкон кубдук (б) тыгыз жайгашышы

Кээ бир металлдар (натрий, темирдин  $\alpha$ -формасы) кристаллдык торчонун башка түрүнө - көлөмдүк борборлошкон кубдук структуралык типке ээ болот (2.1-сүрөт, б). Бул кристаллдык торчонун атомдорунун координациялык саны 8 ге барабар. Металлдардын көлөмдүк борборлошкон торчосуна окшош структурага цезийдин хлориди ээ болот (2.3-сүрөт).

Цезийдин хлоридинин кристаллдык торчосу металлдардын структурасынан айырмаланып эки түрдүү бөлүкчөлөрдөн  $Cs^+$  жана  $Cl^-$  иондорунан турат. Ал иондордун координациялык саны 8 барабар. Ошондуктан цезийдин ар бир иону хлордун 8 иону менен, ал эми хлордун ар бир иону цезийдин 8 иону менен курчалып турат.



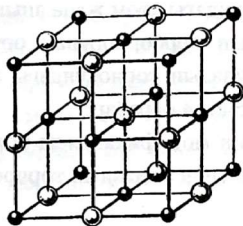
2.3-сүрөт. Цезийдин хлоридинин  $CsCl$  элементардык уячасы; ачык түстөгү шарлар  $Cl^-$  - иондору, каралжын түстөгү шарлар  $Cs^+$  - иондору.

Натрийдин хлориди капталдык борборлошкон кубдук кристаллдык торчого ээ болот (2.4-сүрөт).

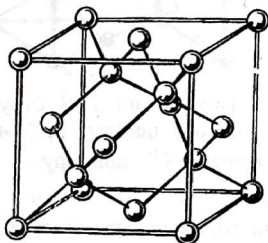
Бул структуралык типти түзгөн иондордун  $Na^+$  жана  $Cl^-$  координациялык саны 6 барабар, ар бир иондун айланасында белгиси карама-каршы болгон 6 ион орун алып туура октаэдрди түзүшөт.

$NaCl$  дун жана  $CsCl$  дун структуралык типтери органикалык эмес кошулмаларда кеңири таралган.

Бир катар жөнөкөй заттар алмаздын структуралык тибиндей болгон кристаллдык торчолорго ээ болушат (2.5-сүрөт).



2.4-сүрөт.  $NaCl$  дун элементардык уячасы; ачык түстөгү шарлар  $Cl^-$  - иондору; каралжың түстөгү шарлар  $Na^+$  - иондору

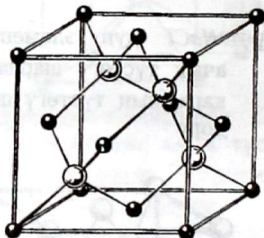


2.5-сүрөт. Алмаздын структурасы

Алмаздын структурасында көмүртектин ар бир атому, коваленттик байланыш менен, башка төрт

атом менен байланышып турат. Бул кристаллдык торчонун уячасы төмөнкүдөй түзүлөт. Капталдык борборлошкон кубдун ичинен орун алган 14 атомго, кубдун чокусундагы атом жана анын жакынкы коңшу капталдарынын борборлорунан орун алган 4 атом кошулат. Алмаздын торчосундагы атомдордун координациялык саны 4 барабар.

$ZnS$  тин модификациясы болгон сфалериттин структуралык тиби алмаздын торчосуна окшош болот (2.6-сүрөт).



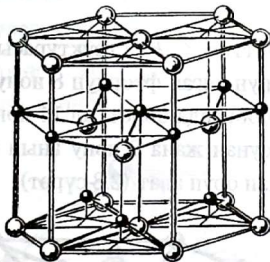
2.6-сүрөт. Сфалериттин  $ZnS$  структурасы. Кичинекей шарлар  $Zn^{2+}$  -иондору; чоң шарлар  $S^{2-}$  -иондору

Алмаздын торчосундагы көмүртектин атомдорунун жарымын цинктин атомуна, калган бөлүгүн күкүрттүн атомуна алмаштыруу менен алмаздын структурасынан сфалериттин структурасын алууга болот.



Сфалериттин структуралык тиби, атомдорунун валенттик электрондорунун суммардык саны көмүртектикиндей болгон бинардык кошулмалар үчүн мүнөздүү. Ушундай структурага  $SiC$ ,  $BN$  (кубдук формасы),  $AlP$ ,  $ZnAs$ ,  $ZnSb$ ,  $CaAs$ ,  $CuCl$  кошулмалары ээ. Бул заттарды түзгөн атомдордун сырткы электрондорунун суммардык саны 8 ге барабар.

Цинктин сульфидинин ( $ZnS$ ) башка модификациясы болгон вюртциттин түзүлүшү 2.7-сүрөттө көрсөтүлгөн.



2.7-сүрөт. Вюртциттин ( $ZnS$  же цинкиттин  $ZnO$ ) структурасы. Чоң шарлар  $S^{2-}$  - иондору; кичине шарлар  $Zn^{2+}$  - иондору.

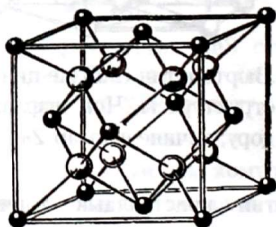
Вюртциттин кристаллдык торчосунда бир түрдүү атомдор алты кырдуу призманын бурчтарынан, анын жогорку жана төмөнкү капталдарынын борборлорунан жана алты кырдуу призманы түзгөн алты үч кырдуу призмалардын үчөөнүн ичинен орун

алат. Башка түрдөгү атомдор бардык алты үч кырдуу призмалардын каптал кырларында жана башка элементтин атомдору бар ошол призмалардын ичинде жайгашышат. Вюртциттин структурасында бир элементтин атомдору башка элементтин төрт атому менен тетраэдрикалык курчоодо болот.

Формуласы  $AB_2$  болгон заттардын структурасына эки мисалды карап көрөбүз.

Жогоруда биз карап өткөн структуралык типтер жалпы формуласы  $AB$  болгон заттарга туура келет.

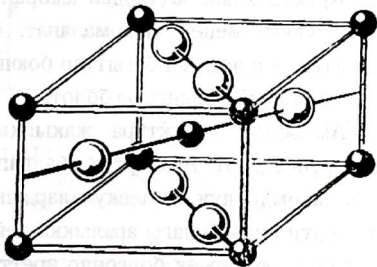
Флуориттин  $CaF_2$  структурасында кубдун чокуларынан орун алган фтордун 8 иону кальцийдин 14 ионунун курчоосунда болот, ал 14 иондун 8 иону чоң кубдун чокусунан жана 6 иону анын капталдарынын борборлорунан орун алат (2.8-сүрөт).



2.8-сүрөт. Флуориттин  $CaF_2$  структурасы. Ачык түстөгү шарлар  $F^-$  - иондору, каралжын түстөгү шарлар  $Ca^{2+}$  - иону

2.8-сүрөттө келтирилген элементардык уячада кальцийдин иону фтордун ионуна караганда көп. Анткени фтордун иондору ушул эле уячага таандык, ошондуктан алар уячанын ичинен орун алат. Кальцийдин иондору каралып жаткан уячага гана тиешелүү болбостон, башка, коңшу уячаларга да тиешелүү болот. Кубдун чокусунан орун алган иондор бир эле учурда 8 уячага, ал эми капталдардын борборлорунан орун алган иондор коңшу эки уячаларга таандык болот. Ошондуктан фтордун 8 ионуна орто эсеп менен кальцийдин  $8(\frac{1}{8}) + 6(\frac{1}{2}) = 4$  иону туура келет, ал  $CaF_2$  формуласын көрсөтөт.

$AB_2$  түрдөгү кошулмалардын көп таралган структураларынын бири рутилдин  $TiO_2$  структурасы (2.9-сүрөт).



2.9-сүрөт. Рутилдин  $TiO_2$  структурасы. Ачык түстөгү шарлар  $O$  атомдору, каралжың түстөгү шарлар  $Ti$  атомдору

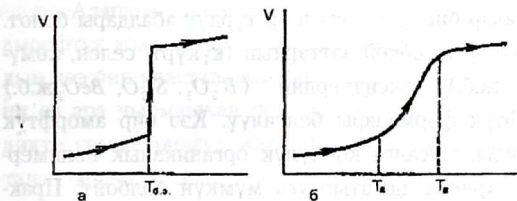
Рутилдин элементардык уячасында титандын атомдору, көлөмдүк борборлошкон, квадраттык негизи бар тик бурчтуу параллелепипедди пайда кылат. Кычкылыктин атомдору диагоналдардан орун алышат. Бул структурада титандын ар бир атому анын айланасында туура октаэдрди түзгөн кычкылыктин алты атому менен курчалып турат, ал эми кычкылыктин ар бир атому титандын үч атомунан турган, тең капталдуу үч бурчтуктун борборунан орун алат. Ошондуктан рутилдин структурасында титан менен кычкылыктин координациялык саны 6 жана 3 барабар.

## ***2.2. Аморфтук абал***

Кристаллдык заттардан аморфтук заттар изотропиялуулугу менен айырмаланат, мындайча айтканда заттын ичиндеги багыттар боюнча алардын касиеттери бирдей мааниге ээ болот.

Аморфтук структура жакынкы иреттүүлүгү менен мүнөздөлөт. Аморфтук абалдагы катуу затты түзгөн атомдордун, молекулалардын жайгашышы атомдордун ортосундагы аралыкка чейин болот. Аралык мындан көбүрөөк болгондо иреттүүлүк бузулат. Кристаллдык заттардын структурасы алыскы иреттүүлүккө ээ, аларды түзгөн бөлүкчөлөр заттын бардык көлөмү боюнча белгилүү иреттүүлүктө жайгашып мезгилдүү кайталанып турат.

Катуу заттардын аморфтук абалынын кристаллдык абалдан өзгөчөлүгүнүн негизги белгисинин бири, аморфтук зат катуу абалдан суюктукка өткөндө, анын касиеттеринин кескин өзгөрбөгөндүгү болот. Мисалы, кристаллдык заттар, касиеттери кескин өзгөргөн, балкып эрүү температурасына  $T_{\text{с.э}}$  ээ болот, ал эми аморфтук заттардын температурасы жогорулаганда ( $T_a - T_b$  интервалында) ал жумшарып акырындык менен суюк абалга өтөт, б.а. аморфтук заттар белгилүү балкып эрүү температурасына ээ болбойт (2.10-сүрөт).



2.10-сүрөт. Кристаллдык (а) жана аморфтук (б) заттарды ысытканда алардын көлөмүнүн өзгөрүшү

Аморфтук заттардын жумшаруу температуралык интервалы ( $T_a - T_b$ ), ошол заттын жаратылышына жараша, оңдогон, кээде жүздөгөн градустарга барабар болушу мүмкүн.

Аморфтук заттар кристаллдык заттарга салыштырмалуу туруксуз болот, ошондуктан алар кристаллдык абалга өтө алат жана ал процесс экзотермикалык болот. Бир эле зат үчүн аморфтук модификациясынын пайда болуу жылуулугу, кристаллдык модификациясынын пайда болуу жылуулугуна салыштырганда, кичине болот.

Мисалы,  $B_2O_3$  заттын аморфтук жана кристаллдык модификацияларынын жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулугу  $-299,7$  жана  $-304,2$  ккал/мольго барабар.

Көпчүлүк учурда аморфтук жана кристаллдык формалар бир эле заттын ар түрдүү абалдары болот. Бир катар жөнөкөй заттардын (күкүрт, селен, көмүртек ж.б.), оксиддердин ( $B_2O_3$ ,  $Si_2O$ ,  $BeO_2$  ж.б.) аморфтук формалары белгилүү. Кээ бир аморфтук заттарды, мисалга көпчүлүк органикалык полимерлерди кристаллдаштырууга мүмкүн болбойт. Практика жүзүндө аморфтук заттардын кристаллданышы өтө сейрек байкалат, анткени структуралык өзгөрүүгө катуу заттардын аябай илешкектиги тоскоолдук кылат. Ошондуктан атайын ыкмалар, мисалы, узакка созулган жогорку температуралык таасир этүү колдонулбаса, анда кристаллдык абалга өтүү өтө жай жүрөт.

Бул учурларда аморфтук абалдагы затты практикалык жактан туруктуу деп эсептөөгө болот.

Силикат айнектери типтүү аморфтук заттар болгондуктан, айнекти аморфтуу тоңгон эритинди деп түшүнүп, көпчүлүк учурда аморфтук абалды айнек сымал деп аташат. Айнектин өтө чоң илешкектиги, анын миңдеген жылдарга көзгө көрүнөрлүк кристаллдануу белгилери жок сакталынышына шарт түзөт.

Полимерлер да аморфтук заттар болот, бирок алар кадимки аморфтук заттардан айырмаланып, суюктуктардан (мономерлерден) температуранын төмөндөшүнүн негизинде эмес, молекулалардын химиялык байланышынын негизинде пайда болот.

Алардын экинчи айырмачылыгы болуп, алар аморфтук абалдан кристаллдык абалга өткөндө, алардын кээ бир участкалары гана кристаллдашат, анткени өз ара чырмашкан чоң молекулалардын мейкиндикте симметриялуу жайланышы кыйын болгондуктан, молекуланын чоңдугу алардын жогорку иреттүүлүккө жетишине тоскоолдук кылат.

Канчалык бөлүкчөлөрдүн өзү жана алардын орун алышы симметриялуу, суюк абалда бөлүкчөлөрдүн ортосундагы байланыш начар болсо, ошончолук суюктук муздаганда анын кристаллданышы жогору болот. Балкып эриген металлдардын эритиндисиндеги атомдордун орун алышы тыгыз жайгашууга жакын болгондуктан, алар жеңил кристаллдашат, ал эми балкып эриген силикаттар көпчүлүк учурда ай-

нек сымал абалга өтөт. Гидроксилдик группасы бар органикалык кошулмалар (глицерин), углеводороддордон айырмаланып, суутектик байланыштын таасири астында, тондурганда кристаллдашпайт.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Заттардын катуу абалынын кандай түрлөрүн билесиңер?
2. Заттардын кристаллдык абалынын өзгөчөлүктөрү эмнеде?
3. Полиморфизм кубулушу деген эмне жана ага мисал келтиргиле?
4. Катуу заттардын кристаллдык торчосу деген эмне?
5. Кристаллдык торчонун кандай түрлөрүн билесиңер?
6. Элементардык уяча деген эмне?
7. Катуу заттардын кристаллдык торчолорунун кандай элементардык уячаларын билесиңер?
8. Структуралык тип деген түшүнүк эмне?
9. Заттардын аморфтук абалына мүнөздөмө бергиле.
10. Аморфтук абалга ээ болгон заттарга мисал келтиргиле.



### 3-ГЛАВА. ЗАТТАРДЫН СУЮК ЖАНА ГАЗ АБАЛДАРЫ

#### 3.1. Суюктук

Суюктук кристаллдардын жана газдардын ортосундагы агрегаттык абал. Ошондуктан жогорку температурада суюктуктун касиети газдардын касиетине, ал эми төмөнкү температурада кристаллдык заттардын касиетине жакындайт. Мисалы, суюктук катуу зат сымалдуу көлөмгө, бетке ээ. Суюктук газга окшоп өзүнүн формасын сактай албайт, ал идиштин ички формасына ээ болот. Суюктук өзүнө гана тиешелүү болгон өзгөчө касиеттерге - агуучулук жана көлөмдүк серпилгичтикке ээ. Ошондуктан кысылуу коэффициенттери суюктуктун негизги мүнөздөмөсү болот.

Суюктуктагы молекулалардын иреттүүлүгү көптөгөн эксперименталдык маалыматтардын (электрондун, нейтрондун, рентген нурларынын жана жарыктын чачырашынын) негизинде далилденген.

Суюктуктардын структурасын, көптөгөн ультрамикроскопиялык изилдөөлөрдүн негизинде, бир кыйла деформацияланган агрегаттардын тобу, же структуралык элементинин тартиби жакынкы коңшулары менен чектелген үзгүлтүксүз торчо катарында кароого болот. Биринчи божомол боюнча чоң сандагы «кымындай кристаллдык аралчалар»

(сиботоксикалык группалар деп аталган) баш-аламан жайгашкан бөлүкчөлөрдүн областары менен бөлүнүп турат. Ал группалардын кескин чеги болбойт, ошондуктан алар бөлүкчөлөрдүн иретсиз жайгашкан областына жай өтөт. Алар жылуу менен бирге, тынымсыз кандайдыр бир бөлүкчөлөрдү жоготуу менен, башка бөлүкчөлөр менен толукталып турат. Ошондой эле алар бузулуп жана жаңыдан пайда болуулары мүмкүн. Сиботоксикалык группалар, газдардай эле, көлөм боюнча жылат, ал эми кристаллдардай, тең салмактуулук абалдын айланасында термелүүдө болот.

Экинчи божомол суюктуктардын квазикристаллдык структурасы жөнүндөгү түшүнүктү берет. Бул божомол боюнча, ар бир молекула, ошол заттын кристаллындагыдай эле орун алган, коңшу молекулалар менен курчалып турат. Бирок экинчи катмарда иреттүүлүктөн четтөө болот, ал четтөө каралып жаткан молекуладан алыстаган сайын көбөйөт, ошондуктан суюктуктарда жакынкы иреттүүлүк сакталат.

Азыркыга чейин жогоруда каралган көз караштардын кайсынысы туура экендиги толугу менен тактала элек, бирок суюктуктарда белгилүү иреттүүлүктүн болушу анык.

Суюктуктардын молекуласынын баш-аламан кыймылы алардын ортосундагы аралыктын тынымсыз өзгөрүшүнө алып келет, ошондуктан суюктуктун

структурасы статистикалык мүнөзгө ээ болот. Суюктуктардын касиеттери молекулалардын көлөмүнөн, формасынан жана полярдуулугунан көз каранды. Эгерде суюктуктун молекулалары полярдуу болсо, анда эки же андан көп молекулалар ассоциацияланып (биригишип) татаал комплексти пайда кылат. Суу, суюк аммиак сыяктуу суюктуктарда молекулалардын ассоциацияланышында суутектик байланыш чоң ролду ойнойт. Ассоциацияланган суюктуктар жогорку кайноо температурасына ээ болот. Канчалык суюктуктардын кайноо температурасы жогору болсо, ошончолук молекулалар аралык аракеттенишүү энергиясы жогору болот. Аракеттенишүүнүн ван-дер-ваальстык энергиясы молекулалардын өлчөмүнөн көз каранды. Ошондуктан органикалык кошулмалардын гомологиялык катарында заттардын молекулалык массасынын өсүшү менен алардын кайноо температурасы жогорулайт.

Суюктуктун беттик катмары, анын ички катмарларына караганда, касиеттери боюнча өзгөчөлөнүп турат. Ички катмардан орун алган молекулалар бардык жагынан бир түрдүү, окшош молекулалар менен курчалып турат, ошондуктан алардын өз ара тартылуу күчтөрү теңдеш болот. Беттик катмардын молекулаларына негизинен суюктук жактан тартылуу күчтөр таасир этет, ошондуктан алар суюктуктун ичин көздөй тартылат. Беттик молекулалардын бул

өзгөчөлүгү ички басым менен байланышкан болот. Ички басымдын таасири менен беттик катмар кыскарууга умтулат. Ошол себептен суюктук, дайыма, берилген көлөмдө анын бети мүмкүн болушунча аз болгон форманы ээлөөгө умтулат. Бул шартка шар формасы жооп берет. Ошентип, суюктуктун беттик катмары физика-химиялык касиеттери боюнча анын ички катмарларынын өзгөчөлөнүп турат.

Суюктуктун беттик молекулаларында каныкпаган, колдонулбаган илээшүү күчтөрүнүн болушу ашыкча беттик энергиянын булагы болот жана ал азаюга умтулат. Суюктуктун бетинде, беттик тартылууга ээ болгон, пленка (жука катмар) болгонсуйт. Ошондуктан суюктуктун бетин чоңойтуу үчүн, анын беттик тартылуу күчүн жеңүү керек, м.а. кандайдыр бир жумушту сарп кылуу талап кылынат (20.2 параграфты кара).

Ар кандай нерсе кыймылда болгондо ал кыймылдаган чөйрөнүн каршылыгын сезет. Нерсенин кыймылына каршы турган күч сүрүлүү күчү деп аталат. Эгерде нерсенин кыймылына өзүнүн эле бөлүкчөлөрү каршылык көрсөтсө, анда каршы турган күч ички сүрүлүү же илээшкектик деп аталат. Бардык суюктуктарда кандайдыр бир катмардын башка катмарга салыштырмалуу жылганда ал катмарлардын ортосунда сүрүлүү күчү пайда болот. Ички сүрүлүү күчү  $F$  бири-бири менен сүрүлгөн суюктуктун кат-

марларынын аянтына  $S$ , алардын кыймылынын ылдамдыгына  $d\vartheta$  түз жана ал катмарлардын аралыгына  $dx$  тескери пропорциялуу болот:

$$F = \eta \frac{d\vartheta}{dx} S, \quad (3.1)$$

$\eta$  - пропорционалдуулуктун коэффициенти.

$$\frac{d\vartheta}{dx} = 1$$

Эгерде  $S = 1 \text{ см}^2$ , болсо, анда

$$F = \eta, \quad (3.2)$$

$\eta$  - илээшкектиктин коэффициенти же ички сүрүлүү коэффициенти.

Бул коэффициент суюктуктун жаратылышынан жана анын температурасынан көз каранды.

(3.1) теңдемеден төмөнкүнү алабыз

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dx}{d\vartheta} \quad (3.3)$$

Илээшкектик берилген суюктукка мүнөздүү чоңдук болот.

Температуранын жогорулашы менен суюктуктун илээшкектиги төмөндөйт.

### 3.2. Газдар

Газ агрегаттык абалындагы заттын бөлүкчөлөрү эркин кыймылда, бири-бири менен байланышпаган же начар байланышкан болуп, берилген көлөмдү

толугу менен ээлейт. Газдын молекулалары, алар ээлеген көлөмдө, бир түртүлүүдөн экинчи бир түртүлүүгө чейин чоң ылдамдыкта түз сызыктуу кыймылда болушат. Молекулалардын түртүлүүсү башка молекулар менен же ошол газ ээлеген идиштин ички бети менен болушу мүмкүн. Молекулалардын идиштин ички бети менен түртүлүшүнүн натыйжасы идиштин ички бетине тынымсыз таасир эткен күч болот. Ошол күчтүн аянтынын бирдигине келтирилген чоңдугу газдын басымы болот.

Молекулалардын кымындайлыгына карабастан газдын басымынын бир топ мааниге ээ болушу, идиштин ички бети менен газдын молекуласынын ортосундагы түртүлүүнүн көптүгү жана молекулалардын чоң ылдамдыктагы кыймылы менен түшүндүрүлөт. Кадимки шартта газ ээлеген көлөм молекулалардын көлөмүнө салыштырмалуу аябай чоң болот.

Газдар идеалдык жана реалдык болуп бөлүнөт. Идеалдык газдар идеалдык газдардын закондоруна баш ийет. Эгерде бир молекулага туура келген көлөм чоң болсо, мындайча айтканда газдын басымы төмөн болсо, молекулалар бири-бири менен кагылышкан учурда гана өз ара аракеттенишет деп эсептелинет жана молекулалар өтө кичине болгондуктан аларды чекит катарында кароого болот. Бул газдар идеалдык

деп аталат. Идеалдык газдардын абалын газдардын абалдык теңдемеси мүнөздөйт:

$$PV = RT, \quad (3.4)$$

$P$ - басым;  $V$ - молярдык көлөм;  $R$ - газ туруктуулугу;  $T$ -температура.

**(3.4) теңдеме Клапейрон-Менделеевдин теңдемеси деп аталат.**

Реалдык газдардын касиетинин идеалдык газдардын касиетинен айырмачылыгы газдардын молекуласынын өз ара тартылуусу жана молекулалардын өздүк көлөмүн эске алуу болот.

Реалдык газдардын термодинамикалык касиеттерин мүнөздөөдө Ван-дер-Ваальстын теңдемеси колдонулат:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (3.5)$$

$b$  - газдын  $N_A$  молекулаларынын көлөмү;  $a$  - молекулалардын өз ара аракеттенүүсүн мүнөздөгөн турактуулук.

Ван-дер-Ваальстын теңдемесинде молекуланын көлөмү ( $b$ ) жана газга таасир эткен газдын молярдык көлөмүнүн квадратына тескери пропорциялуу болгон кошумча басым ( $\frac{a}{V^2}$ ) эске алынат.

Молекулалар ортосундагы аралык азайган сайын молекулалардын тартылуусу күчөйт жана моле-

кулалар ээлеген мейкиндиктин үлүшү көбөйөт. Ошондуктан берилген сандагы газдын көлөмү азайган сайын (басымдын жогорулашы же температуранын төмөндөшү менен) реалдык газдардын идеалдык газдардын касиетинен четтөөсү көбөйөт. Тескерисинче басымдын төмөндөшү же температуранын жогорулашы менен реалдык газдарды, алар үчүн идеалдык газдардын закондорун колдонууга мүмкүн болгон абалга алып келүүгө болот.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Суюктуктардын өзгөчөлүгү эмнеде?
2. Суюктукка мүнөздүү болгон касиеттерди көрсөткүлө.
3. Суюктуктардын түзүлүшү кандай?
4. Суюктуктардын касиеттери эмнеден көз каранды?
5. Суюктуктардагы ички сүрүлүү күчү эмнеден көз каранды?
6. Заттардын газ абалынын өзгөчөлүктөрү эмнеде?
8. Идеалдык жана реалдык газдардын айырмасы эмнеде?
9. Реалдык газдардын идеалдык газдардын касиеттеринен чектөөсүнүн себептери эмнеде?



## ЭКИНЧИ БӨЛҮМ

# ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКА

### *Кириш сөз*

Заттардын термодинамикалык касиеттеринин алардын курамына, түзүлүшүнө көз карандылыгын изилдөөчү, химияга таандык кубулуштарды термодинамиканын закондорунун жана закон ченемдүүлүктөрүнүн негизинде кароочу физикалык химиянын бөлүгү химиялык термодинамика деп аталат. Химиялык термодинамика изилдөөчү кубулуштарга - химиялык реакциялар, фазалык өтүүлөр (эрүү, тоңуу, буулануу), адсорбция кирет. Химиялык термодинамиканын негизги тармактары: термохимия, химиялык жана фазалык тең салмактуулук жөнүндөгү окуу, эритмелердин теориясы, беттик кубулуштардын термодинамикасы.

Химиялык термодинамика термодинамиканын закондору менен эрежелерине таянат.

Термодинамиканын биринчи закону термохимиянын негизин түзөт. Термохимия химиялык реакциялардын, физикалык-химиялык процесстердин жылуулук эффектилерин изилдейт. Гесстин закону процесстердин жылуулук эффектилерин эсептөө жолу менен аныктоого мүмкүндүк берет. Ар түрдүү физикалык-химиялык процесстердин жана химиялык реакциялардын жылуулук эффектилеринин температу-

рага көз карандылыгын көрсөткөн Кирхгофтон теңдемеси да термодинамиканын биринчи законуна таянат. Ал теңдеме кандайдыр бир температурадагы процесстин жылуулук эффектисинин белгилүү мааниси боюнча анын экинчи температурадагы маанисин аныктоого мүмкүндүк берет.

Тең салмактуулук жөнүндөгү окуунун негизин термодинамиканын экинчи закону түзөт. Термодинамиканын экинчи закону берилген шартта системада жүргөн процесстердин багытын, өз алдынча жүрүү мүмкүнчүлүгүн, сырткы шарттын тең салмактуу абалга тийгизген таасирин аныктайт.

Химиялык термодинамикада процесстин багытын, өз алдынча жүрүү мүмкүнчүлүгүн, процесстин шартына жараша аныктоодо, термодинамикалык функциялар: энтропия, изобардык - изотермикалык потенциал (Гиббстин энергиясы), изохордук - изотермикалык потенциал (Гельмгольцтун энергиясы) пайдаланылат.

Химиялык термодинамикада химиялык потенциалдын, массалардын аракеттенүү законунун, реакциялардын изотерма, изобара теңдемелеринин ж.б. мааниси чоң.

Заттардын термодинамикалык касиеттери: энтропиянын, жылуулук сыйымдуулугунун, энтальпиянын, изобардык, изохордук потенциалдардын темпе-

ратурага карата өзгөрүшү статистикалык термодинамиканын методдору боюнча аныкталат.

Термодинамиканын үчүнчү закону жана Планктын постулаты заттардын энтропиясынын абсолюттук маанисин эсептөөгө мүмкүнчүлүк берет. Реакцияга катышкан ар бир заттын энтропиясынын негизинде реакция учурундагы энтропиянын өзгөрүшүн аныктоого болот. Химиялык термодинамиканын закондору жана методдору химиялык, металлургиялык ж.б. процесстерде, геохимияда, геология, биология ж.б. илимдерде кеңири колдонулат.

## 4-ГЛАВА. ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ БИРИНЧИ ЗАКОНУ

### 4.1. Термодинамиканың негизги анықтамалары жана түшүнүктөрү

Термодинамика, энергиянын бир формадан башка формага өтүшүн, ар түрдүү физикалык жана химиялык процесстерди коштогон энергетикалык эффекттерди жана алардын процесстердин шартынан болгон көз карандылыгын, каралып жаткан шартта процесстердин өз алдынча жүрүү багыттарын жана чектерин изилдеген илим болот.

Термодинамикада физикалык жана химиялык кубулуштар эки закондун негизинде түшүндүрүлөт. Ал закондор термодинамиканын биринчи жана экинчи башталышы же болбосо термодинамиканын биринчи жана экинчи закондору деп аталат.

Химиялык термодинамика термодинамиканын закондорунун химиялык жана физикалык-химиялык кубулуштарда колдонулушун изилдейт. Биз термодинамиканын закондорун кароодон мурда термодинамиканын негизги түшүнүктөрү жана анықтамалары менен таанышып чыгабыз.

Термодинамиканын изилдөө объектилери болуп өзүнчө чөйрөдөн болүнүп турган зат же заттардын группасы эсептелет. Чөйрөдөн шарттуу же өзүнчө болүнүп алынган зат же заттардын группасы термоди-

намикалык система же система деп аталат. Термодинамикалык система башка системалар менен жылуулукту жана заттарды алмаштырууга жөндөмдүү. Системалар, сыртка чөйрө менен болгон байланыш мүнөзүнө жараша, ачык, жабык жана обочолонгон болуп бөлүнүшөт.

Эгерде система сыртка чөйрө менен энергияны жана заттарды алмаштырса, анда система ачык болот. Мисалы, стакандагы суу. Эгерде стакандагы суунун температурасы аны курчаган абанын температурасынан айырмаланса, анда суунун температурасы өзгөрөт, жылуулук алмашуу байкалат. Ошондой эле стакандагы суунун молекуласы буулануунун негизинде абага өтөт, зат алмашуу болот.

Эгерде система сырткы чөйрө менен заттарды алмаштырбаса, бирок энергияны алмашуу болсо, анда система жабык болот. Мисалы, бети жабык стакандагы  $\text{NaCl}$  дун эритмеси. Эгерде эритменин температурасы сырткы чөйрөнүн температурасынан жогору же төмөн болсо эритме менен сыртка чөйрөнүн ортосунда жылуулук алмашуу процесси жүрөт, бирок зат алмашуу болбойт.

Эгерде сыртка чөйрө менен системаны ортосунда энергияны жана заттарды алмаштыруу болбосо, анда система обочолонгон система деп аталат. Мисалы, термоско куюлган  $\text{NaCl}$  дун эритмеси. Бул учур-

да эритме менен сырткы чөйрөнүн ортосунда энергияны жана затты алмашуу болбойт.

Ар бир система белгилүү абалы, температура-сы, басымы жана составы менен мүнөздөлөт. Эгерде системанын абалы убакыттын ичинде өзгөрбөсө, анда мындай система тең салмактуу деп аталат.

Термодинамикалык система макроскопикалык система, анткени термодинамика көп сандагы молекулалардан турган системаны изилдейт. Бир молекуладан турган системалар үчүн термодинамикалык закондордун мааниси жоголот.

Термодинамикалык системалар гетерогендик жана гомогендик болуп бөлүнүшөт. Гомогендик система деп бардык бөлүктөрүндө физикалык жана химиялык касиеттери бирдей болгон системаны айтабыз (суудагы канттын эритмеси). Эгерде системанын бөлүктөрү бири-биринен беттик бөлүнүш менен бөлүнүп турса, анда система гетерогендик болот ( $\text{NaCl}$  дун каныккан эритмеси).

Термодинамикалык системанын абалы термодинамикалык параметрлер деген чоңдуктар менен мүнөздөлөт. Системанын абалын аныктоочу көз карандысыз чоңдук болгон системанын касиети термодинамикалык параметр деп аталат.

Системанын касиеттери экстенсивдик же интенсивдик болушу мүмкүн. Экстенсивдик касиеттери (көлом) заттардын санынан көз каранды, ал эми ин-

тенсивдик касиеттери (молдук көлөм) заттардын санынан көз каранды болбойт

Эгерде системадагы өзгөрүү, жок дегенде, бир термодинамикалык параметрдин өзгөрүшү менен байланышкан болсо, анда бул өзгөрүү термодинамикалык процесс деп аталат. Эгерде параметрдин өзгөрүшү системанын баштапкы жана кийинки абалынан көз каранды, ал эми процесстин жүрүү жолунан көз каранды болбосо, анда параметр абалдык функция деп аталат.

Термодинамикалык процесстердин төмөнкүдөй түрлөрүн айырмалоого болот.

1. Изохордук ( $V=\text{const}$ )

2. Изобардык ( $P=\text{const}$ )

3. Изотермикалык ( $T=\text{const}$ )

4. Адиабаттык ( $Q=0$ )

5. Изобардык-изотермикалык ( $P=\text{const};$   
 $T=\text{const}$ )

6. Изохордук-изотермикалык ( $V=\text{const};$   
 $T=\text{const}$ )

Эгерде процесске катышкан система баштапкы абалдан чыгып, бир канча өзгөрүүлөрдөн кийин ошол абалга кайра келсе, анда мындай процесс айланма процесс же цикл деп аталат.

Эгерде термодинамикалык процесс түз жана тескери багыттарга бирдей абалда өтсө, анда процесс тең салмактуу болот. Эгерде система бир абалдан

экинчи абалга өткөндө сыртка чөйрө өзгөрүлбөсө, анда тең салмактуу процесс кайталанма деп аталат.

Негизги термодинамикалык параметрлер болуп басым жана температура эсептелет. Басым системанын сырткы чөйрө менен болгон байланышын мүнөздөйт. Басым заттын беттик аянтына перпендикуляр болгон күч менен аныкталат. Эгерде система тең салмактуу болсо, анда басым ошол системанын ар бир бөлүгүндө бирдей жана сыртка басымга барабар болот.

Температура болсо молекулалардын жылуулук кыймылынын интенсивдүүлүгүн көрсөтөт. Температураны өлчөө үчүн эталон катарында суунун тоңуу жана кайноо температурасы алынган, ал эми термодинамикада температура термодинамикалык же абсолюттук шкалада өлчөнөт. Абсолюттук шкала боюнча абсолюттук нөл  $-273,15^{\circ}\text{C}$  га барабар.

#### *4.2. Термодинамиканын биринчи закону. Ички энергия, жылуулук жана жумуш*

Термодинамиканын биринчи закону жылуулукту кабыл алуу жана бөлүп чыгаруу менен жүргөн процесстер үчүн колдонулган энергиянын сакталуу закону болот.

Механикалык кыймылдын ар түрдүү формалары үчүн энергиянын сакталуу закону мурда эле белгилүү болгон (М.В.Ломоносов 1746-ж). Кыймыл мате-



риянын жашоо формасы болот жана ал материядан бөлүнбөйт. Энергия кыймылдын өлчөмү, ошондуктан энергиянын сакталуу закону жаратылыштын объективдүү закону.

Ошентип, термодинамиканын биринчи закону энергиянын сакталуу законунун бир формасы болуп эсептелинет. Термодинамиканын биринчи законунун төмөнкүдөй формулировкалары бар.

1. Энергиянын ар түрдүү формалары бири-бирине эквиваленттик жана дайыма бирдей катышта өтөт.

2. Обочолонгон системада энергиянын жалпы запасы дайыма туруктуу.

3. Биринчи тектеги түбөлүк кыймылдаткычты, же болбосо белгилүү энергияны чыгымдабай механикалык жумуш аткаруучу машинаны курууга болбойт.

4. Системага таасир эткен жылуулук анын ички энергиясын өзгөртүүгө жана система аткарган жумушка жумшалат.

Термодинамиканын биринчи законунун математикалык туюнтулушу интегралдык формада:

$$Q = \Delta U + A, \quad (4.1)$$

- ал эми дифференциалдык формада төмөнкүдөй жазылат:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (4.2)$$

$Q$  - жылуулук;  $A$  - жумуш;  $\delta Q$  - жылуулуктун чексиз аз саны;  $\delta A$  - жумуштун чексиз аз саны;  $\Delta U$  - ички энер-

гиянын өзгөрүшү;  $dU$  - ички энергиянын толук дифференциалы.

Химиялык термодинамикада чоң мааниге ички энергия ээ. Системанын ички энергиясы деп, заттарды түзгөн бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенишинин потенциалдык энергиясы жана алардын кыймылынын кинетикалык энергиясы аталат, же болбосо системанын ички энергиясы молекуланын алга умтулуу жана айлануу кыймылдарынын энергияларынан, молекуланы түзгөн атомдордун жана атомдук группалардын термелүү кыймылдарынын энергиясынан, атомдордогу электрондордун айлануу кыймылынын энергиясынан, атомдордун яросунун энергиясынан, молекулалардын ортосундагы аракеттенишүү энергиясынан турат. Ошентип, ички энергия системанын запас энергиясы болот, бирок бул энергияга системанын потенциалдык жана кинетикалык энергиялары кирбейт. Заттардын ички энергиясынын абсолюттук чоңдугун аныктоого мүмкүн эмес, ал эми химиялык термодинамикада химиялык кубулуштарды изилдөө үчүн, система бир абалдан экинчи абалга өткөндө, ички энергиянын өзгөрүшү чоң мааниге ээ болот.

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (4.3)$$

$U_1, U_2$  - системанын баштапкы жана акыркы абалдагы ички энергиясы.

Ар түрдүү процесстерде ички энергиянын өзгөрүшү ал процесстердин жолунан көз каранды бол-

бойт, ал анын баштапкы жана акыркы абалынан көз каранды. Ошондуктан ички энергия системанын абалдык функциясы болот.

Энергияны берүүнүн негизги жолдору болуп жылуулук жана жумуш эсептелет. Система аткарган жумуш сырткы чөйрө менен системанын ортосундагы аракеттенишүүгө негизделген. Жумуштун аткарылышы менен системадагы тең салмактуулукту бузган сырткы күчтөр жеңилет. Жалпысынан жумуш системага таасир эткен күчтөрдүн ага туура келген жолго болгон көбөйтүндүлөрүнүн суммасына барабар (басым көлөмгө, беттик тартылыш беттик аянтка).

Эгерде системага таасир эткен күч жалгыз эле сырткы басым болсо, анда жумушту төмөнкүдөй туюнтууга болот:

$$\delta A = P dV \quad (4.4)$$

$$\text{же } A = \int_1^2 P dV, \quad (4.5)$$

$P$  - басым;  $V$  - көлөм.

Термодинамикада системанын сырткы чөйрөнүн үстүнөн аткарган жумушу оң мааниге ээ, ал эми сырткы күчтүн таасири менен аткарылган жумуш терс болот.

Бир зат менен экинчи зат аракеттенишкенде ошол заттардын температурасынан көз каранды болгон энергия процесстин жылуулугу деп аталат. Система кабыл алган жылуулук оң, ал эми система берген

жылуулук терс болот. Жылуулукту бөлүп чыгаруу менен жүргөн процесстер экзотермикалык, ал эми жылуулукту кабыл алуу менен жүргөн процесстер эндотермикалык деп аталат. Жумуш менен жылуулук ички энергиядан айырмаланып, системанын абалдык функциясы боло алышпайт, анткени алар энергиянын ар түрдүү берүү формалары болот. Ошондуктан жумуш менен жылуулук процесстин жүрүү жолунан көз каранды. Жумуш менен жылуулуктун бирдиги энергиянын бирдигиндей болот. СИ системасында  $[A] = [Q] = [Дж]$ .

#### ***4.3. Идеалдык газ кеңейгенде аткарылган жумуш***

Көптөгөн газдар анчалык жогору болбогон басымда жана салыштырмалуу жогорку температурада идеалдык газдардын законуна баш ийет. Ошондуктан идеалдык газ кеңейгенде аткарылган жумушту карап көрөбүз. Газ кеңейгенде аткарылган жумуш, жогоруда көрсөтүлүп кеткендей, төмөнкү формула менен аныкталат:

$$A = \int_1^2 P dV \quad (4.6)$$

Бул формула менен аныкталган жумуш максималдуу жумуш болот. Мындай жумушту газ тең салмактуу кайталанма процесс учурунда аткарат. Ал эми кайталанбас процесстерде газдын аткарган жумушу

жогорудагы формула менен эсептелгенге караганда аз болот.

Изобардык, изохордук, изотермикалык, адиабаттык жана изобардык-изотермикалык термодинамикалык процесстерде идеалдык газ кеңейгенде аткарылган жумуштун туюнтулушун карап көрөбүз.

**1.Туруктуу басым астында жүргөн процесс изобардык деп аталат ( $P = \text{const}$ ). (4.6) теңдеме боюнча изобардык процесстерде идеалдык газ аткарган жумуш төмөнкүгө барабар:**

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (4.7)$$

Термодинамиканын биринчи закону боюнча жылуулук төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$Q = \Delta U + P dV \quad (4.8)$$

Идеалдык газдар үчүн Клапейрон-Менделеевдин закону колдонулат:

$$PV = nRT, \quad (4.9)$$

$n$  - молдук сан;  $R$  - универсалдык газ туруктуулугу;  $T$  - температура.

Процесс учурундагы идеалдык газдын баштапкы жана акыркы абалы үчүн Клапейрон-Менделеевдин закону төмөндөгүдөй жазылат:

$$PV_1 = nRT_1; \quad PV_2 = nRT_2 \quad (4.10)$$

(4.10) теңдеменин негизинде жумуштун формуласын төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$A = PV_2 - PV_1 = nRT_2 - nRT_1 = nR(T_2 - T_1) \quad (4.11)$$

2. Туруктуу көлөмдө жүргөн процесс изохордук деп аталат ( $V = \text{const}$ ). (4.6) теңдеме боюнча жумуш нөлгө барабар:

$$A = P \int_{V_1}^{V_2} dV = 0 \quad (4.12)$$

Ошондуктан изохордук процессдерде жылуулук ички энергиянын өзгөрүшүнө барабар болот:

$$Q = \Delta U \quad (4.13)$$

3. Туруктуу температурада жүргөн процесс изотермикалык деп аталат ( $T = \text{const}$ ). Изотермикалык процесстерде  $U = \text{const}$ , ошондуктан  $\Delta U = 0$ . Термодинамиканын биринчи законунун негизинде

$$Q = A \quad (4.14)$$

Клапейрон-Менделеевдин теңдемеси боюнча

$$P = \frac{n}{V} R T \quad (4.15)$$

(4.6) теңдемедеги басымдын ордуна (4.15) теңдемеден анын туюнтулушун коебуз:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.16)$$

$P_1 V_1 = P_2 V_2$  катышын эске алып, жумуштун формуласын төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4.17)$$

4. Эгерде система менен сырткы чөйрөнүн ортосунда жылуулук алмашуу болбосо, анда процесс адиа-

**баттык болот.** Адиабаттык процессте  $Q = 0$  болгондуктан

$$A = -\Delta U \quad (4.18)$$

Идеалдык газдын адиабаттык кеңейүү жумушу ички энергиянын азайышы менен аткарылат. Ички энергиянын өзгөрүшү идеалдык газдын туруктуу көлөмдөгү молярдык жылуулук сыйымдуулугунан көз каранды.

$$\Delta U = nC_v (T_2 - T_1), \quad (4.19)$$

$C_v$ - газдын туруктуу көлөмдөгү жылуулук сыйымдуулугу.

(4.18), (4.19) теңдемелерди салыштыруудан төмөнкүнү алабыз :

$$A = nC_v (T_1 - T_2) \quad (4.20)$$

**5.Изобардык-изотермикалык процессте басым жана температура туруктуу болот ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ).** Басым жана температура туруктуу болгон шартта Клапейрон-Менделеевдин теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$P \Delta V = \Delta nRT, \quad (4.21)$$

$\Delta n$  - реакциянын негизинде газдардын молдук санынын өзгөрүшү.

Туруктуу басымда идеалдык газ аткарган жумуш төмөнкүгө барабар:

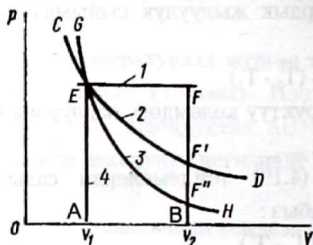
$$A = P \Delta V \quad (4.22)$$

(4.21) жана (4.22) теңдемелерден изобардык-изотермикалык процесс учурунда идеалдык газ

кеңейгенде аткарылган жумуштун формуласы алынат:

$$A = \Delta nRT \quad (4.23)$$

Ар түрдүү термодинамикалык процесстерде идеалдык газ кеңейгенде аткарылган жумушту график түрүндө көрсөтүүгө болот (4.1-сүрөт).



4.1-сүрөт.Изобардык (1), изотермикалык (2), адиабаттык (3) жана изохордук (4) процесстерде идеалдык газдын кеңейүү жумушу

Бул графикте ар бир процесске туура келген ийри сызык менен чектелген аянт ошол процессте газ аткарган максималдуу жумушту көрсөтөт. 1-сызыктын аянты AEFB изобардык процессте аткарылган жумушка; 2-ийри сызыктын аянты AEF<sub>1</sub> В изотермикалык процессте аткарылган жумушка ; 3-ийри сызыктын аянты AEF<sub>2</sub>В адиабаттык процессте аткарылган жумушка барабар; 4-сызыктын аянты жок, ал сызык изохордук процеске туура келет.



Изохордук процесс учурунда аткарылган жумуш нөлгө барабар.

#### 4.4.Энтальпия

Эгерде система аткарган жумуш жалгыз эле газдардын кеңейүү жумушу болсо, анда термодинамиканын биринчи законунун формуласын төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (4.24)$$

Биз изохордук жана изобардык процесстерди карап көрөбүз. Изохордук процессте көлөм туруктуу, ошондуктан  $dV = 0$  жана (4.24) теңдеменин интегралы төмөнкүгө барабар

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (4.25)$$

(4.25) теңдеме боюнча изохордук процесстин жылуулугу ички энергиянын өзгөрүшүнө барабар.

Изобардык процессте ( $P = \text{const}$ ) (4.24) теңдеменин интегралынын мааниси төмөнкүдөй болот:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 - PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1, \quad (4.26)$$

$H_1, H_2$  - процеске катышкан баштапкы жана акыркы абалдардын энтальпиялары.

(4.26) теңдеме боюнча:

$$H = U + PV \quad (4.27)$$

Энтальпия ички энергиядай эле абалдык функция.

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (4.28)$$

Изобардык процесстин жылуулугу ошол процесс учурунда системанын энтальпиясынын өзгөрүшүнө барабар. Энтальпиянын өзгөрүшү көп учурларда оңой өлчөнөт, ошондуктан бул функция термодинамикалык изилдөөлөрдө кеңири колдонулат. Ошентип эки учурда, изохордук жана изобардык процесстерде, жылуулук абалдык функция боло алат. Ички энергия менен энтальпиянын ортосундагы айырмачылык, негизинен, газ абалындагы заттардан турган системалар үчүн байкалат. Анткени, анчалык жогору эмес басымда газдар үчүн  $PV$  мааниси  $RT$  маанисине жакын, мындайча айтканда молекуланын алга умтулуу кыймылынын энергиясынын маанисиндей. Конденсацияланган абалдагы (суюк, катуу) заттар үчүн алардын айырмасы анчалык чоң болбойт. Конденсацияланган заттардан турган системалар үчүн  $\Delta H \approx \Delta U$ .

### *Мисалдар*

**1-мисал.** Эгерде суунун буусу идеалдык газдардын законуна баш ийгендиги белгилүү болсо, буунун көлөмүнө салыштырмалуу суюктуктун көлөмүн эсепке албай,  $20^{\circ}\text{C}$  да  $100\text{ г}$  суу бууланганда ички энергиянын мааниси кандай өзгөрө тургандыгын тапкыла. Суунун салыштырмалуу буулануу жылуулугу  $2451\text{ Дж/г}$  га барабар.

**Чыгарылышы.** 1. Суунун буулануу процесси изобардык-изотермикалык болгондуктан, идеалдык

газдын абалдык теңдемесин колдонуп, жумуштун маанисин төмөнкүдөй аныктоого болот:  $P\Delta V = \Delta nRT$ , ал эми  $P\Delta V = A$  жана  $\Delta n = n$  болгондуктан  $A = nRT$ ,  $P$  - басым;  $A$  - жумуш;  $\Delta V$  - көлөмдүн өзгөрүшү;  $n$  - молдук сан;  $T$  - абсолюттук температура;  $R$  - универсалдык газ туруктуулугу.

Суунун молдук санын төмөнкү формула менен аныктоого болот:

$$n = \frac{m}{M_{H_2O}}, \quad m - \text{суунун массасы; } M_{H_2O} - \text{суунун}$$

молекулалык массасы.

$$n = \frac{100}{18}; \quad R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}; \quad T = 273 + 20^\circ = 293 \text{ К};$$

$$A = \frac{100}{18} \cdot 8,31 \cdot 293 = 13527 \text{ Дж.}$$

2. Ички энергиянын өзгөрүшүн термодинамиканын биринчи законунун негизинде табабыз:

$$\Delta U = Q - A = 100 \cdot 2451 - 3527 = 231573 \text{ Дж} = 231,573 \text{ кДж.}$$

**2-мисал.**  $27^\circ\text{C}$  да жана нормалдуу атмосфералык басымда алынган 10 л идеалдык газды изотермикалык кысканда, анын көлөмү 10 эсе азайса канча сандагы жылуулук бөлүнүп чыгаарын тапкыла.

**Чыгарылышы.** Изотермикалык процесс ( $T = \text{const}$ ) үчүн:

$$Q = 2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1},$$

$Q$  - жылуулук;  $n$  - молдук сан;  $R$  - универсалдык газ туруктуулугу;  $T$  - абсолюттук температура;  $V_1, V_2$  - газдын баштапкы жана акыркы көлөмдөрү.

1. Газдын молдук санын Клапейрон-Менделеевдин теңдемесинин негизинде аныктайбыз;

$$P V = nRT; \quad n = \frac{P V}{R T}$$

$$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2; \quad V = 10 \text{ л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3.$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}; \quad T = 273 + 27^\circ = 300 \text{ К}$$

$$n = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 300} = 0,406 \text{ моль}$$

2. Жылуулуктун саны төмөнкүгө барабар болот:  $V_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3; \quad V_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$

$$Q = 2,3 \cdot 0,406 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-2}} = -2332 \text{ Дж} = -2,332 \text{ кДж.}$$

**3-мисал.**  $0^\circ\text{C}$  да жана  $1,013 \cdot 10 \text{ н/м}^2$  басым астында  $100 \text{ г}$  көмүртектин кош кычкылы алынган.  $2,026 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка чейин адиабаттык кысылганда  $Q, A, \Delta U$  жана  $\Delta H$  ты аныктагыла.  $\text{CO}_2$  идеалдык газдын законуна баш ийет жана анын туруктуу басымдагы жылуулук сыйымдуулугу  $37,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.}$  ка барабар.

**Чыгарылышы:** Адиабаттык кысылуу үчүн:

$$Q = 0; \quad A = -\Delta U = nC_V (T_1 - T_2),$$

$A$  - жумуш;  $\Delta U$  - ички энергиянын өзгөрүшү;  $n$  - молдук сан;  $C_V$  - заттын туруктуу көлөмдөгү жылуулук

сыйымдуулугу;  $T_1$ ,  $T_2$  баштапкы жана акыркы температура.

1. Туруктуу көлөмдөгү жылуулук сыйымдуулугун төмөнкүдөй табабыз:

$$C_p - C_v = R; C_v = C_p - R = 37,1 - 8,31 = 28,8 \text{ Дж/моль-град}$$

2.  $\text{CO}_2$  нин молдук саны төмөнкүгө барабар:  $n = \frac{m}{M_{\text{CO}_2}}$ ,

$m$  - газдын массасы,  $M_{\text{CO}_2}$  -  $\text{CO}_2$  нин молекулалык массасы.

$$n = \frac{100}{44} = 2,27 \text{ моль}$$

3. Адиабаттык процесстин акыркы температурасы  $T_2$  ни табуу үчүн төмөнкүдөй катышты колдонобуз:

$$T_1^\gamma m_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma m_2^{1-\gamma};$$

$$T_2^\gamma = T_1^\gamma \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^{1-\gamma};$$

$$\gamma \lg T_2 = \gamma \lg T_1 + (1 - \gamma) \lg \frac{P_1}{P_2}$$

$$\lg T_2 = \frac{\gamma \lg T_1 + (1 - \gamma) \lg \frac{P_1}{P_2}}{\gamma}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29$$

$$\lg T_2 = \frac{1,29 \lg 273 + (1 - 1,29) \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{2,026 \cdot 10^5}}{1,29} =$$

$$= \frac{1,29 \cdot 2,436 - 0,29(-0,3)}{1,29} = \frac{3,29}{1,29} = 2,55; \quad T_2 = 355K$$

4. CO<sub>2</sub> адиабаттык кысылганда аткарылган жумуштун жана ички энергиянын өзгөрүшүнүн мааниси төмөнкүгө барабар:

$$A = -\Delta U = 2,27 \cdot 28,8 \cdot (273 - 355) = -5362 \text{ Дж} = -5,362 \text{ кДж}$$

5. Адиабаттык кысылган CO<sub>2</sub> нин акыркы көлөмү V<sub>2</sub> ни төмөнкү теңдеменин негизинде табабыз:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\lg P_1 + \gamma \lg V_1 = \lg P_2 + \gamma \lg V_2$$

$$\lg V_2 = \frac{\lg P_1 + \gamma \lg V_1 - \lg P_2}{\gamma}$$

$$V_1 = 2,27 \cdot 22,4 = 50,8 \text{ л} = 0,0508 \text{ м}^3$$

$$\begin{aligned} \lg V_2 &= \frac{\lg 1,013 \cdot 10^5 + 1,29 \lg 0,0508 - \lg 2,026 \cdot 10^5}{1,29} = \\ &= \frac{5,0045 + 1,29 \cdot (-1,2941) - 5,3060}{1,29} = -1,5278 \end{aligned}$$

$$V_2 = 0,0297 \text{ м}^3$$

6. ΔH ты аныктоо үчүн төмөнкү теңдемени колдонобуз:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 5362 + (2,026 \cdot 10^5 \cdot 0,0508 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0297) = \\ &= 5362 + (0,1 \cdot 10^5 - 0,03 \cdot 10^5) = 5362 + 7000 = \\ &= 12362 \text{ Дж} = 12,362 \text{ кДж} \end{aligned}$$

### Өз алдынча чыгарууга маселелер

1. Эгерде  $C_2H_5OH$  тын салыштырмалуу буулануу жылуулугу  $920 \cdot 10^3$  Дж/кг, ал эми кайноо температурасындагы этил спиртинин буусунун салыштырмалуу көлөмү  $607 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг болсо,  $20 \cdot 10^3$  кг этил спирти кайнаганда ички энергиянын өзгөрүшүн эсептегиле? Суюктуктун көлөмү эске алынбайт.

Жообу:  $17,17 \cdot 10^3$  Дж.

2. Суунун буулануу жылуулугу  $2112,7 \cdot 10^3$  Дж/кг га барабар экендиги белгилүү болсо, нормалдуу кайноо температурасында 1кг суу буулангандагы ички энергиянын өзгөрүшүн аныктагыла. Бууну идеалдык газ катарында карап, суунун көлөмүн эске албагыла.

Жообу:  $1987 \cdot 10^3$  Дж.

3. Нормалдуу шартта, туруктуу көлөмдө  $5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> криптон 873 К ге чейин ысытылган. Ысытууга кеткен жылуулукту жана газдын акыркы басымын аныктагыла.

Жообу: 576 Дж;  $3,25 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>.

4. 298 К де  $1 \cdot 10^{-2}$  кг кычкылтек  $8 \cdot 10^3$  төн  $5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup> га чейин адиабаттык кысылат. Эгерде  $C_v = \frac{5}{2} R$  болсо, кысылуу процессинин жумушун, ички энергиянын, энтальпиянын өзгөрүшүн жана процесстин акыркы температурасын аныктагыла.

Жообу: 180 Дж; - 180 Дж; 573,3

5. 298 К температурада идеалдык абалда бир атомдуу газ изотермикалык жана кайталанма

$1,5 \cdot 10^3 \text{ м}^3$  дан  $10 \cdot 10^3 \text{ м}^3$  га чейин кеңейет, бул учурда  $966 \cdot 10^3 \text{ Дж}$  жылуулук жумшалат. Процесске катышкан газдын молунун санын аныктагыла.

Жообу: 206 моль

6. 6 г кычкылтек  $100^\circ\text{C}$  да  $0,004 \text{ м}^3$  көлөмдү ээлейт.  $0,0045 \text{ м}^3$  көлөмгө чейин кычкылтек изотермикалык кеңейгенде аткарылган жумушту эсептегиле.

Жообу: 68,8 Дж

7. Туруктуу басымда температураны  $200^\circ\text{C}$  га жогорулатканда 1 кг  $\text{CO}_2$  канча жумуш аткарат?

Жообу: 37,8 кДж.

8. 1 моль эки атомдуу идеалдык газ адиабаттык кысылганда анын температурасы  $15^\circ\text{C}$  дан  $25^\circ\text{C}$  га чейин жогорулайт. Ушул учурда аткарылган жумушту эсептегиле.

Жообу: - 831 Дж.

9. Туруктуу басымда  $9,59 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$   $5 \text{ м}^3$  азот ысытылганда анын көлөмү  $8 \text{ м}^3$  га чейин көбөйгөн. Ушул шартта аткарылган жумушту эсептегиле.

Жообу: 287,7 кДж.

10. 300 К де 8 г кычкылтек  $10,13 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  дан  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка чейин адиабаттык кеңейет. Кычкылтек аткарган жумушту жана акыркы температураны аныктагыла.

Жообу: 752 Дж;  $-118^\circ\text{C}$



### *Текшерүү суроолору*

1. „Термодинамикалык система“, „ачык система“, „жабык система“, „обочолонгон система“ түшүнүктөрүнө аныктама бергиле.
2. Термодинамиканын биринчи законунун формулировкаларын келтиргиле.
3. Термодинамиканын биринчи законунун математикалык туюнтулушу кандай жазылат?
4. Ички энергия деген эмне?
5. Ички энергия эмне үчүн абалдык функция деп аталат?
6. Жылуулук жана жумуш абалдык функция боло алабы?
7. Энтальпия деген эмне? Ал ички энергиядан эмнеси менен айырмаланат?
8. Идеалдык газ кеңейгенде аткарылган механикалык жумушту дифференциалдык жана интегралдык формада кандай туюнтууга болот?
9. Изобардык, изохордук, изотермикалык, адиабаттык процесстерди кандай түшүнөсүңөр?
10. Изобардык, изохордук, изотермикалык, адиабаттык процесстерде идеалдык газ аткарган жумуштун формуласын келтиргиле.
11. Ички энергия, жылуулук жана жумуштун бирдиги эмне менен өлчөнөт?

## 5-ГЛАВА. ТЕРМОХИМИЯ

### 5.1. Химиялык реакциянын жылуулук эффекти-лери

Термохимия - химиялык реакциялардын жылуулук эффектлерин изилдейт. Химиялык реакция жүргөндө системанын ички энергиясы өзгөрөт, анткени пайда болгон продуктылардын ички энергиясы баштапкы заттардын ички энергиясынан айырмаланат. Ошондуктан химиялык реакция жүргөн учурда ички энергиянын өзгөрүшү, термодинамиканын биринчи законунун негизинде, жылуулукту кабыл алуу же бөлүп чыгаруу менен жүрөт.

Реакциянын жылуулугу жалпысынан абалдык функция боло албайт, анткени ал процесстин жолунан көз каранды. Бирок эки учурда реакциянын жылуулугу процесстин жолунан көз каранды болбойт. Биринчиден, эгерде реакция туруктуу көлөмдө жүрсө жана ошол шартта электрдик жана башка жумуштар аткарылбаса, анда механикалык кеңейүү жумушу  $A = 0$ . Ошондуктан термодинамиканын биринчи законунун негизинде төмөнкүнү алабыз:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5.1)$$

Экинчиден, эгерде реакция туруктуу басымда жүрсө, анда

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5.2)$$

(5.1), (5.2) теңдемелер боюнча туруктуу көлөмдө реакциянын жылуулугу ички энергиянын өзгөрүшүнө, ал эми туруктуу басымда энтальпиянын өзгөрүшүнө барабар. Ошондуктан ушул эки учурда реакциянын жылуулугу абалдык функция болот жана ал системанын баштапкы жана акыркы абалдарынан көз каранды. **Реакциянын жылуулук саны ошол реакциянын жылуулук эффектиси деп аталат.** Реакциянын жылуулук эффектиси реакцияга катышкан баштапкы заттардын жана алынган продуктылардын температурасы бирдей болгон учурда аныкталат.

Термохимияда кошулмалардын жөнөкөй заттардан пайда болуу, заттардын эриткичте эрүү, кислота-негиздердин нейтралдашуу, заттардын күйүү жылуулуктары чоң ролду ойнойт.

**Химиялык кошулмалардын пайда болуу жылуулугу деп, жөнөкөй заттардан 1 моль кошулма пайда болгондо кабыл алынган же бөлүнүп чыккан жылуулук саны аталат.** Пайда болуу жылуулугу оң жана терс болушу мүмкүн. Жөнөкөй заттардын пайда болуу жылуулугу нөлгө барабар.

**Эрүү жылуулугу деп, 1 моль зат чоң сандагы эриткичте эригенде кабыл алынган же бөлүнүп чыккан жылуулук саны аталат.** Эриткич менен эритилген заттын жаратылышына жараша эрүү процесси жылуулукту кошуп алуу менен же бөлүп чыгаруу менен жүрөт. Эрүү жылуулугунун саны эриткич менен эри-

тилген заттын салыштырмалуу санынан көз каранды. Катуу заттардын эрүү жылуулугу ( $\Delta H$ ) кристаллдык торчонун энергиясы ( $\Delta H_1$ ) менен сольватташуу процессинин жылуулугунун ( $\Delta H_2$ ) суммасынан турат:

$$\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_1 \quad (5.3)$$

Эрүү жылуулугунун белгиси  $\Delta H_1$  менен  $\Delta H_2$  нин маанилеринен көз каранды.

### 2.1-таблица

Стандарттык шартта (298К, P = 1 атм.) химиялык кошулмалардын пайда болуу, эрүү жана күйүү жылуулуктары (кДж/моль)

Зат	Жылуулук		
	$\Delta H^{п.б.}$	$\Delta H^{күй.}$	$\Delta H^{эр.}$
$H_2O_{(c)}$	-285,8	-	-
$CO_{2(r)}$	-393,5	-	-
$NaCl_{(к)}$	-410,9	-	5,0
$CH_{4(r)}$	-74,8	-890,5	-
$C_2H_5OH_{(c)}$	-227,6	-1368,7	-
$H_2 (r)$	-	-286	-
$C_{(граф.) (к)}$	-	-393,6	-

**Нейтралдаштыруу жылуулугу деп, грамм-эквивалент кислота менен грамм-эквивалент жегич аракеттенгенде бөлүнүп чыккан жылуулук саны аталат. Күчтүү кислотаны күчтүү негиз менен нейтралдаштырганда (1г-экв кислота же негиз үчүн) дайыма бирдей сандагы 57,3 кДж жылуулук саны бөлүнүп чыгат (нейтралдаштыруу жылуулугунун туруктуулук**

закону). Бул закон нейтралдаштырууга начар кислота менен начар негиз катышканда сакталбайт.

Күйүү жылуулугу деп, бир моль зат жогорку кычкылдануу даражасындагы оксиддерди пайда кылуу менен толук күйгөндө бөлүнүп чыккан жылуулук саны аталат. Заттын толук күйүүсү деп, кошулманын составына кирген көмүртектин, суутектин, азоттун, күкүрттүн, хлордун жана бромдун көмүртектин кош кычкылына, сууга, молекулалык азотко, күкүрттүн кош кычкылына жана галогендүү суутекке өтүү процесси аталат.

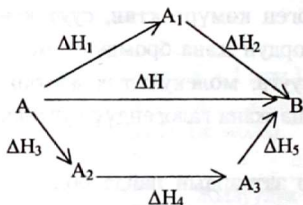
Кээ бир заттардын пайда болуу ( $\Delta H^{п.б.}$ ), эрүү ( $\Delta H^{рп.}$ ) жана күйүү ( $\Delta H^{күй.}$ ) жылуулуктары 2.1-таблицада келтирилген (кДж/моль).

### **5.2. Гессин закону**

Химиялык реакциянын жылуулугунун ошол процесстин жолунан көз каранды эместигин 1836-жылы Гесс ачкан, ошондуктан бул закон Гессин закону деп аталат. Гессин закону термохимиянын теориялык негизин түзөт.

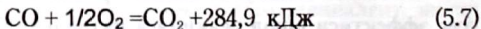
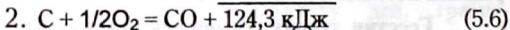
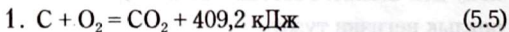
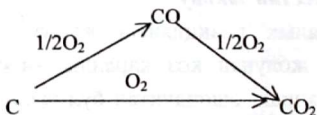
**Гессин закону:** химиялык реакциянын жылуулук эффектиси ошол реакцияга катышкан баштапкы заттардын жана алынган продуктылардын жаратылышынан гана көз каранды, ал эми химиялык реакциянын жолунан көз каранды эмес.

Реакциянын жылуулук эффектисин  $\Delta H$  менен белгилесек, анда Гесстин законун төмөндөгүдөй түшүнүүгө болот: эгерде А затынан В затын бир канча жолдор менен алууга мүмкүн болсо, анда бардык жолдордун жылуулук эффектилери бири-бирине барабар болушат:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \quad (5.4)$$

Мисалы:  $\text{CO}_2$  ни көмүртектен эки жол менен алууга болот.

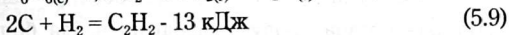
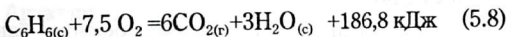


$$409,2 \text{ кДж}$$

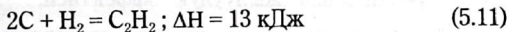
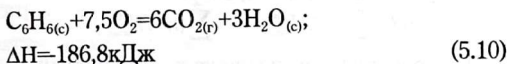
Ушул мисал боюнча биринчи процесстин жылуулук эффектиси, эки стадиядан турган, экинчи процесстин суммардык жылуулук эффектисине барабар.

Химиялык реакциялардын жылуулук эффектилерин эки жол менен көрсөтүүгө болот.

1-жол. Химиялык реакциянын стехиометриялык теңдемесин жазганда ага кошуп жылуулук саны көрсөтүлөт. Эгерде реакция жылуулукту бөлүп чыгаруу менен жүрсө, анда "+" белгиси, ал эми реакция жылуулукту кабыл алуу менен жүрсө, анда "-" белгиси коюлуп жазылат. Ушундай түрдө жазылган теңдеме термохимиялык теңдеме деп аталат. Мисалы:



2-жол. Бул учурда реакциянын жылуулук саны реакциянын теңдемесинин жанына өзүнчө жазылат. Эгерде реакция жылуулукту бөлүп чыгаруу менен жүрсө, анда анын жылуулугу терс мааниге, ал эми реакция жылуулукту кабыл алуу менен жүрсө, анда анын жылуулугу оң мааниге ээ. Ушундай түрдө жазылган химиялык теңдеме - термодинамикалык деп аталат. Мисалы,



Гессин законунун негизинде химиялык реакциялардын жылуулук эффекттерин эсептөөдө пайда болуу жана күйүү жылуулуктары өзгөчө мааниге ээ.

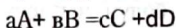
Гесстин законунан төмөнкүдөй тыянактар келип чыгат.

**1. Реакциянын жылуулук эффектиси акыркы жана баштапкы заттардын пайда болуу жылуулуктарынын алгебралык суммасына барабар.**

$$\Delta H = \sum (n\Delta H_{акыр}^{н.б.}) - \sum (n\Delta H_{башт.}^{н.б.}), \quad (5.12)$$

$\Delta H$  - реакциянын жылуулук эффектиси;  $\Delta H_{акыр}^{н.б.}$ ,  $\Delta H_{башт.}^{н.б.}$  - акыркы жана баштапкы заттардын жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулуктары;  $n$  - заттардын молдук саны.

Ошентип (5.12) теңдеме боюнча баштапкы заттардын жана продуктылардын пайда болуу жылуулуктары белгилүү болсо каалаган реакциянын жылуулук эффектисин аныктоого болот. Мисалы,



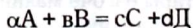
$$\Delta H = (c \cdot \Delta H_{акыр}^{н.б.} + d \cdot \Delta H_{акыр}^{н.б.}) - (a \cdot \Delta H_{башт.}^{н.б.} + b \cdot \Delta H_{башт.}^{н.б.})$$

**2. Реакциянын жылуулук эффектиси баштапкы жана акыркы заттардын күйүү жылуулуктарынын алгебралык суммасына барабар.**

$$\Delta H = \sum (n\Delta H_{башт.}^{күй.}) - \sum (n\Delta H_{акыр.}^{күй.}) \quad (5.13)$$

$\Delta H$  - реакциянын жылуулук эффектиси;  $\Delta H_{башт.}^{күй.}$ ,  $\Delta H_{акыр.}^{күй.}$  - баштапкы жана акыркы заттардын күйүү жылуулуктары;  $n$  - заттардын молдук саны.

Мисалы,



$$\Delta H = (a\Delta H_{башт.}^{күй.} + b\Delta H_{башт.}^{күй.}) - (c\Delta H_{акыр.}^{күй.} + d\Delta H_{акыр.}^{күй.})$$



$$-(c\Delta H_{акыр}^{күй.} + d\Delta H_{акыр}^{күй.})$$

(5.13) теңдеме, баштапкы заттардын жана продуктылардын күйүү жылуулуктары белгилүү болсо, реакциянын жылуулук эффектисин аныктоого мүмкүндүк берет.

### **5.3. Стандарттык жылуулук эффектиси**

Термохимиялык эсептөөлөр үчүн бардык жылуулук эффектилер бир түрдүү шартка келтирилиши керек. Анткени, жылуулук эффектилери температуранан жана басымдан көз каранды. Ошондуктан, бир түрдүү шартка келтирилбеген жылуулук эффектилеринин маанилерин салыштырууга болбойт. Жылуулук эффектилерин өлчөө үчүн томонкүдөй шарт колдонулат:  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ . Ушул шарттагы жылуулук эффектилеринин мааниси стандарттык деп аталат жана  $\Delta H_{298}^0$  менен белгиленет. Стандарттык температура катары 298 К дин алынганынын себеби көпчүлүк процесстердин негизги термодинамикалык чоңдуктары жогоруда көрсөтүлгөн температурада аныкталган жана ошондой эле ушул температурада калориметрдик өлчөөлөр жүргүзүлөт.

Татаал заттардын стандарттык пайда болуу жылуулугу ошол татаал затты пайда кылган жөнөкөй заттардын жана элементтердин, стандарттык шартта, туруктуу абалына туура келет (графит, ромбикалык күкүрт, кристаллдык иод).

Көпчүлүк заттардын стандарттык пайда болуу жылуулугу жана стандарттык күйүү жылуулугу белгилүү, алар көптөгөн маалыматтагычтарда (справочниктерде) келтирилген.

#### ***5.4. Заттардын жылуулук сыйымдуулугу***

Термодинамикалык эсептөөлөрдө катуу, суюк жана газ түрүндөгү заттардын жылуулук сыйымдуулугу колдонулат. Ошондуктан заттардын жылуулук сыйымдуулугунун закон ченемдүүлүктөрүн карап көрөбүз.

Жылуулук сыйымдуулугу деп, белгилүү масса бирдигин  $1^{\circ}$  ка ысытуу үчүн жумшалган жылуулуктун саны аталат. Жылуулук сыйымдуулугу салыштырмалуу жана молдук болуп бөлүнөт. Салыштырмалуу жылуулук сыйымдуулугу деп 1 г затты  $1^{\circ}$  ка ысытуу үчүн жумшалган жылуулуктун саны аталат, ал эми молдук жылуулук сыйымдуулугу деп 1 моль затты  $1^{\circ}$  ка ысытуу үчүн жумшалган жылуулуктун саны аталат.

Заттардын ысышынын же муздашынын шартына жараша жылуулук сыйымдуулугу туруктуу көлөмдөгү же туруктуу басымдагы болуп бөлүнөт жана төмөнкүдөй белгиленет:  $C_v$ ,  $C_p$ .

Заттардын жылуулук сыйымдуулугу анык жана орточо болуп айырмаланышат. Заттардын анык жылуулук сыйымдуулугу деп чексиз аз жылуулуктун са-

нынын температуранын чексиз аз өзгөрүшүнө болгон катышын айтабыз:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (5.14)$$

$C$  - анык молярдык жылуулук сыйымдуулугу, Дж/моль-град.

Орточо жылуулук сыйымдуулугу деп, белгилүү жылуулук санынын температуранын айырмасына болгон катышы аталат:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (5.15)$$

$\bar{C}$  - орточо молярдык жылуулук сыйымдуулугу, Дж/моль-град.  $T_1, T_2$  - баштапкы жана акыркы температура.

Эгерде системага берилген жылуулуктун саны туруктуу көлөмдө ички энергиянын өзгөрүшүнө барабар болсо  $Q_v = \Delta U$ , ал эми туруктуу басымда системага берилген жылуулуктун саны энтальпиянын өзгөрүшүнө барабар болот  $Q_p = \Delta H$ , анда анык молярдык жылуулук сыйымдуулугу туруктуу көлөмдө жана басымда төмөнкүдөй аныкталат:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (5.15)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.16)$$

Идеалдык газдар үчүн туруктуу басымдагы жана туруктуу көлөмдөгү молярдык жылуулук

сыйымдуулуктардын айырмасы газ туруктуулугуна барабар

$$C_p - C_v = R$$

5.2-таблицада кээ бир газдардын  $15^\circ\text{C}$   $C_p$  жана  $C_v$  жылуулук сыйымдуулуктары келтирилген.

5.2-таблица

Газдардын жылуулук сыйымдуулуктары

Газдар	$C_p,$ Дж/моль·К	$C_v,$ Дж/моль·К	$C_p C_v,$ Дж/моль·К
He	20,88	12,55	8,33
Ar	20,92	12,59	8,33
H <sub>2</sub>	28,53	20,21	8,33
CO	29,00	20,63	8,37
N <sub>2</sub>	29,00	20,67	8,33
O <sub>2</sub>	29,08	20,75	8,33
Cl <sub>2</sub>	34,06	25,10	8,96
CO <sub>2</sub>	36,61	28,07	8,41
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	106,27	96,65	9,63

Заттардын жылуулук сыйымдуулугу температурадан көз каранды, ал көз карандылыкты төмөнкү эмпирикалык теңдемелердин негизинде аныктоого болот:

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (5.17)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (5.18)$$

a, b, c, d - коэффициенттер.

### 5.5. Жылуулук эффектисинин температурадан көз карандылыгы

Гесстин законунун негизинде табылган жылуулук изотермикалык процесстердин жылуулук эффектилери болот. Жалпысынан алганда, химиялык процесстердин жылуулук эффектилери температурадан көз каранды. Ошол көз карандылыкты аныктоо үчүн төмөнкү теңдемелерден туруктуу көлөмдө же басымда температурадан дифференциал алабыз:

$$Q_V = U_2 - U_1 \quad (5.19)$$

$$Q_P = H_2 - H_1 \quad (5.20)$$

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{V_2} - C_{V_1} = \Delta C_V \quad (5.21)$$

$$\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_P \quad (5.22)$$

же болбосо

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V = \frac{\delta \Delta U}{\delta T} = \Delta C_V, \quad (5.23)$$

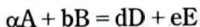
$$\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T}\right)_P = \frac{\delta \Delta H}{\delta T} = \Delta C_P, \quad (5.24)$$

$\Delta C_V$ ,  $\Delta C_P$ -туруктуу көлөмдөгү жана басымдагы молярдык жылуулук сыйымдуулугунун өзгөрүшү.

(5.23), (5.24) теңдемелер Кирхгофтун теңдемелери же Кирхгофтун закону деп аталат. Кирхгофтун теңдемелеринен төмөнкүдөй тыянак чыгарууга болот: процесстин жылуулук эффектисинин темпера-

туралык коэффициенти ошол процесс учурунда өзгөрүлгөн жылуулук сыйымдуулугуна барабар.

Химиялык реакция учурунда жылуулук сыйымдуулугунун өзгөрүшү төмөнкүдөй аныкталат:



$$\Delta C_p = (d \cdot C_{p,D} + e C_{p,E}) - (\alpha \cdot C_{p,A} + b \cdot C_{p,B})$$

же болбосо

$$\Delta C_p = \sum (n \cdot C_p)_{\text{акыр.}} - \sum (n \cdot C_p)_{\text{башт.}}, \quad (5.25)$$

$C_{p,A}$ ;  $C_{p,B}$ ;  $C_{p,D}$ ;  $C_{p,E}$  - реакцияга катышкан заттардын туруктуу басымдагы жылуулук сыйымдуулуктары;  $(C_p)_{\text{башт.}}$ ,  $(C_p)_{\text{акыр.}}$  - реакциянын баштапкы жана акыркы заттарынын жылуулук сыйымдуулуктары;  $n$  - заттардын молдук саны.

Кирхгофтун теңдемеси толук дифференциал түрүндө төмөнкүдөй жазылат:

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_v \quad (5.26)$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (5.27)$$

Эгерде процесс учурунда жылуулук сыйымдуулугунун өзгөрүшү оң болсо, анда процесстин жылуулук эффектиси температура жогорулаганда жогорулайт:

$$\Delta C_p > 0; \quad \frac{d\Delta H}{dT} > 0, \quad (5.28)$$

$$\Delta C_v > 0; \quad \frac{d\Delta U}{dT} > 0 \quad (5.29)$$

Эгерде процесс учурунда жылуулук сыйымдуулугунун өзгөрүшү терс болсо, анда процесстин жылуулук эффектиси температура жогорулаганда төмөндөйт.

$$\Delta C_p < 0; \quad \frac{d\Delta H}{dT} < 0, \quad (5.30)$$

$$\Delta C_v < 0; \quad \frac{d\Delta U}{dT} < 0 \quad (5.31)$$

Эгерде жылуулук сыйымдуулук процесс учурунда өзгөрбөсө, мындайча айтканда баштапкы заттардын жылуулук сыйымдуулуктары реакциянын продуктыларынын жылуулук сыйымдуулуктарына барабар болсо, анда процесстин жылуулук эффектиси температурадан көз каранды болбойт:

$$\Delta C_p = 0; \quad \frac{d\Delta H}{dT} = 0 \quad (5.32)$$

$$\Delta C_v = 0; \quad \frac{d\Delta U}{dT} = 0 \quad (5.33)$$

Эгерде  $T_1$  чи температурадагы процесстин жылуулук эффектиси белгилүү болсо, анда  $T_2$  чи температурадагы ошол процесстин жылуулук эффектисин аныктоо үчүн Кирхгофтун теңдемесинен интеграл алуу керек.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (5.34)$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (5.35)$$

### **Мисалдар**

**1-мисал.** Эгерде заттардын пайда болуу жылуулуктары төмөндөгүдөй болсо:

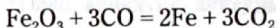
$$\Delta H_{н.б.}^{Fe_2O_3(\kappa)} = -821,32 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{н.б.}^{CO(z)} = -112,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{н.б.}^{Fe(\kappa)} = -0,00 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{н.б.}^{CO_2(z)} = -393,51 \text{ кДж/моль,}$$

төмөнкү реакциянын жылуулук эффектисин аныктагыла:



**Чыгарылышы.** Гесстин законунун биринчи тыянагынын негизинде берилген реакциянын жылуулук эффектиси төмөнкүгө барабар болот:

$$\begin{aligned} \Delta H &= [2\Delta H_{н.б.}^{Fe(\kappa)} + 3\Delta H_{н.б.}^{CO_2} ] - [\Delta H_{н.б.}^{Fe_2O_3} + 3\Delta H_{н.б.}^{CO(z)} ] = \\ &= -3 \cdot 393,51 - [-821,32 + 3(-110,5)] = -1180,53 + \\ &+ 1152,82 = -27,71 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

**2-мисал.** Эгерде заттардын күйүү жылуулугу

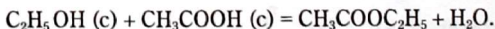
$$\Delta H_{күй}^{C_2H_5OH(c)} = -1366,9 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{күй}^{CH_3COOH(c)} = -873,8 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{күй}^{CH_3COOC_2H_5(c)} = -2254 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{күй}^{H_2O(c)} = 0,00 \text{ кДж/моль}$$

болсо төмөнкү реакциянын жылуулук эффектисин аныктагыла:





**Чыгарылышы.** Гесстин законунун экинчи тыянагынын негизинде берилген реакциянын жылуулук эффектисин төмөндөгүдөй табабыз:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (\Delta H_{\text{күй}}^{C_2H_5OH(c)} + \Delta H_{\text{күй}}^{CH_3COOH(c)}) - \\ &(\Delta H_{\text{күй}}^{CH_3COOC_2H_5(c)} + \Delta H_{\text{күй}}^{H_2O(c)}) = \\ &= (-1366,9 - 873,8) + 2254,2 = -2240,7 + 2254,2 = \\ &= 13,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

**3-мисал.** Эгерде этил спиртинин күйүү жылуулугу -1368,7 кДж/моль болсо, анын жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулугун эсептегиле.

**Чыгарылышы.** 1. Этил спиртинин элементтерден пайда болуу реакциясынын теңдемесин жазыбыз



2. Гесстин законунун негизинде реакциянын жылуулук эффектиси төмөнкүгө барабар болот:

$$\Delta H_{\text{н.б.}}^{C_2H_5OH(c)} = (2\Delta H_{\text{күй}}^C + 3\Delta H_{\text{күй}}^{H_2}) - \Delta H_{\text{күй}}^{C_2H_5OH(c)}$$

Жөнөкөй заттардын күйүү жылуулугу алардын оксиддеринин пайда болуу жылуулуктарына барабар.

$$\Delta H_{\text{күй.}}^C = \Delta H_{\text{н.б.}}^{CO_2} = -393,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_{\text{күй.}}^{H_2} = \Delta H_{\text{н.б.}}^{H_2O(c)} = -286 \text{ кДж/моль,}$$

ал эми  $\Delta H_{\text{күй.}}^{C_2H_5OH(c)} = -1368,7 \text{ кДж/моль}$  болсо, анда

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{н.б.}}^{C_2H_5OH(c)} &= 2(-393,5) - 3 \cdot 286 + 1368,7 = \\ &= -276,3 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

### Өз алдынча чыгарууга маселелер

1. Суунун жана көмүр кычкыл газынын жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулуктары төмөнкүдөй: -285,8 жана 393,5 кДж/моль, ал эми ошол шарттагы метандын күйүү жылуулугу - 890,3 кДж/моль го барабар. Метандын жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулук эффектисин аныктыгыла.

Жообу: 74, 8 кДж/моль.

2. Суюк бензолдун күйүү жылуулугу - 3267,7 кДж/моль, ал эми ушул шартта газ түрүндөгү ацетилендин күйүү жылуулугу - 1299,6 кДж/моль го барабар. Бензолду ацетиленден алуу реакциясынын жылуулук эффектисин эсептегиле.

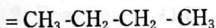
Жообу: - 631,1 кДж/моль.

3. 298 К де жана стандарттык басымда  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  түн жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулугу - 821,32 кДж/моль, ал эми  $\text{Al}_2\text{O}_3$  түн пайда болуу жылуулугу - 1675,5 кДж/моль го барабар. 1 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  тү металл түрүндөгү алюминий менен калыбына келтирүүдөгү жылуулук эффектисин аныктагыла.

Жообу: -853, 7 кДж/моль.

4. Эгерде бутендин жана бутандын стандарттык күйүү жылуулуктары -2719,0 кДж/моль го жана 2879,2 кДж/моль го барабар, ал эми суунун пайда болуу жылуулугу - 285,84 кДж/моль го барабар болсо, бутендин гидрленүү реакциясынын

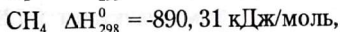
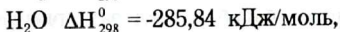
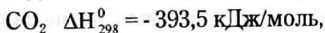




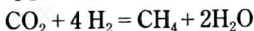
жылуулук эффектисин эсептегиле.

Жообу: - 126,2 кДж/моль.

5. Эгерде баштапкы жана акыркы заттардын пайда болуу жылуулуктары төмөнкүгө барабар болсо:



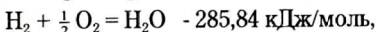
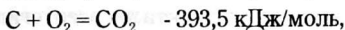
төмөнкү реакциянын



жылуулук эффектисин тапкыла.

Жообу: - 1068,49 кДж/моль.

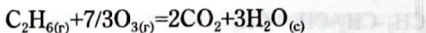
6. Эгерде этилендин күйүү жылуулугу - 1409,5 кДж/моль го, ал эми көмүртектин жана суутектин күйүү жылуулуктары төмөнкүгө барабар болсо



этилендин жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулугун эсептегиле.

Жообу: 50,82 кДж/моль.

7. Төмөнкү маалыматтарды колдонуп: этандын кычкылтектеги стандарттык күйүү жылуулугу - 1561,0 кДж/моль го, озондун стандарттык пайда болуу жылуулугу -142,3 кДж/моль го, көмүр кычкыл газынын стандарттык пайда болуу жылуулугу -286,84 кДж/моль го барабар деп этандын озондогу күйүү реакциясынын



жылуулук эффектисин эсептегиле.

Жообу: - 1884 кДж/моль.

8. Графиттин күйүү жылуулук эффектиси 298К де -393,5 кДж/моль го барабар, ал эми алмаздын күйүү жылуулук эффектиси ошол температурада -395,7 кДж/моль го барабар. Бул заттардын салыштырмалуу жылуулук сыйымдуулуктары 0,721 жана 0,505 Дж/г. 273 К деги графиттин алмазга өтүү жылуулук эффектисин эсептегиле.

Жообу:  $1,832 \cdot 10^6$  Дж/моль.

9. Эгерде ромбикалык күкүрттүн күйүү жылуулугу -297,5 кДж/г-атом, ал эми моноклиндик күкүрттүн күйүү жылуулугу -300,1 кДж/г-атом го барабар болсо, анда ромбикалык күкүрттүн моноклиндик күкүрткө өтүү жылуулук эффектисин эсептегиле.

Жообу: 2,6 кДж/г-атом.

10. Бензой кислотасынын күйүү жылуулугу -322 кДж/моль го барабар. Суунун жана көмүр кычкыл газынын элементтерден пайда болуу жылуулуктары -285,5 жана -393,5 кДж/моль го барабар. Жөнөкөй заттардан  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  тын пайда болуу жылуулугун эсептегиле.

Жообу -384,4 кДж/моль.

### *Текшерүү суроолору*

1. Термохимия эмнени изилдейт?

2. Реакциянын жылуулук эффектиси деген эмне?

3. Экзотермикалык жана эндотермикалык реакциялардын айырмасы эмнеде?

4. Гесстин законун формулировкасын бергиле.

5. Гесстин законун түшүндүрүү үчүн мисал келтиргиле.

6. Гесстин законунан келип чыккан тыянактарды келтиргиле.

7. Күйүү, эрүү жана пайда болуу жылуулуктары деп эмнени айтабыз?

8. Заттардын жылуулук сыйымдуулугу деген эмне?

9. Анык, орточо, салыштырма жана молдук жылуулук сыйымдуулуктарына аныктама бергиле.

10. Кирхгофтун закону эмне жөнүндө?

## 6-ГЛАВА. ТЕРМОДИНАМИКАНЫН ЭКИНЧИ ЗАКОНУ

### *6.1. Термодинамиканын экинчи законунун формулировкалары*

Термодинамиканын биринчи законунун негизинде процесстин багытын аныктоого болбойт. Ал эми илимде жана техникада процесстердин багытын аныктоо мүмкүнчүлүгүн термодинамиканын экинчи закону берет.

Сырткы чөйрөнүн кийлигишүүсүз жүргөн процесстер өз алдынча жүргөн процесстер же оң процесстер деп аталат. Жылуулуктун ысык заттан муздак затка өтүшү, диффузиянын негизинде концентрациясы чоң болгон бөлүктөн концентрациясы кичине болгон бөлүккө заттардын өтүшү, газдардын аралашышы жана башка процесстер ага мисал боло алат.

Сырткы чөйрөнүн таасиринин негизинде жүргөн процесстер өз алдынча жүрө албаган процесстер же терс процесстер деп аталат.

Термодинамиканын экинчи закону биринчи закондой эле постулат болуп эсептелет. Анын көп түрдүү формулировкалары бар, бирок алар бири-бирине эквиваленттүү.

**1.Клаузиустун формулировкасы:** жылуулук өз алдынча муздак заттан ысык затка өтө албайт, же болбосо натыйжасы жалгыз эле төмөнкү температура-

дагы заттан жогорку температурадагы затка жылуулуктун өтүшү болгон процесс мүмкүн эмес.

2. Томсондун формулировкасы: процеске катышкан заттардын эң муздагынын жылуулугу жумуштун булагы боло албайт.

3. Оствальддын формулировкасы: экинчи тектеги түбөлүк кыймылдаткычты жасоого мүмкүн эмес. Экинчи тектеги түбөлүк кыймылдаткыч деп, жылуулукту толугу менен жумушка айландырган машина аталат. Бул кыймылдаткыч жылуулуктун бөлүгүн муздаткычка бербейт.

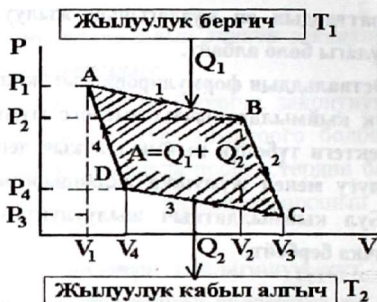
### *6.2. Карнонун теоремасы*

Термодинамиканын экинчи законунун кээ бир жоболору 1924- жылы Карно тарабынан аныкталган. Мурда көрсөтүлгөндөй, термодинамиканын биринчи закону боюнча жылуулук менен жумуштун ортосунда айырмычылык бар, ошондуктан жылуулуктун жумушка өтүшү белгилүү шарттар менен чектелет. Ошол шарттарды Карнонун циклинин негизинде аныктоого болот.

Карнонун цикли биринин артынан бири удаа кеткен төрт кайталанма процесстерден турат (6.1-сүрөт).

I-Изотермикалык кеңейүү процесси (AB). Бул процесстин жүрүшүндө системанын көлөмү  $V_1$  ден  $V_2$  ге чейин жогорулайт. Изотермикалык кеңейүү учу-

рунда жумушчу зат температурасы  $T_1$  болгон жылуулук бергичтен  $Q_1$  жылуулугун кабыл алат.



6.1- сүрөт. Карнонун цикли

2-Адиабаттык кеңейүү процесси (BC). Бул кеңейүүдө системанын көлөмү  $V_2$  ден  $V_3$  кө чейин өсөт.

3-Изотермикалык кысылуу процесси (CD). Бул процесстин жүрүшүндө системанын көлөмү  $V_3$  төн  $V_4$  кө чейин азаят жана жумушчу зат  $Q_2$  жылуулугун температурасы  $T_2$  болгон жылуулук кабыл алгычка берет.

4-Адиабаттык кысылуу процесси (DA). Бул учурда системанын көлөмү  $V_4$  төн  $V_1$  ге чейин азаят.

Биз карап жаткан жылуулук машинасында жылуулукту берүү жана жылуулукту кабыл алуу туруктуу температурада өтөт, анткени эки жылуулук



булактары чоң өлчөмгө же жылуулук сыйымдуулугуна ээ болушат, ошондуктан жылуулукту бергенде же алганда алардын температурасы өзгөрбөйт. Ушул каралып жаткан цикл Карнонун түз же жылуулук цикли деп аталат. Карнонун цикли айланма процесс болот жана ошол процесс учурунда система аткарган жумуш төмөнкүгө барабар:

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (6.1)$$

Цикл ичинде аткарылган жумуштун сандык мааниси сүрөттөгү штрихтелген аянтка барабар.

Эгерде айланма процессте система  $Q_2$  жылуулугун жылуулук алгычтан алып,  $A$  жумушун аткаруу менен жылуулук бергичке берсе, анда мындай цикл тескери же муздаткычтык деп аталат.

Ошентип, жумушчу зат жылуулук бергичтен  $Q_1$  жылуулугун алып жумуш аткарат. Бирок жумушка  $Q_1$  жылуулугу толугу менен өтпөйт. Жумушка айланбаган жылуулуктун бөлүгү  $Q_2$  жылуулук кабыл алгычка өтөт. Циклдин ичинде жумушчу зат кабыл алган жылуулуктун кандай бөлүгү жумушка айланар мүмкүнчүлүгүн циклдин пайдалуу аракет коэффициентинин чоңдугу көрсөтөт:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (6.2)$$

$\eta$  - пайдалуу аракет коэффициенти (п.а.к.);  $A$  - циклдин ичинде система аткарган жумуш;  $Q_1$ ,  $Q_2$  - жумушчу зат кабыл алган жана берген жылуулук.

Карнонун цикли үчүн п.а.к. нин теңдемесин төмөнкүдөй табууга болот. Изотермикалык процесстер үчүн жумуштун теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (6.3)$$

$$A_2 = Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad (6.4)$$

$A_1$ ,  $A_2$  - изотермикалык кеңейүү жана кысылуу процесстери учурунда аткарылган жумуштар;  $V_1$ ,  $V_3$  жана  $V_2$ ,  $V_4$  - системанын баштапкы жана акыркы көлөмдөрү;  $T_1$ ,  $T_2$  - изотермикалык кеңейүү жана кысылуу процесстеринин температуралары;  $R$  - универсалдык газ туруктуулугу.

Адиабаттык кеңейүү жана кысылуу процесстеринде система аткарган жумуштар төмөнкүгө барабар болот:

$$A_3 = C_v(T_1 - T_2) \quad (6.5)$$

$$A_4 = C_v(T_2 - T_1) \quad (6.6)$$

$A_3$ ,  $A_4$  - адиабаттык кеңейүү жана кысылуу процесстеринин жумуштары;  $C_v$  - заттын туруктуу көлөмдөгү жылуулук сыйымдуулугу.

Адиабаттык процесстердин жумуштары  $A_3$  жана  $A_4$  абсолюттук маанилери боюнча бири-бирине барабар, бирок белгилери боюнча карама-каршы болушат:

$$A_3 = -A_4 \quad (6.7)$$

Адиабаттык процесстер үчүн системанын температурасы менен көлөмүн байланыштурган теңдемелерди колдонобуз:

$$T_1 V_2^{\nu-1} = T_2 V_3^{\nu-1} \quad (6.8)$$

$$T_1 V_1^{\nu-1} = T_2 V_4^{\nu-1} \quad (6.9)$$

(6.8), (6.9) теңдемелерди бири - бирине бөлүп төмөнкүнү алабыз:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (6.10)$$

Карнонун циклинде аткарылган жалпы жумуш ар бир процессте аткарылган жумуштардын суммасына барабар болот.

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = A_1 + A_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} =$$

$$RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.11)$$

(6.3), (6.11) теңдемелерден пайдалуу аракет коэффициентинин теңдемесин алабыз:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6.12)$$

Ошентип, Карнонун циклинин пайдалуу аракет коэффициенти жылуулук бергич менен жылуулук кабыл алгычтын температурасынан көз каранды болот.

Карнонун циклинин анализинен төмөнкүдөй тыянактарды чыгарууга болот:

1. Жадагалса идеалдык машиналары да жылуулукту толугу менен жумушка айландырбайт. Жылуулуктун кандайдыр бир бөлүгү жылуулук кабыл алгычка өтөт.

2. Жумушка өткөн жылуулуктун бөлүгү жылуулук бергич менен жылуулук алгычтын температурасынан көз каранды. Эгерде  $T_2 = 0$  болсо, анда  $\eta = 1$  болот, бирок практика жүзүндө жылуулук кабыл алгычтын температурасын абсолюттук нөлгө жеткирүүгө мүмкүн эмес, ошондуктан  $\eta$  нын мааниси бирге барабар болбойт. Эгерде  $T_2 = T_1$  болсо, мындайча айтканда жылуулук бергич менен жылуулук кабыл алгычтын температуралары барабар болсо, анда  $\eta = 0$  болот жана цикл аткарылбайт. Жалпысынан алганда п.а.к. нын мааниси төмөнкүдөй болот:  $0 < \eta < 1$ .

3. (6.2), (6.12) теңдемелер боюнча

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (6.13)$$

(6.13) теңдемеден төмөнкүнү алабыз:

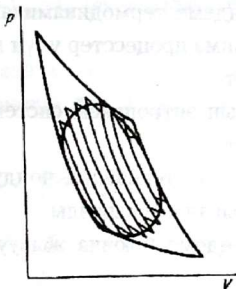
$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (6.14)$$

$\frac{Q}{T}$  - келтирилген жылуулук.

(6.14) теңдеме боюнча келтирилген жылуулуктардын суммасы Карнонун циклинде нөлгө барабар.

### 6.3. Энтропия

Кайталанма процесстерден турган ар кандай циклдерди чексиз майда Карнонун циклдеринин суммасы менен алмаштырууга болот. Майда циклдердин аянтынын суммасы баштапкы циклдин аянтына барабар.



6.2-сүрөт. Карнонун чексиз майда циклдеринен турган цикл

Ар бир майда цикл үчүн

$$\frac{\delta Q_i}{T_i} - \frac{\delta Q_g}{T_g} = 0 \quad (6.15)$$

Ошентип ар бир кайталанма процесстердин цикли үчүн келтирилген жылуулуктун суммасы нөлгө барабар.

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{кайт}}}{T} = 0 \quad (6.16)$$

Эгерде кандайдыр бир өзгөрүлмө чондуктун жабык контур боюнча интегралы нөлгө барабар болсо,

анда математикадан белгилүү болгондой, ал чоңдук функцияга ээ болот. Мындай функция 1865 - жылы Клаузиус тарабынан киргизилген. Ал функция энтропия деп аталат жана  $S$  тамгасы менен белгиленет.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{кайт}}}{T} \quad (6.17)$$

(6.17) теңдеме термодинамиканын экинчи законунун кайталанма процесстер үчүн математикалык туюнтмасы болот.

Системанын энтропиясы системанын абалдык функциясы болот

Энтропия - экстенсивдик чоңдук, ал системадагы заттын санынан көз каранды.

(6.17) теңдеме боюнча жылуулук төмөнкүгө барабар:

$$\delta Q_{\text{кайт}} = TdS \quad (6.18)$$

Жылуулук энергиянын бирдиги менен өлчөнөт, ал эми энергия интенсивдүү фактор менен экстенсивдүү фактордун көбөйтүндүсүнө барабар. (6.18) теңдемеде температура интенсивдүү фактор болгондуктан, энтропия экстенсивдүү фактор болот. Энтропия жылуулук сыйымдуулугунун бирдиги менен өлчөнөт (Дж/моль · К).

Энтропия аддитивдүүлүктүн законуна баш ийет, ошондуктан тең салмактуу системанын энтропиясы ошол системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн энтропиясынын суммасына, ал эми системанын энтропиясы-

нын өзгөрүшү ошол системанын бөлүкчөлөрүнүн энтропиясынын өзгөрүшүнүн суммасына, татаал процесстин энтропиясынын өзгөрүшү ошол процесстин ар бир стадиясынын энтропиясынын өзгөрүшүнүн суммасына барабар.

Обочолоногон системадагы кайталанма процесстер үчүн  $\delta Q_{\text{кайт}}=0$ , ошондуктан  $dS=0$ , же болбосо  $\Delta S=0$ .

Эгерде кайталанма процесс системанын абалынын өзгөрүшүнүн белгилүү чегине чейин жүрсө, анда

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{кайт}}}{T} \quad (6.19)$$

Эгерде жогоруда көрсөтүлгөн процесс изотермикалык болсо, анда

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{кайт}}}{T}; \quad T \Delta S = Q_{\text{кайт}} \quad (6.20)$$

Айланма процесстерде энтропиянын өзгөрүшү нөлгө барабар.

$$\oint dS = 0 \quad (6.21)$$

(6.18) теңдеменин негизинде кайталанма процесстер үчүн термодинамиканын биринчи жана экинчи закондорунун биргелешкен теңдемесин жазып алууга болот:

$$dU = TdS - \delta A \quad (6.22)$$

Мурдатан белгилүү болгондой, кайталанбас процесс учурунда аткарылган жумушка караганда

кайталанма процесс учурунда аткарылган жумуш чоң болот:

$$A_{\text{кайт.}} > A_{\text{к.б.}} \quad (6.23)$$

(6.23) теңдемеден термодинамиканын биринчи законунун негизинде төмөнкү теңдеме келип чыгат:

$$Q_{\text{кайт.}} > Q_{\text{к.б.}} \quad (6.24)$$

Эгерде

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{кайт.}}}{T} = \Delta S \quad (6.25)$$

болсо, анда

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{кайт.}}}{T} < \Delta S \quad (6.26)$$

Кайталанбас процесстери бар цикл үчүн

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (6.27)$$

Ошентип кайталанбас процесстерде

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{к.б.}}}{T} \quad (6.28)$$

$$TdS > \delta Q_{\text{к.б.}} \quad (6.29)$$

Обочолонгон системада кайталанбас өз алдынча жүрүүчү процесстер үчүн  $\delta Q_{\text{к.б.}} = 0$  болгондуктан (6.26), (6.28) теңдемелерден төмөнкүнү алабыз:

$$dS > 0; \quad \Delta S > 0 \quad (6.30)$$

Изотермикалык кайталанбас процесстерде

$$\Delta S > \frac{\delta Q_{\text{к.б.}}}{T} \quad (6.31)$$

$$T\Delta S > Q_{\text{к.б.}} \quad (6.32)$$



(6.28), (6.29), (6.30), (6.31), (3.32) теңдемелер термодинамиканын экинчи законунун кайталанбас процесстер үчүн математикалык туюнтмасы болушат.

(6.17), (6.28) теңдемелерден термодинамиканын экинчи законунун кайталанма жана кайталанбас процесстер үчүн биргелешкен математикалык туюнтмасын алууга болот.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (6.33)$$

$$TdS \geq \delta Q \quad (6.34)$$

Бул теңдемелердеги барабардык белгиси кайталанма процесстер үчүн, ал эми барабарсыздык белгиси кайталанбас процесстер үчүн колдонулат.

Обочолонгон системалар үчүн (6.33) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$dS \geq 0 \quad \text{же} \quad \Delta S \geq 0 \quad (6.35)$$

(6.35) теңдемеден төмөнкүдөй тыянактарды чыгарууга болот: эгерде обочолоногон системада кайталанма процесс жүрсө, анда ал системанын энтропиясы өзгөрбөйт, ал эми кайталанбас процесс жүрсө, анда системанын энтропиясы көбөйөт. Ошондуктан энтропия обочолонгон системалар үчүн процесстин багытынын жана мүмкүнчүлүгүнүн белгилүү чеги болот. Эгерде процесстин түз жана тескери багыттарда жүрүү мүмкүнчүлүгү болсо, анда ал энтропиясы көбөйгөн багытка карай жүрөт. Обочолонгон системада энтропиясы азайган ( $\Delta S < 0$ ) процесстер мүмкүн эмес. Обочо-

лонгон системада процесс өз алдынча жүрсө, анда системанын энтропиясы көбөйөт жана ошол эле убакытта система тең салмактуулук абалына жакындайт. Система тең салмактуулук абалына жеткенде процесс токтойт жана энтропиянын мааниси максималдуу болот. Ошондуктан обочолонгон системанын тең салмактуулук абалы максималдуу энтропияга ээ болгон абал болот.

#### *6.4. Ар түрдүү процесстерде энтропиянын өзгөрүшү*

Жогоруда келтирилген формулалар менен кайталанбас процесстердеги энтропиянын өзгөрүшүн эсептөөгө мүмкүн эмес, анткени ал формулаларда барабарсыздыктын белгиси коюлган. Бирок кайталанбас процесстердеги энтропиянын өзгөрүшүн аныктоого болот. Ал үчүн процессти шарттуу түрдө бир канча кайталанма стадияларга бөлүү керек жана ошол стадиялар үчүн кайталанма процесстердин теңдемелеринин негизинде энтропиянын өзгөрүшү эсептелет. Стадиялардын энтропиясынын өзгөрүүлөрүнүн суммасынан кайталанбас процесс учурундагы энтропиянын өзгөрүшү аныкталат.

Ар түрдүү кайталанма процесстердеги энтропиянын өзгөрүшүн карап көрөбүз.

1. Бардык кайталанма изотермикалык процесстер үчүн туруктуу көлөмдөгү же туруктуу басымдагы энтропиянын өзгөрүшү төмөнкүдөй аныкталат:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} \quad (V\text{-const}) \quad (6.36)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (P\text{-const}) \quad (6.37)$$

2. Ар түрдүү заттарды туруктуу көлөмдө же туруктуу басымда  $T_1$  ден  $T_2$  ге чейин ысытканда энтропиянын өзгөрүшүн аныктоого мүмкүндүк берген теңдемелерди төмөнкүдөй чыгарабыз.

Кирхгофтун закону боюнча

$$\Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (6.38)$$

$$\Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (6.39)$$

(6.38), (6.39) теңдемелерден  $\Delta U$  жана  $\Delta H$  тын маанисин (6.36), (6.37) теңдемелерге коюп төмөнкү теңдемелерди алабыз:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} \quad (6.40)$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} \quad (6.41)$$

Эгерде  $C_V$  жана  $C_P$  температурадан көз каранды болбосо, анда

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (6.42)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (6.43)$$

3. Идеалдык газдар катышкан ар түрдүү кайталанма процесстердеги энтропиянын өзгөрүшүн төмөнкүдөй аныктоого болот. Термодинамиканын биринчи закону боюнча

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (6.44)$$

ал эми  $\delta A$ ,  $dU$  жана  $dQ$  төмөнкүлөргө барабар

$$\delta A = PdV \quad (6.45)$$

$$\delta Q = TdS \quad (6.46)$$

$$dU = nC_v dT \quad (6.47)$$

(6.45), (6.46), (6.47) теңдемелерден  $\delta A$ ,  $dQ$  жана  $dU$  нун маанилерин (6.44) теңдемеге коебуз.

$$TdS = nC_v dT + PdV \quad (6.48)$$

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (6.49)$$

Клапейрон-Менделеевдин абалдык теңдемеси боюнча басым төмөнкүгө барабар болот:

$$P = nR \frac{T}{V} \quad (6.50)$$

(6.50) теңдемеден  $P$  нын маанисин (6.49) теңдемеге коебуз

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (6.51)$$

(6.51) теңдемеден  $T_1$  ден  $T_2$  ге чейинки жана  $V_1$  ден  $V_2$  ге чейинки интервалдарда интеграл алынса, анда  $\Delta S$  төмөнкүгө барабар болот:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (6.52)$$

Эгерде  $C_V = \text{const}$  болсо, анда

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \frac{V_2}{V_1} \quad (6.53)$$

$C_V = C_P - R$  жана  $\frac{T_1 \cdot V_2}{T_2 \cdot V_1} = \frac{P_1}{P_2}$  эске алып (6.53) теңдемени

төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \frac{P_1}{P_2} \quad (6.54)$$

Изотермикалык процесстер үчүн  $T_1 = T_2 = T$ , ошондуктан (6.53), (6.54) теңдемелер төмөнкүдөй жазылат:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (6.55)$$

Изохордук процесстер үчүн  $V_1 = V_2 = V$ , ошондуктан  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$  деп, төмөнкү теңдемени алабыз:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (6.56)$$

Изобардык процесстер үчүн  $P_1 = P_2 = P$ , ошондуктан  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$  деп, төмөнкү теңдемени алабыз:

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.57)$$

### 6.5. Планктын постулаты жана абсолюттук энтропия

Ички энергия менен энтальпиядан айырмалап, энтропиянын абсолюттук маанисин Планктын постулатынын негизинде аныктоого болот. Планктын постулаты (1911-жыл) төмөнкүдөй окулат: таза заттын анык кристаллынын энтропиясы абсолюттук нөл градуса нөлгө барабар:

$$S_0 = 0 \quad (6.58)$$

Планктын постулаты кристаллдары идеалдык түрдө түзүлгөн таза заттар үчүн колдонулат. Идеалдык кристаллдардын кристаллдык торчосунун бардык түйүндөрү толугу менен туура жайгашкан молекулалар же атомдор менен ээленип турат. Реалдык кристаллдардын кристаллдык торчосунун түзүлүшү идеалдуу болбойт, ошондуктан мындай кристаллдардын энтропиясы температура 0 К болгондо да нөлдөн чоң болот. Бирок туура пайда болгон кристаллдары бар таза заттардын энтропиясы абсолюттук нөл градуса нөлдөн анчалык чоң болбойт, ошондуктан мындай заттардын энтропиясын жакындатылган түрдө нөлгө барабар деп эсептөөгө болот.

Планктын постулатын эки же андан ашык заттардан турган катуу эритмелер үчүн, суюк заттар үчүн колдонууга болбойт, анткени аларда 0 К де молекулалардын баш аламан жайгашышы жана ориентациясы сакталат.

Планктын постулаты химиялык кошулмалардын энтропиясынын абсолюттук маанисин эсептөөгө мүмкүндүк берет. Кандайдыр бир заттын энтропиясынын абсолюттук чоңдугун эсептөө үчүн ошол заттын мүмкүн болушунча төмөнкү температурадагы жылуулук сыйымдуулугу жана фазалык өзгөрүүлөрдөгү жылуулук саны белгилүү болуу керек. Жылуулук сыйымдуулугунун 0 К деги маанисин экстраполяциялоо менен табууга болот.

Заттардын энтропиясы төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$S = \int_0^{T_{эр.}} C_P^{(к)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{эр.}}{T_{эр.}} + \int_{T_{эр.}}^{T_{кай.}} C_P^{(г)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{буу.}}{T_{буу.}} + \int_{T_{кай.}}^{T_2} C_P^{(з)} \frac{dT}{T} \quad (6.59)$$

$T_{эр.}$  - катуу заттын балкыш эрүү температурасы;  $T_{кай.}$  - суюк заттын кайноо температурасы;  $T_g$  - газ түрүндөгү заттын температурасы;  $T_{буу.}$  - суюк заттын буулануу температурасы;  $C_P^{(к)}$ ,  $C_P^{(г)}$ ,  $C_P^{(з)}$  - катуу, суюк жана газ түрүндөгү заттардын жылуулук сыйымдуулуктары;  $\Delta H_{эр.}$ ,  $\Delta H_{буу.}$  - фазалык өтүүлөрдүн, эрүүнүн жана буулануунун жылуулук сандары.

Эгерде зат катуу абалда бир нече модификацияга ээ болсо, анда (6.59) теңдеменин оң жагына туура келген мүчөлөрдү кошуу керек.

Кээ бир заттар үчүн, (6.59) теңдемени колдонуу менен аныкталган, стандарттык ( $25^{\circ}\text{C}, 1 \text{ атм.}$ ) энтропиянын ( $S^{\circ}_{298}$ ) абсолюттук мааниси 6.1-таблицада келтирилген.

6.1-таблица

Стандарттык энтропия ( $S^{\circ}_{298}$ ), кал/моль К

Зат	Агрегаттык абалы	$S^{\circ}_{298}$	Зат	Агрегаттык абалы	$S^{\circ}_{298}$
В	катуу	1,40	$\text{CH}_4$	газ	44.53
С	алмаз	0,57	$\text{C}_2\text{H}_6$	газ	54.85
С	графит	1,37	$\text{H-C}_4\text{H}_{10}$	газ	74.12
$\text{H}_2$	газ	31,20	изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	газ	70.42
$\text{O}_2$	газ	49,01	$\text{CH}_3\text{OH}$	суюк	30.26
$\text{O}_3$	газ	57,08	$\text{CH}_3\text{OH}$	газ	57.3
$\text{H}_2\text{O}$	суюк	16,75	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	суюк	38.48
$\text{H}_2\text{O}$	газ	45,11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	газ	67.5

Энтропиянын мааниси заттардын молекулалык массасынан, агрегаттык абалынан, кристалдык түзүлүшүнөн (графит, алмаз), изотоптук составынан, молекуланын структурасынан (н-бутан, изо-бутан) көз каранды.

Бир түрдүү заттар үчүн энтропиянын мааниси заттардын молекулалык массасынын жогорулашы менен, катуу абалдан суюк абалга жана суюк абалдан газга өткөндө жогорулайт.



## **6.6. Термодинамиканын экинчи законунун**

### **статистикалык мүнөзү**

Термодинамикалык методдорду аз сандагы молекулалардан турган системалар үчүн колдонууга болбойт, анткени мындай шартта көпчүлүк параметрлердин (басым, температура) мааниси жоголот жана жылуулук менен жумуштун ортосундагы айырмачылык болбойт. Ошондой эле бул учурда термодинамиканын экинчи законунун негизинде көрсөтүлгөн процесстин багытынын бир беткейлиги жоголот.

Термодинамиканын экинчи закону статистикалык закон болот, ошондуктан бул закон көп сандагы молекулалардан турган системалар үчүн колдонулат. Белгилүү термодинамикалык параметрлер менен мүнөздөлүүчү биз карап көрө турган системаны макроскопикалык абалы ошол системаны түзгөн молекулалардын мейкиндиктеги ар түрдүү абалдары менен аныкталышы мүмкүн. Мындайча айтканда, системанын макроскопикалык абалдары ар түрдүү микроабалдар менен аныкталышы мүмкүн. Ар бир макроабалдын мүмкүнчүлүгү ошол абалды түзгөн микроабалдардын санына түз пропорциялаш. Микроабалдардын саны термодинамикалык мүмкүнчүлүк деп аталат.

Статистикалык физикада термодинамикалык мүмкүнчүлүк абалдын мүмкүнчүлүгүнүн өлчөмү ка-

тарында колдонулат. Термодинамикалык мүмкүнчүлүк дайыма бирге барабар же бирден чоң болот.

Белгилүү абалдын термодинамикалык мүмкүнчүлүгүн аныктоо үчүн ошол абалды түзүүчү молекулалардын бөлүнүшүнүн комбинациялык саны эсептелет. Эгерде  $N$  молекулалар  $i$  уячаларга төмөнкүдөй бөлүнсө: биринчи уячадагы молекулалардын саны  $N_1$  болсо, ал эми катар номери  $i$  болгон уячадагы молекулалардын саны  $N_i$  болсо, анда ушундай бөлүнүштүн термодинамикалык мүмкүнчүлүгүнүн саны төмөнкүдөй аныкталат:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots (N_i!)} \quad (6.60)$$

$W$  - термодинамикалык мүмкүнчүлүк;  $!$  - факториал;  $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$  ( $0! = 1$ ).

Мисалы: үч уячага бөлүнгөн алты молекуладан турган системанын 2 макроабалын карап көрөбүз. Системанын биринчи макроабалы - 6 молекуланын бир сол уячада жайгашышы, ал эми системанын экинчи макроабалы - 6 молекуланын 3 уячада бирдей бөлүнүшү болот.

Биринчи макроабалга туура келген микроабалдардын саны бирге барабар:

$$W = \frac{6!}{6! \cdot 0! \cdot 0!} = 1$$

Экинчи макроабалга туура келген микроабалдардын саны 90 го барабар болот.

$$W = \frac{6!}{2!2!2!} = 90$$

Ошентип, 6 молекуланын 3 уячага бирдей бөлүнүшүнүн мүмкүнчүлүгү 6 молекуланын бир уячада жайгашышына караганда 90 эсе көп болот. Молекулалардын саны көбөйгөн сайын бул айырмачылык көбөйө берет.

Термодинамиканын экинчи закону статистикалык закон экендиги Больцман тарабынан көрсөтүлгөн. Больцмандын гипотезасы боюнча системанын акыркы абалга өтүү мүмкүнчүлүгү жогору болсо, анда процесс өз алдынча жүрөт.

Термодинамикалык мүмкүнчүлүк менен энтропиянын ортосунда байланыш бар. Абалдын термодинамикалык мүмкүнчүлүгү менен обочолонгон системанын энтропиясы  $S$  системанын тең салмактуулукка умтулуу аракетинин ар түрдүү өлчөмдөрү болушат. Системаны тең салмактуулукка алып келүүчү кайталанбас процесстерде эки чоңдук өсөт жана система тең салмактуу абалга келгенде алар максималдуу мааниге ээ болушат. Термодинамикалык мүмкүнчүлүк менен энтропиянын ортосундагы байланышты 1886-жылы Больцман көрсөткөн:

$$S = K \ln W \quad (6.61)$$

$K$  - Больцмандын константасы.

Молекулалык - кинетикалык теориянын негизинде табылган Больцмандын теңдемеси Планктын

постулатына каршы келбейт. Анткени идеалдык кристаллдарда  $W_0 = 1$ , ошондуктан  $S_0 = 0$  болот. Идеалдык кристаллдын пайда болушу абсолюттук нөл градуста бир эле жол менен - молекулалардын бөлүнүшү менен аныкталат.

### **6.7. Гельмгольцтун жана Гиббстин энергиялары**

Химиялык технологияда процесстин багыты жана системадагы тең салмактуулук туруктуу басымда жана температурада Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү боюнча, ал эми туруктуу көлөмдө жана температурада Гельмгольцтун энергиясынын өзгөрүшү менен аныкталат. Ошондуктан Гиббстин жана Гельмгольцтун энергиялары процесстин багытынын жана тең салмактуулугунун туруктуу басымдагы жана температурадагы, же болбосо туруктуу көлөмдөгү жана температурадагы ченеми болот.

Процесс аткарган жумуш, жалпысынан алганда, пайдалуу жумуштан жана механикалык кеңейүү жумушунан турат.

$$\delta A = \delta A' + PdV \quad (6.62)$$

$\delta A'$  - пайдалуу жумуш.

Максималдуу мааниге жумуш кайталанма процесстерде ээ болот:

$$\delta A_{\max} = \delta A'_{\max} + PdV \quad (6.63)$$

Кайталанма процесстер үчүн термодинамиканын биринчи жана экинчи закондорунун биргелешкен теңдемесин жазып алабыз:

$$TdS = dU + \delta A'_{\max} \quad (6.64)$$

(6.63) жана (6.64) теңдемелерди салыштыруу жолу менен пайдалуу жумуштун маанисин алууга болот:

$$-\delta A'_{\max} = dU - TdS + PdV \quad (6.65)$$

$V = \text{const}$  жана  $T = \text{const}$  болгондо (6.65) теңдеме төмөнкүдөй өзгөрөт:

$$-\delta A'_{\max} = d(U - TS) \quad (6.66)$$

$$\text{Эгерде } P = \text{const} \text{ жана } T = \text{const} \text{ болсо, (6.65)}$$

теңдемеден төмөнкүнү алабыз:

$$-\delta A'_{\max} = d(U - TS + PV) \quad (6.67)$$

(6.66), (6.67) теңдемелердеги кашаанын ичиндеги чоңдуктарды төмөнкүдөй белгилейбиз:

$$F = U - TS \quad (6.68)$$

$$G = U - TS + PV \quad (6.69)$$

$$H = U + PV \quad (6.70)$$

$$G = H - TS \quad (6.71)$$

же болбосо

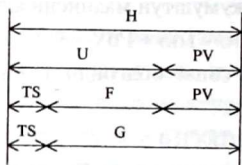
$$G = F + PV, \quad (6.72)$$

$F$  - Гельмгольцтун энергиясы;  $G$  - Гиббстин энергиясы.

Гельмгольцтун энергиясы системанын изохордук-изотермикалык потенциалы (изохордук потенциалы), же болбосо системанын туруктуу көлөмдөгү эркин энергиясы деп аталат. Гиббстин энергиясы системанын изобардык-изотермикалык потенциалы (изо-

бардык потенциалы), же болбосо системанын туруктуу басымдагы эркин энергиясы деп аталат.

Белгилүү термодинамикалык функциялардын ортосундагы байланышты схема түрүндө көрсөтүүгө болот (6.3 - сүрөт).



6.3-сүрөт. Термодинамикалык функциялардын ортосундагы байланыш

(6.66), (6.67), (6.68), (6.69) теңдемелердин негизинде төмөнкүлөрдү алабыз:

$$-\delta A'_{\max} = dF \text{ же}$$

$$\delta A'_{\max} = -dF; A'_{\max} = -\Delta F \quad (6.73)$$

$$-\delta A'_{\max} = dG \text{ же}$$

$$\delta A'_{\max} = -dG; A'_{\max} = -\Delta G \quad (6.74)$$

(6.73), (6.74) теңдемелер боюнча туруктуу көлөмдө жана температурада Гельмгольцтун энергиясынын өзгөрүшү кайталанма процесстерде максималдуу пайдалуу жумушка барабар, ал эми туруктуу басымда жана температурада Гиббстин энергиясынын азайышы максималдуу жумушка барабар болот.

Туруктуу басымда жана температурада же туруктуу көлөмдө жана температурада кайталанма жа-

на кайталанбас процесстер үчүн Гельмгольцтун жана Гиббстин энергияларынын өзгөрүшүн төмөндөгүдөй жазып алууга болот

$$dF \leq -\delta A' \quad (6.75)$$

$$dG \leq -\delta A' \quad (6.76)$$

Көпчүлүк учурда химиялык реакциянын аткарган жумушу газдардын кеңейүү жумушу болот, ошондуктан  $\delta A' = 0$ .

$$dF_{V,T} \leq 0; \quad \Delta F_{V,T} \leq 0 \quad (6.77)$$

$$dG_{P,T} \leq 0; \quad \Delta F_{P,T} \leq 0 \quad (6.78)$$

(6.77) теңдеме боюнча Гельмгольцтун энергиясы туруктуу көлөмдө жана температурада кайталанбас процесстерде азаят, ал эми кайталанма процесстерде өзгөрүлбөйт. Туруктуу көлөмдө жана температурада системанын тең салмактуулук шарты болуп төмөнкү теңдеме эсептелет:

$$dF_{V,T} = 0; \quad \Delta F_{V,T} = 0 \quad (6.79)$$

(6.78) теңдеме боюнча Гиббстин энергиясы туруктуу басымда жана температурада кайталанбас процесстерде азаят, ал эми кайталанма процесстерде өзгөрүүсүз калат. Системанын тең салмактуу абалына Гиббстин энергиясынын минимуму туура келет, ошондуктан туруктуу басымда жана температурада системадагы тең салмактуулуктун шарты болуп төмөнкү теңдеме эсептелет:

$$dG_{P,T} = 0; \quad \Delta G_{P,T} = 0 \quad (6.80)$$

Ошентип (6.77, 6.78) теңдемелер боюнча Гиббстин энергиясы изобардык - изотермикалык шарттагы процесстин багытынын жана системанын тең салмактуулугунун ченемин болот, ал эми Гельмгольтцтун энергиясы изохордук - изотермикалык шарттагы процесстин багытынын жана системанын тең салмактуулугунун ченемин болот.

Процесстин багытын жана системанын тең салмактуулугун көрсөткөн үч функциянын  $S$ ,  $F$ ,  $G$  нын өзгөрүшүн карап көрөлү (6.4-сүрөт).



6.4-сүрөт. Процесстин жүрүшү менен энтропиянын (а), Гиббстин энергиясынын (б) жана Гельмгольтцтун энергиясынын (в) өзгөрүшү

Системанын тең салмактуулук абалында (В чекити) үч функция тең экстремалдык мааниге жетишет. Энтропия максималдуу мааниге, ал эми Гиббстин жана Гельмгольтцтун энергиялары минималдуу мааниге ээ болот. АВ сызыгы кайталанбас өз алдынча



жүрүүчү процесске туура келет; ВС сызыгы өз алдынча эмес процессти көрсөтөт, ал процесстин жүрүшү үчүн сырттан энергия талап кылынат.

### 6.8. Химиялык потенциал

Көпчүлүк процесстер жүргөн учурда химиялык реакциялардын жана фазалык өтүүлөрдүн негизинде системадагы компоненттердин молдук санынын өзгөрүшү мүмкүн. Ал болсо системанын ички энергиясынын, энтальпиянын, Гельмгольдтун, Гиббстин энергияларынын жана системанын башка касиеттеринин өзгөрүшүнө алып келет.

Химиялык процесстер үчүн заттардын молдук санынын өзгөрүшүн эске алуу менен термодинамиканын биринчи жана экинчи закондорунун биргелешкен теңдемесин төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$dU = TdS - P dV - \sum_k P_k d\chi_k + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.81)$$

$\mu_i$  - ички энергиянын өзгөрүшү менен  $i$  - компонентинин массасынын ортосундагы пропорционалдык коэффициент;  $\sum_k P_k d\chi_k$  - система, кеңейүү жумушунан башка, аткарган жумуштар.

Эгерде процесс учурунда жалгыз эле кеңейүү жумушу аткарылса, (6.81) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.82)$$

Сумма  $\sum_i \mu_i dn_i$  ошондой эле  $dH$ ,  $dF$ ,  $dG$  нын теңдемелерине да кирет:

$$dH = TdS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.83)$$

$$dF = -S dT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.84)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.85)$$

(6.82), (6.83), (6.84), (6.85) теңдемелердин толук дифференциалдары төмөнкүгө барабар:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{S, V, n_1} dn_2 + \dots \quad (6.86)$$

$$dH = + \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{S, P, n_i} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, P, n_i} dP + \dots + \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S, P, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{S, P, n_1} dn_2 + \dots \quad (6.87)$$

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_1} dn_2 + \dots \quad (6.88)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 + \dots \quad (6.89)$$

$n_i$  - бардык компоненттердин молдук саны;  $n_j$  - бирөөсүнөн башка бардык компоненттердин молдук саны.

(6.81, 6.88) теңдемелерди салыштыруудан төмөнкүлөрдү алабыз:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i \quad (6.90)$$

$\mu_i$  -  $i$ -компонентинин химиялык потенциалы.

(6.90) теңдемеден төмөнкүдөй тыянак чыгарууга болот: туруктуу температурада составы белгилүү чексиз чоң сандагы эритмеге бир моль кандайдыр бир компонентти кошкондо системанын химиялык потенциалынын жогорулашы туруктуу басымда изобардык потенциалдын жогорулашына, ал эми туруктуу көлөмдө изохордук потенциалдын жогорулашына барабар.

Химиялык потенциал негизги термодинамикалык функциялардын бири.

Ар түрдүү термодинамикалык системалардын тең салмактуулугун изилдөө үчүн химиялык потенциал биринчи жолу Гиббс тарабынан киргизилген. Ошондуктан химиялык потенциалдын теңдемеси катарында төмөнкү теңдеме колдонулат:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (6.91)$$

Туруктуу басымда жана температурада (6.91) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.92)$$

(6.92) теңдеме боюнча системанын бардык компоненттеринин массасы бирдей санга өссө, анда

системанын изобардык потенциалы да ошондой эле санга өсөт.

(6.92) теңдеменин интегралы төмөнкүгө барабар:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (6.93)$$

(6.93) теңдеме боюнча компоненттин химиялык потенциалын бир моль компонентке туура келген системанын изобардык потенциалы катарында кароого болот.

$$\mu_i = G_i \quad (6.94)$$

(6.93) теңдемеден дифференциал алабыз:

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.95)$$

(6.95) теңдемени (6.92) теңдеме менен салыштыруудан төмөнкү келип чыгат:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (6.96)$$

Бинардык эритмелер үчүн (6.96) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6.97)$$

$$d\mu_2 = \frac{n_1}{n_2} d\mu_1 = -\frac{\chi_1}{\chi_2} d\mu_1 \quad (6.98)$$

$\chi_1$  - биринчи компоненттин молдук үлүшү;  $\chi_2$  - экинчи компоненттин молдук үлүшү.

(6.96), (6.97), (6.98) теңдемелер Гиббс-Дюгемдин теңдемелери деп аталат.

### 6.9. Идеалдык жана реалдык газдардын химиялык потенциалдары

Газдардын ар түрдүү тең салмактуулук касиеттерин ошол газдардын химиялык потенциалдары аркылуу көрсөтүүгө болот.

Туруктуу температурадагы процесстер үчүн

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (6.99)$$

же

$$dG = Vdp \quad (6.100)$$

Мурда белгилүү болгондой, бир моль зат үчүн

$$G_i = \mu_i \quad (6.101)$$

(6.100), (6.101) теңдемелерден ар түрдүү агрегаттык абалдагы заттардын химиялык потенциалдардын туюнтулушун алууга болот.

$$d\mu = dG = Vdp \quad (6.102)$$

(6.102) теңдеменин интегралы төмөнкүгө барабар:

$$\mu = C + \int Vdp, \quad (6.103)$$

$V$  - бир моль таза заттын көлөмү;  $C$  - интегралдоонун туруктуу саны.

Идеалдык газдардын химиялык потенциалынын теңдемесин алуу үчүн (6.102) теңдемеге Клапейрон - Менделеевдин теңдемесинен  $V$  нын мааниси коюлат.

$$pV = RT \quad (6.104)$$

$$V = \frac{RT}{p} \quad (6.105)$$

(6.102) теңдеменин негизинде төмөнкүнү алабыз:

$$d\mu = RT d \ln p \quad (6.106)$$

(6.106) теңдеменин интегралы төмөнкүгө барабар болот:

$$\mu = \mu^* + RT \ln p \quad (6.107)$$

Эгерде  $P = 1$  атм. болсо, анда

$$\mu = \mu^* = \mu^0 \quad (6.108)$$

$\mu^0$  - стандарттык химиялык потенциал.

Ошентип, идеалдык газдардын химиялык потенциалынын теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (6.109)$$

Идеалдык газдардын аралашмасынын жалпы басымы ар бир газдын парциалдык басымдарынын суммасына барабар. Мындай аралашмаларга Клапейрон - Менделеевдин теңдемеси колдонулат. Ошондуктан идеалдык газдардын аралашмасынын  $i$ -компоненттинин химиялык потенциалынын  $\mu_i$  ошол компоненттин парциалдык басымынан болгон көз карандылыгын төмөнкү теңдемелер менен туюнтууга болот:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (6.110)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (6.111)$$

Реалдык газдардын химиялык потенциалын аныкташ үчүн идеалдык газдар үчүн колдонулган теңдеме колдонулат. Бирок парциалдык басымдын ордуна өзгөрүлмө чоңдук - фугитивдүүлүк  $f$  колдонулат.

$$d\mu = RT d \ln f \quad (6.112)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad (6.113)$$

$$f = \gamma \cdot p, \quad (6.114)$$

$\gamma$  - фугитивдүүлүктүн коэффициентти.

Фугитивдүүлүктүн өлчөмү басымдыкындай болот.

Реалдык газдардын аралашмасы үчүн басымдын ордуна  $i$  компонентинин парциалдык фугитивдүүлүгү киргизилет.

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (6.115)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (6.116)$$

### *Мисалдар*

**1-мисал.** Карнонун идеалдык машинасы  $927^{\circ}\text{C}$  менен  $127^{\circ}\text{C}$  нын ортосунда бир цикл ичинде  $93,02$  кДж жумуш аткарат. Ошол цикл ичинде машинага берилген жана машина берген жылуулук санын аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1. Машинанын пайдалуу аракет коэффициентти (п.а.к) төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1};$$

$$T_1 = 273 + 927^{\circ} = 1200 \text{ K};$$

$$T_2 = 273 + 127^{\circ} = 400 \text{ K}$$

$$\eta = \frac{1200 - 400}{1200} = \frac{800}{1200} = 0,667$$

2. Машинага берилген жылуулук санын аныктоо үчүн төмөнкүдөй теңдемени колдонобуз:

$$\eta = \frac{A}{Q_1};$$

$$Q_1 = \frac{A}{\eta} = \frac{93,02}{0,667} = 139,5 \text{ кДж}$$

Муздаткычка машина берген жылуулукту төмөнкүдөй табабыз:

$$A = Q_1 - Q_2;$$

$$Q_2 = Q_1 - A = 139,5 - 93,02 = 46,48 \text{ кДж.}$$

**2-мисал.** Эгерде суунун буулануу жылуулугу 2,255 кДж/г, туруктуу басымдагы буунун жылуулук сыйымдуулугу 30,13 Дж/моль град, ал эми суунун туруктуу басымдагы жылуулук сыйымдуулугу 75 Дж/моль град болсо,  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  басымда температура  $0^\circ\text{C}$  дан  $150^\circ\text{C}$  га чейин өзгөргөндө, 2 г суу бууга айлангандагы энтропиянын өзгөрүшүн аныктагыла.

**Чыгарылышы.** Бул процесс үч баскычтан турат:

I.  $0^\circ$  тан  $100^\circ\text{C}$  га чейин сууну ысытуу;

II.  $100^\circ\text{C}$  да суюк сууну бууга өткөрүү;

III. Суунун буусун  $100^\circ$  тан  $150^\circ\text{C}$  га чейин ысытуу.

туу.

1. I баскычтагы энтропиянын өзгөрүшү төмөнкү формула менен аныкталат:

$$\Delta S_1 = 2,3 \cdot n \cdot C_p \lg \frac{T_2}{T_1},$$



$n$ -молдук сан;  $C_p$  - суунун туруткуу басымдагы жылуулук сыйымдуулугу;  $T_1, T_2$  - процесстин баштапкы жана акыркы температурасы.

$$T_1 = 273 + 0^{\circ} = 273 \text{ K},$$

$$T_2 = 273 + 100^{\circ} = 373 \text{ K},$$

$$C_p = 75,30 \text{ Дж/моль град},$$

$$n = \frac{2}{18}$$

$$\Delta S_1 = \frac{2}{18} \cdot 74,30 \cdot 2,31g \frac{373}{273} = 2,61 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град}$$

2. II баскычтагы, мындайча айтканда фазалык өтүүдөгү энтропиянын өзгөрүшү төмөнкү формула менен табылат.

$$\Delta S_2 = \frac{n \cdot \Delta H}{T},$$

$\Delta H$  - бир моль заттын фазалык өтүү жылуулугу;  $T$  - фазалык өтүүнүн абсолюттук температурасы.

$$\Delta S_2 = \frac{2}{18} \cdot \frac{2,255 \cdot 10^3 \cdot 18}{373} = 12,09 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град}$$

3. III баскычтагы энтропиянын өзгөрүшүн төмөнкү формула менен аныктайбыз:

$$\Delta S_3 = 2,3 \cdot n \cdot C_p \cdot \lg \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_1 = 273 + 100^{\circ} = 373 \text{ K},$$

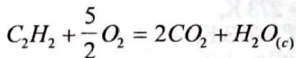
$$T_2 = 273 + 150^{\circ} = 423 \text{ K},$$

$$\Delta S_3 = 2,3 \cdot \frac{2}{18} \cdot 30,1g \frac{423}{373} = 0,49 \text{ кДж/моль} \cdot \text{град}.$$

4. Энтропиянын жалпы өзгөрүшү төмөнкүгө барабар болот:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,61 + 12,09 + 0,49 = 15,19 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град.}$$

**3-мисал.** Реакциянын



стандарттык изобардык потенциалынын өзгөрүшүн эсептегиле.  $\Delta H^0$  жана  $S$  тин маанилерин маалыматтагычтардан (справочниктерден) алгыла.

**Чыгарылышы.**  $\Delta G^0$  ны эсептөө үчүн төмөнкү формуланы колдонобуз:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ . Маалыматтагычтардан реакцияга катышкан заттардын энтальпиясы менен энтропиясынын маанилерин табабыз:

$$\Delta H_{C_2H_2}^0 = 226,75 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta S_{C_2H_2}^0 = 200,8 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta H_{O_2}^0 = 0,00 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta S_{O_2}^0 = 205,03 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta H_{CO_2}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta S_{CO_2}^0 = 213 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta H_{H_2O}^0 = -285,54 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град,}$$

$$\Delta S_{H_2O}^0 = 69,96 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град.}$$

Реакциянын  $\Delta H^0$  жана  $\Delta S^0$  Гесстин законунун негизинде табабыз:

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H_{CO_2}^0 + \Delta H_{H_2O(c)}^0 - \Delta H_{C_2H_2}^0 = 2(-393,51) - 285,84 - 226,75 = -1299,61 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^0 = 2 S_{CO_2}^0 + S_{H_2O(c)}^0 - S_{C_2H_2}^0 - 2,5 S_{O_2}^0 =$$

$$= 2 \cdot 213,6 + 69,96 - 200,8 - 2,5 \cdot 205,09 =$$

$$= -216,21 \text{ Дж/моль град} = -0,21621 \text{ кДж/моль град}$$

Реакциянын стандарттык изобардык потенциалынын өзгөрүшүнүн мааниси төмөнкүгө барабар:

$$\Delta G^0 = -1299,61 - 298(-0,21621) = -1235,19 \text{ кДж/моль.}$$

### *Өз алдынча чыгарууга маселелер*

1. 200 дөн 300 К ге чейинки температуралык аралыкта иштөөчү Карнонун идеалдык машинасы 83,8 Дж жылуулукту жумушка айландырат. 200 К де резервуарга канча санда жылуулук берилген?

Жообу: - 166,5 Дж.

2. 16 кг  $O_2$  273 К ден 373 К ге чейин ысыткандагы энтропиянын өзгөрүшүн эсептегиле: 1) туруктуу көлөмдө; 2) туруктуу басымда. Кычкылтекти идеалдык газ катарында карагыла.

Жообу: 1)  $2,42 \cdot 10^3$ ; 2)  $4,07 \cdot 10^3$  Дж/моль·град.

3. Бромбензол 429,8 К де кайнайт, анын ушул температурадагы буу пайда кылуу жылуулугу  $241,9 \cdot 10^3$  Дж/кг. 10 кг бромбензол буулангандагы энтропиянын өзгөрүшүн эсептегиле.

Жообу:  $5,5 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·град.

4.  $19,6 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> басым астында  $2 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup> аргон көлөмү  $12 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup> га жеткенге чейин ысытылган. Эгерде баштапкы температура 373 К болсо энтропиянын өзгөрүшүн аныктагыла.

Жообу:  $6,3 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·град.

5. Температурасы 353 К болгон 5 кг сууну температурасы 290 К болгон 10 кг суу менен аралаштырганда энтропиянын өзгөрүшүн эсептегиле. Суунун салыштырмалуу сыйымдуулугу  $4,2 \cdot 10^3$  Дж/кмоль град ка барабар.

Жообу:  $233 \cdot 10^3$  Дж/моль град.

6. 298 К де ромбикалык күкүрттүн энтропиясы  $32,04 \cdot 10^3$  Дж/кмоль град, ал эми моноклиндик күкүрттүн энтропиясы  $32,68 \cdot 10^{-3}$  Дж/кмоль град ка барабар, алардын күйүү жылуулуктары -  $297,948 \cdot 10^6$  Дж/моль го жана -  $298,246 \cdot 10^6$  Дж/кмоль го барабар. Ромбикалык күкүрттүн моноклиндик күкүрткө өтүү процесси үчүн  $\Delta G$  ти тапкыла.

Жообу:  $96,7 \cdot 10^3$  Дж/кмоль.

7. Эгерде изотермикалык кеңейүү процессинде 10 г криптондун көлөмү  $0,005 \text{ м}^3$  тан  $0,2 \text{ м}^3$  га чейин өссө, ал эми анын басымы  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  тан  $0,2133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка чейин төмөндөсө, анын энтропиясынын өзгөрүшүн эсептегиле.

Жообу: 0,384 Дж/моль-град.

8.  $0,0112 \text{ м}^3$  азотту  $0^\circ\text{C}$  дан  $50^\circ\text{C}$  га чейин ысытканда анын басымы  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  тан  $1,013 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$  ка чейин төмөндөй тургандыгы белгилүү болсо, ушул шарттагы энтропиянын өзгөрүшүн аныктагыла. Азоттун жылуулук сыйымдуулугу 29,29 Дж/моль град ка барабар.

Жообу: 21,76 Дж/моль град.

9. Температурасы 300 К болгон 20 кг суутек кеңейгенде анын көлөмү 1000 эсе көбөйөт. Суутекти идеалдык газ катарында карап, ушул процесс учурунда изобардык-изотермикалык потенциалдын өзгөрүшүн эсептегиле.

Жообу:  $-1,72 \cdot 10^6$  Дж.

10. Температурасы 400 К болгон 16 кг  $O_2$  кысылганда анын басымы 100 эсе көбөйөт. Кычкылтекти идеалдык газ катарында карап, ушул процесс учурундагы изохордук-изотермикалык потенциалдын өзгөрүшүн аныктагыла.

Жообу:  $7,64 \cdot 10^6$  Дж.

### *Текшерүү суроолору*

1. Термодинамиканын экинчи законунун өзгөчөлүктөрүн түшүндүргүлө.
2. Термодинамиканын экинчи законунун формулировкаларын бергиле.
3. Карнонун циклин түшүндүргүлө.
4. Жылуулук машинасынын пайдалуу аракет коэффициентинин формуласын жазгыла.
5. Эмне үчүн  $\eta$  нын мааниси бирге барабар боло албайт?
6. Энтропия кандай термодинамикалык функция?

7. Энтропиянын өзгөрүшү боюнча обочолонгон системада жүргөн процесстин багытын жана жүрүү мүмкүнчүлүгүн кантип аныктоого болот?

8. Планкттын постулаты кантип окулат?

9. Абсолюттук нөл градуста идеалдык кристаллдын энтропиясы эмнеге барабар?

10. Башка термодинамикалык функциялардан ( $U$ ,  $H$ ) энтропиянын өзгөчөлүгү эмнеде?

11. Термодинамиканын экинчи законунун статистикалык мүнөзү эмне менен түшүндүрүлөт?

12. Гельмгольцтун энергиясы деген эмне жана анын теңдемеси кандай жазылат?

13. Гиббстин энергиясы деген эмне жана анын теңдемеси кандай жазылат?

14. Гиббстин жана Гельмгольцтун энергияларынын өзгөрүшү боюнча процесстин багытын жана жүрүү мүмкүнчүлүгүн кантип аныктоого болот?

15. Химиялык потенциалдын физикалык мааниси эмнеде?

## 7-ГЛАВА. ФАЗАЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУ- ЛУК

### 7.1. Гетерогендик системалар. Гиббстин фазалар эрежеси

Бир нече фазадан турган система гетерогендик система деп аталат. Мисалы, суудан, муздан жана суунун буусунан турган система гетерогендик болот.

Составы, физикалык, химиялык касиеттери бирдей болгон жана гетерогендик системанын башка бөлүктөрүнөн беттик чектер менен бөлүнүп турган системанын гомогендик бөлүктөрүнөн жыйыны фаза деп аталат. Жогоруда көрсөтүлгөн гетерогендик система үч фаздан: суудан, муздан жана суунун буусунан турат.

Бир нече фазадан турган системадагы тең салмактуулук гетерогендик же фазалык деп аталат.

Системадан бөлүп алууга мүмкүн болгон жана ошол системадан сырткары жашай ала турган зат компонент деп аталат. Биз жогоруда караган система бир компоненттен турат, ал компонент - суу. Эгерде  $NaCl$  тузунун суудагы каныккан эримесин карап көрсөк, анда бул система эки фазадан:  $NaCl$  кристаллыдырынан жана  $NaCl$  дун суудагы эримесинен турат. Бул системадагы компоненттердин саны экиге барабар - суу жана  $NaCl$ .

Эгерде тең салмактуу гетерогендик системада химиялык реакция жүрсө, анда системаны түзүүчү заттардын саны бири-биринен көз каранды болот жана фазалардын составын ошол системаны түзгөн бардык заттардын концентрациясы менен аныкталбастан, түзүүчү заттардын бир бөлүгү менен аныктоого болот.

Системанын ар түрдүү фазаларынын составын аныктоочу-түзүүчү заттардын эң аз саны көз карандысыз компоненттердин саны деп аталат. Тең салмактуу гетерогендик системаны түзүүчү заттардын санынан ошол заттардын концентрациясын байланыштыруучу теңдемелердин саны алынып ташталса, анда көз карандысыз компоненттердин саны келип чыгат. Мисалы, гетерогендик система төмөнкү заттардан турат:  $\text{CaO}_{(к)}$ ,  $\text{CO}_{2(г)}$ ,  $\text{CaCO}_{3(к)}$ . Бул заттар төмөнкү теңдеме менен байланышкан:



Ошондуктан бул системаны түзгөн заттардын санынан (3) химиялык реакциянын теңдемесинин саны (1) алынат, ошондо көз карандысыз компоненттердин саны 2 ге барабар болот:  $3 - 1 = 2$ .

Фазалык тең салмактуулуктун негизги закону болуп Гиббстин фазалар эрежеси эсептелет. Гиббстин фазалар эрежеси гетерогендик системалардагы айланууларды изилдөө үчүн термодинамиканын экинчи законунун колдонулушу болот. Гетерогендик систе-



маларда төмөнкүдөй айлануулардын болушу мүмкүн: заттардын бир фазадан экинчи фазага өтүшү (агрегаттык айлануулар, катуу заттардын балкып эрүүсү, катуу заттын эки эриткичтин ортосунда бөлүнүшү, ж.б.) жана химиялык реакциялар.

Ар түрдүү системадагы тең салмактуулуктун жалпы шарты төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (7.1)$$

$\mu_i$  - системадагы  $i$  компонентинин химиялык потенциалы;  $n_i$  -  $i$  компонентинин молдук саны.

Эгерде тең салмактуу көп компоненттүү системада бир компонент I фазадан II фазага өтсө жана биринчи компоненттен башка бардык компоненттердин санынын өзгөрүшү нөлгө барабар болсо, анда (7.1) теңдемени төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$\mu_1^I dn_1^I + \mu_1^{II} dn_1^{II} = 0 \quad (7.2)$$

Фазалык өтүүнүн негизинде I фазадан биринчи компоненттин молу II фазага келип кошулат, ошондуктан

$$dn_1^I = -dn; dn_1^{II} = dn \quad (7.3)$$

(7.3) теңдемеден  $dn_1^I$  жана  $dn_1^{II}$  маанилерин (7.2) теңдемеге коебуз:

$$-\mu_1^I dn + \mu_1^{II} dn = 0 \quad (7.4)$$

$$(\mu_1^{II} - \mu_1^I) dn = 0 \quad (7.5)$$

Бул барабардыктын шарты төмөнкүдөй болот:

$$\mu_1^{II} - \mu_1^I = 0 \quad (7.6)$$

$$\mu_1^{II} = \mu_1^I \quad (7.7)$$

Жалпысынан гетерогендик системанын  $i$  компоненти үчүн (7.7) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (7.8)$$

Эгерде гетерогендик система көп фазалуу болсо, анда

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots \mu_i^{\Phi} \quad (7.9)$$

$\Phi$  - фаза.

(7.7), (7.8), (7.9) теңдемелер боюнча гетерогендик системадагы тең салмактуулуктун шарты болуп системанын бардык фазаларындагы ар бир компоненттин химиялык потенциалдарынын теңдештиги болот.

$\Phi$  фазадан жана бардык фазалардын составына кирген  $K$  компоненттерден турган гетерогендик системанын ар бир фазасынын тең салмактуулук абалы температура, басым жана компоненттердин концентрациясы менен аныкталат.  $K$  компоненттерден турган фазанын составын аныктоо үчүн  $(K - 1)$  компоненттердин санын көрсөтүү жетиштүү болот. Ал эми системанын  $\Phi$  фазаларынын абалын көрсөтүү үчүн составы боюнча  $\Phi(K - 1)$  өзгөрүлмө чоңдук жана системанын тең салмактуу абалына сырткы чөйрөнүн тийгизген таасирин көрсөткөн 2 чоңдук (температура жана басым) талап кылынат. Ошентип бардыгы болуп фазанын абалын  $\Phi(K - 1) + 2$  чоңдук аныктайт. Бирок бул чоңдуктардын бардыгы көз карандысыз чоңдуктар боло алышпайт, анткени (7.9) теңдеме боюнча тең салмактуулук абалда бардык фазалардагы ар бир

компоненттин химиялык потенциалдары бири-бирине барабар болот. Тең салмактуу эки фазадагы каалаган компоненттин химиялык потенциалынын теңдештик шартын көрсөткөн теңдемелерди түзөбүз:

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II}; \mu_1^I = \mu_1^{III}; \mu_1^I = \mu_1^{IV}; \mu_1^I = \mu_1^{\Phi} \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II}; \mu_2^I = \mu_2^{III}; \mu_2^I = \mu_2^{IV}; \mu_2^I = \mu_2^{\Phi} \end{aligned} \quad (7.10)$$

---


$$\mu_K^I = \mu_K^{II}; \mu_K^I = \mu_K^{III}; \mu_K^I = \mu_K^{IV}; \mu_K^I = \mu_K^{\Phi}$$

(7.10) теңдеме боюнча ар бир компоненттин бардык фазалардагы химиялык потенциалдарынын теңдештигин көрсөткөн теңдемелердин саны фазалардын санына караганда бирге кем болот ( $\Phi - 1$ ). Бардык  $K$  компоненттер үчүн теңдемелердин саны  $(\Phi - 1) K$  га барабар. Бул теңдемелер компоненттердин химиялык потенциалдарын байланыштыргандыктан, алар системаны мүнөздөөчү көз карандысыз чоңдуктардын санын  $(\Phi - 1) K$  га азайтат.

Гетерогендик системанын тең салмактуулук абалын мүнөздөөчү көз карандысыз чоңдуктардын санын  $S$  менен белгилейбиз.

$$S = \Phi(K - 1) + 2 - (\Phi - 1) K = K - \Phi + 2, \quad (7.11)$$

$K$  - көз карандысыз компоненттердин саны;  $\Phi$  - фазалардын саны;  $S$  - көз карандысыз чоңдуктардын саны системанын эркиндик даражасынын саны деп аталат.

(7.11) теңдеме Гиббстин фазалар эрежеси деп аталат. Гиббстин фазалар эрежеси: температура жана басым таасир эткен тең салмактуу термодинамикалык

системанын эркиндик даражасынын саны системанын көз карандысыз компоненттеринин санынан фазалардын санын алып, экини кошконго барабар.

Системанын эркиндик даражасынын саны системанын варианттуулугун көрсөтөт. Эркиндик даражасынын саны (белгилүү чекте өзгөрткөндө) гетерогендик системадагы фазалык тең салмактуулукту өзгөртпөгөн көз карандысыз чоңдуктардын санына барабар.

(7.11) теңдеме боюнча эркиндик даражасынын саны компоненттердин саны көбөйгөндө көбөйөт, ал эми фазалардын саны көбөйгөндө азаят.  $C = 0$  болгондо системадагы тең салмактуулукта болгон фазалардын саны эң чоң болот.

Системалар фазалардын санына жараша бир фазалуу, эки фазалуу жана башкаларга, ал эми компоненттердин санына жараша - бир компоненттүү, эки компоненттүү, үч компоненттүү жана башкаларга, ал эми эркиндик даражасынын санына жараша - вариантсыз ( $C = 0$ ), бир варианттуу ( $C = 1$ ), эки варианттуу ( $C = 2$ ), үч варианттуу ( $C = 3$ ) жана башкаларга бөлүнүшөт.

Эгерде системадагы тең салмактуулукка сырткы чөйрөдөн температура, басымдан башка да факторлор таасир этсе (электрдик, магниттик талаалар), анда сырткы факторлордун саны экиден ашык болот. Эгерде системадагы тең салмактуулукка таа-

сир эткен сырткы факторлордун саны  $n$  менен белгиленсе, анда (7.11) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$C = K - \Phi + n \quad (7.12)$$

Кээ бир системалардагы тең салмактуулукка басымдын же температуранын өзгөрүшү аз таасир этет. Мисалы, катуу жана суюк фазалардан турган системалардагы тең салмактуулукка басымдын өзгөрүшү таасир этпейт. Мындай системалар үчүн (7.11) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (7.13)$$

### ***7.2. Бир компоненттүү гетерогендик системалар.***

#### ***Суунун, күкүрттүн абалдык диаграммалары***

Бир компоненттүү гетерогендик системанын фазалары ар түрдүү агрегаттык абалдагы бир эле заттан турушат. Эгерде кандайдыр бир заттын бир нече кристаллдык модификациялары болсо, анда ошол модификациялардын ар бири өзүнчө фаза болот. Мисалы, күкүрттүн ромбикалык жана моноклиндик кристаллдык модификациялары, көмүртектин графит жана алмаз түрүндөгү кристаллдык модификациялары өзүнчө фаза болот. Жогоруда көрсөтүлгөн заттардын ар бир модификациясы белгилүү температурада жана басымда туруктуу.

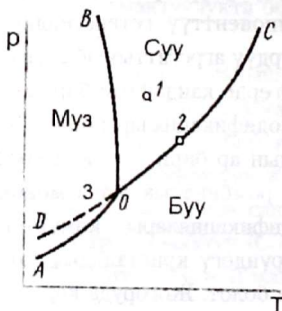
Бир компоненттүү гетерогендик системалар үчүн ( $K = 1$ ) (7.11) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$C = 3 - \Phi \quad (7.14)$$

(7.14) тендеме боюнча бир компоненттүү системалардагы тең салмактуу фазалардын саны үчтөн жогору болбойт. Ошондуктан бир компоненттүү системалар бир фазалуу, эки фазалуу жана үч фазалуу боло алышат.

Системанын абалынын жана системадагы фазалык тең салмактуулуктун системанын составынан же сырткы шарттан болгон көз карандылыкты көрсөткөн диаграмма абалдык же фазалык диаграмма деп аталат.

7.1- сүрөттө орточо басымдагы суунун абалдык диаграммасы келтирилген.



7.1-сүрөт. Суунун абалдык диаграммасы

Бул диаграмма эки өлчөмдүү болот, анткени тик бурчтуу координаталар системасынын окторуна эки өзгөрүлмө чоңдуктар келтирилген (температура,

басым). Үч ийри сызыктар диаграмманы үч талаага бөлөт. Ар бир талаа суунун өзүнчө бир агрегаттык абалына (сууга, музга, бууга) туура келет. Ийри сызыктар эки фазанын ортосундагы тең салмактуулукту көрсөтөт. Ийри сызык ОС суунун каныккан буусунун басымынын температурадан болгон көз карандылыгын көрсөтөт. Бул ийри сызык бууга айлануу сызыгы деп аталат. ОВ сызыгы балкып эрүү сызыгы деп аталат жана ал суунун тоңуу температурасынын сырткы басымдан болгон көз карандылыгын, ал эми АО ийри сызыгы - кургак буулантып айдоо сызыгы деп аталат жана ал муздун үстүндөгү буунун басымынын температурадан болгон көз карандылыгын көрсөтөт. О чекитинде буу, суу жана муз тең салмактуулукта болот жана ал чекит үчтүк чекит деп аталат. Бул чекиттин координатасы  $P = 4,579$  мм. сым. мам.,  $T = 273,16$  К ( $t = 0,01$  °С).

Суунун абалдык диаграммасынан кээ бир участкаларында Гиббстин фазалар эрежесинин колдонулушун карап көрөбүз. Ал үчүн диаграммада үч чекитти белгилеп алабыз жана ар бир чекит үчүн эркиндик даражасынын санын аныктайбыз.

1-чекитте система бир фазадан, суудан турат, ошондуктан (7.11) теңдеме боюнча  $C = 3 - 1 = 2$  жана система эки варианттуу. Системанын эки варианттуулугу төмөнкүдөй түшүнүүгө болот: бул шартта системага таасир этүүчү эки параметрди (тем-

ператураны жана басымды) белгилүү чекте өзгөрткөндө системадагы тең салмактуулук сакталат.

2-чекитте система эки фазадан ( $\Phi = 2$ ) суудан жана буудан турат. Ошондуктан система бир варианттуу болот ( $C = 3 - 2 = 1$ ), мындайча айтканда бир эле параметрди өзгөрткөндө системанын тең салмактуулугу өзгөрбөйт. Мисалы, температураны же басымды белгилүү чекте өзгөрткөндө системадагы тең салмактуулук сакталат.

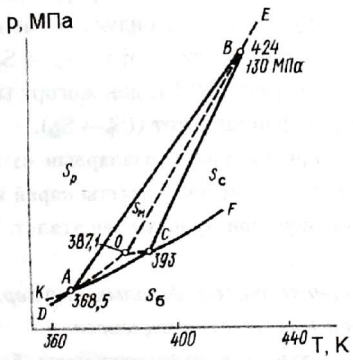
3-чекитте система үч фазадан ( $\Phi = 3$ ) суудан, буудан жана муздан тургандыктан эркиндик даражасынын саны  $C = 3 - 3 = 0$  барабар болот. Бул учурда системага таасир этүүчү параметрлерди өзгөртүүгө болбойт, анткени кандайдыр бир параметр өзгөрсө, анда системадагы берилген фазалык тең салмактуулук бузулат.

Жогоруда көрсөткөндөй, күкүрт кристаллдык түрдө ромбикалык ( $S_p$ ) жана моноклиндик ( $S_M$ ) модификацияда боло алат. Ошондуктан күкүрт төрт фазаны пайда кылат -эки кристаллдык, суюк ( $S_C$ ) жана бууну ( $S_B$ ).

Күкүрттүн абалдык диаграммасы төрт талаадан турат (7.2-сүрөт). Талааларды белгөн сызыктар эки фазанын тең салмактуулук шартын көрсөтөт. А, В, С чекиттеринде үчтөн фаза термодинамикалык тең салмактуулукта болушат. О үчтүк чекитте ромбикалык күкүрт ( $S_p$ ), өтө муздатылган суюк күкүрт



( $S_C$ ) жана моноклиндик күкүрт ( $S_M$ ) тең салмактуулукта болот. Бул үч фаза метастабилдик системаны же болбосо салыштырмалуу туруктуу абалда болгон системаны пайда кылышат. Системанын метастабилдүүлүгү мындайча түшүндүрүлөт: тең салмактуу шартта фаза бири - бирине өтүүгө аракет кылышпайт, аларды көпкө кармаганда же моноклиндик күкүрттүн кристаллдарын кошкондо фазанын үчөө моноклиндик күкүрткө өтөт. Анткени О чекитинде, берилген шартта, моноклиндик күкүрт термодинамикалык туруктуу жалгыз фаза болот.



7.2-сүрөт. Күкүрттүн абалдык диаграммасы

Эгерде катуу зат бир канча кристаллдык полиморфтук модификацияларды пайда кыла турган

болсо, анда Р - Т абалдык диаграммада монотроптук жана энантиотроптук фазалык өтүүлөрдү байкоого болот.

Энантиотроптук айлануу деп, шартка жараша өз алдынча түз жана тескери багытта жүргөн эки кристаллдык модификациянын өз ара айлануусу аталат. Бул айланууну күкүрттүн абалдык диаграммасынан көрүүгө болот. А чекитине туура келген температурада (368,5 К) моноклиндик күкүрттүн буусунун басымы ромбикалык күкүрттүн буусунун басымына барабар болот. Ал эми бул температурадан төмөнкү температурада  $T_1$  моноклиндик күкүрттүн буусунун басымы жогору болот, ошондуктан моноклиндик күкүрт ромбикалык күкүрткө өтөт ( $S_M \rightarrow S_P$ ). Эгерде ромбикалык күкүрттү 368,5 К ден жогору ысытканда ал моноклиндик формага өтөт ( $(S_P \rightarrow S_M)$ ).

Эгерде кристаллдык фазалардын өз ара айлануулары өз алдынча бир эле багытты карай жүрсө, анда мындай айлануу монотроптук деп аталат.

### *7.3.Биринчи тектеги фазалык өтүүлөр. Клапейрон-Клаузиустун тендемеси*

Таза заттын тең салмактуулукта болгон бир канча фазаларынан турган системада зат бир фазадан башка фазага өтүшү мүмкүн. Мындай өтүүлөр фазалык өтүүлөр же агрегаттык абалдын айлануулары деп аталат.

Биз тең салмактуулук шартта 1 моль заттын бир фазадан (I) экинчи фазага (II) өтүү процессин карап көрөлү. Фазалардын ортосундагы тең салмактуулуктун шарты ошол фазалардагы заттын химиялык потенциалдарынын теңдештиги :

$$d\mu^I = d\mu^{II} \quad (7.15)$$

Мурда белгилүү болгондой, биринчи (I) жана экинчи (II) фазадагы заттын химиялык потенциалынын өзгөрүшү төмөнкүгө барабар:

$$\left. \begin{aligned} d\mu^I &= -S^I dT + V^I dp \\ d\mu^{II} &= -S^{II} dT + V^{II} dp \end{aligned} \right\} \quad (7.16)$$

(7.16) теңдемеден  $d\mu^I$  жана  $d\mu^{II}$  маанилерин (7.15) теңдемеге коюп, математикалык өзгөртүү жүргүзөбүз.

$$S^I dT + V^I dp = -S^{II} dT + V^{II} dp \quad (7.17)$$

$$(S^{II} - S^I) dT = (V^{II} - V^I) dp \quad (7.18)$$

$$\Delta S dT = \Delta V dp \quad (7.19)$$

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT} \quad (7.20)$$

$\Delta S$  жана  $\Delta V$  фазалык өтүүнүн негизинде заттын энтропиясынын жана көлөмүнүн өзгөрүшү

$$\Delta S = S^{II} - S^I; \quad \Delta V = V^{II} - V^I \quad (7.21)$$

Заттын энтропиясынын өзгөрүшү кайталанма изотермикалык фазалык өтүүлөр үчүн төмөнкүгө барабар:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{ф.өт.}}{T} \quad (7.22)$$

$\Delta H_{\text{ф.от.}}$  - фазалык өтүүнүн жылуулугу;  $T$  - фазалык өтүүнүн температурасы.

(7.22) тедемеден  $\Delta S$  маанисин (7.20) теңдемеге койгондо, Клайперон-Клазиустун теңдемеси алынат.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.от.}}}{T \cdot \Delta V} \quad (7.23)$$

Клапейрон-Клазиустун теңдемесинин (7.23) ар түрдүү фазалык өтүүлөргө колдонулушун карап көрөбүз. Биринчи тектеги фазалык өтүү деп, зат кандайдыр бир фазадан башка фазага өткөндө, ошол заттын көлөмүнүн жана энтропиясынын кескин өзгөрүшү менен жана тең салмактуулуктагы эки фазанын химиялык потенциалдарынын теңдештиги менен мүнөздөлгөн фазалык өтүү аталат. Мындай өтүүлөргө төмөнкү агрегаттык айлануулар кирет: балкып эрүү, буулануу, кургак булануу, кайноо ж.б.

**Балкып эрүү процесси.** Бул процесс үчүн Клапейрон - Клазиустун теңдемесин төмөндөгүдөй жазып алууга болот:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{эр.}}}, \quad (7.24)$$

$\frac{dT}{dp}$  - басым бирге өзгөргөндө балкып эрүү температурасынын өзгөрүшү;  $T$  - балкып эрүү температурасы;  $\Delta H_{\text{б.эр}}$  - балкып эрүү жылуулугу;  $\Delta V = V_{\text{с}} - V_{\text{к}}$  - балкып эрүү процессиндеги көлөмдүн өзгөрүшү;  $V_{\text{с}}$  - суюк абалдагы заттын көлөмү;  $V_{\text{к}}$  - катуу абалдагы заттын көлөмү.

$\frac{dT}{dP}$  - туундусунун белгиси көлөмдүн өзгөрүшүнүн белгисинен көз каранды.

Эгерде  $V_c > V_k$ , болсо анда  $\Delta V > 0$

жана  $\frac{dT}{dP} > 0;$  (7.25)

Эгерде  $V_c < V_k$ , болсо анда  $\Delta V < 0$

жана  $\frac{dT}{dP} < 0;$  (7.26)

Балкып эрүү процесси үчүн Клайперон-Клаузиустун теңдемеси интегралдык формада төмөнкүдөй жазалат:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{б.эр.}}} \quad (7.27)$$

**Буулануу процесси.** Буунун көлөмү  $V_6$  суюктуктун көлөмүнө  $V_c$  салыштырмалуу бир канча эсе чоң, ошондуктан  $\Delta V = V_6 - V_c \approx V_6$ .

Эгерде буу идеалдык газдардын законуна баш ийсе, анда Клайперон - Менделеевдин теңдемесинен 1 моль зат үчүн буунун көлөмү төмөнкүгө барабар болот:

$$V_6 = \frac{RT}{p} \quad (7.28)$$

Буулануу процесси үчүн Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{буу}} P}{RT^2} \quad (7.29)$$

же

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{буу}}}{RT^2}, \quad (7.30)$$

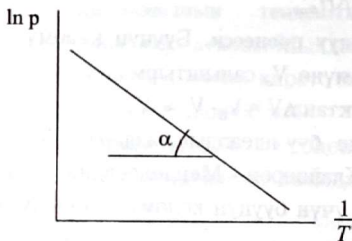
$\Delta H_{\text{буу}}$  - молярдык буулануу жылуулугу;  $T$  - кайноо температурасы.

$\Delta H_{\text{буу}}$ ,  $R$ ,  $T$  оң болгондуктан  $d \ln p / dT$  оң болот, ошондуктан температура жогорулаганда суюктуктун үстүндөгү каныккан буунун басымы жогорулайт.

$\Delta H_{\text{буу}}$  туруктуу деп (7.30) теңдемеден интеграл алабыз

$$\ln p = C - \frac{\Delta H_{\text{буу}}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (7.31)$$

$C$  - интегралдоонун константасы.



7.3-сүрөт. Буунун басымынын температурадан болгон көз карандылыгы

(7.31) теңдеме боюнча  $\ln p$  нин  $1/T$  дан болгон көз карандылыгы сызыктуу (7.3-сүрөт). Бул көз карандылыктан буулануу жылуулугун аныктоого болот.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{\text{буу}}}{R} \quad (7.32)$$

же

$$\Delta H_{\text{буу}} = R \operatorname{tg} \alpha \quad (7.33)$$

#### **7.4. Эки компоненттүү гетерогендик системалар жана алардын абалдык диаграммалары**

Эки компоненттүү системаларды сүрөттөгөн абалдык теңдемелердеги өзгөрүлмө чондуктардын саны төрткө барабар:  $T, P, C_1, C_2$ . Ошондуктан мындай системалардын абалдык диаграммасын түзүү үчүн төрт өлчөмдөгү координаталык системасын колдонуу керек болот. Бирок мындай диаграмманы түзүү мүмкүн эмес, ошондуктан концентрациялардын ордуна биринчи компоненттин молдук үлүшү  $\chi_1$  алынат, ал эми  $\chi_2 = 1 - \chi_1$ . Көз карандысыз үч чондук  $T, P, \chi_1$  боюнча системанын көлөмдүк абалдык диаграммасы алынат. Үч өлчөмдөгү диаграмма төрт өлчөмдөгү диаграмманын мейкиндиктеги проекциясы катарында каралат.

Эгерде эки компоненттүү системалардагы айлануулар туруктуу басымда каралса, анда системаны мүнөздөө үчүн температуралык жана составдык эки октон турган абалдык диаграмманы колдонуу жетиштүү. Бул диаграмма көлөмдүк диаграмманын басым огуна перпендикуляр болгон тегиздик менен кесилишине барабар.

Эки компоненттүү системалардын абалдык диаграммаларына эвтектикалуу, конгруэнттүү жана ин-

конгруэнттүү балкып эрүүчү химиялык кошулмалары бар, катуу жана суюк фазаларында чексиз жана чектүү эригичтиги бар диаграммалар кирет.

Эки компоненттүү конденсацияланган системалар үчүн Гиббстин фазалар эрежесинин теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (7.34)$$

$K = 2$  болгондуктан (7.34) теңдеме төмөнкүдөй түргө келет:

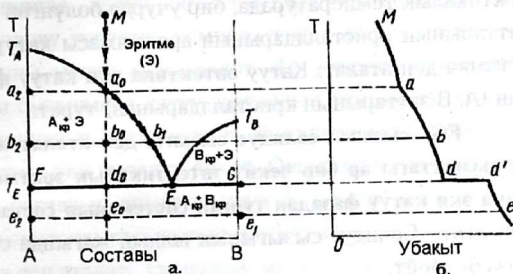
$$C = 3 - \Phi \quad (7.35)$$

Конденсацияланган системаларга басым таасир этпейт, ошондуктан системага сырткы чөйрөдөн таасир эткен чоңдуктардын саны бирге барабар.

(7.35) теңдеме боюнча эки компоненттүү системадагы тең салмактуу фазалардын саны  $\Phi = 3$  төн ( $C = 0$ ), ал эми системанын эркиндик даражасынын саны  $C = 2$  ден ашпайт ( $\Phi = 1$ ).

Эки компоненттүү конденсацияланган системалардын абалдык диаграммаларынын негизги түрлөрүнүн бири болуп эвтектикалуу абалдык диаграмма болот. Эвтектикалуу диаграмма эки компоненттүү эритмени кристаллдаштырганда, ар бир компоненттин өзүнчө таза кристаллдары болүнгөндө алынат. Мындайча айтканда А жана В компоненттери бири-биринде суюк абалда чексиз эрийт, ал эми катуу түрдө бири-бири менен химиялык кошулманы же катуу эритмени пайда кылбайт (7.4-сүрөт, а).





7.4-сүрөт. Эвтектикалуу эки компоненттүү системанын абалдык диаграммасы (а) жана муздатуу ийри сызыгы (б)

Эки компоненттүү системалардын абалдык диаграммалары муздатуу ийри сызыктарынын негизинде түзүлөт (7.4-сүрөт, б).

$T_A E$  жана  $T_B E$  сызыктары ликвидус сызыктары деп аталат.  $T_A E$  сызыгы эритме менен А затынын кристаллдарынын ортосундагы тең салмактуулукту, ал эми  $T_B E$  сызыгы эритме менен В затынын кристаллдарынын ортосундагы тең салмактуулукту көрсөтөт. Е чекити температураны жана А, В заттарынын кристаллдары менен тең салмактуу болгон эритменин составын мүнөздөйт. Е чекити эвтектикалык чекит деп аталат жана ошол чекитке туура келген эритме эвтектикалык эритме, ал эми температура эвтектикалык температура деп аталат. Эритмеден, эв-

тектикалык температурада, бир учурда бөлүнгөн А, В заттарынын кристаллдарынын аралашмасы катуу эвтектика деп аталат. Катуу эвтектика эки катуу фазадан (А, В заттарынын кристаллдарынан) турат.

FG сызыгы солидус сызыгы деп аталат жана ал сызыктагы ар бир чекит эвтектикалык эритмеден жана эки катуу фазадан турган системанын составын көрсөтөт. Солидус сызыгынын ылдый жагында суюк фаза болбойт.

Диаграммадагы М фигуративдик чекитине туура келген эритменин тоңуу процессин карап көрөлү. Фигуративдик чекит деп, диаграммадагы системанын составын жана анын температурасын жалпысынан мүнөздөгөн чекит аталат. М чекитинен  $a_0$  чекитине чейин эритменин температурасы төмөндөйт, ал муздатуу ийри сызыгында  $M_a$  участкасына туура келет.  $a_0$  чекитинен баштап А затынын биринчи кристаллдары түшө баштайт. Системанын андан ары муздатканда эритмеден А затынын кристаллдары түшө берет, ал эми эритме В компонентине байыйт. Ошентип эритменин составы эвтектикалык составка жеткенде эритмеден А, В заттарынын кристаллдары бирдей түшөт. Эритмеден А затынын кристаллдары бөлүнгөндө кристаллдашуу процесси кошумча жылуулукту бөлүп чыгаруу менен жүрөт, ошондуктан температуранын төмөндөшү азаят жана муздатуу ийри сызыгынын жантайышы өзгөрөт (ад участогу). d

чекитинде катуу эвтектиканын кристаллдарынын бөлүнүшү туруктуу температурада жүрөт, ал  $dd'$  түз сызыгы менен мүнөздөлөт.  $d'e$  участкасы муздатуу ийри сызыгында катуу заттардын температурасынын төмөндөшүн көрсөтөт.  $b_0$  фигуративдик чекитинде система эки фазалуу болот. Ошол чекиттеги эритменин составын аныктоо үчүн  $b_0$  чекити аркылуу  $b_1b_2$  горизонталдык сызыгын жүргүзөбүз, ал сызык коннода деп аталат. Рычагдын эрежеси боюнча  $b_0$  чекити  $b_1b_2$  сызыгын системанын фазаларынын массасына карама - каршы болгон сызыктарга бөлөт.

$$\frac{\text{Кристалл. массасы}}{\text{Эритменин массасы}} = \frac{b_0b_1}{b_0b_2} \quad (7.36)$$

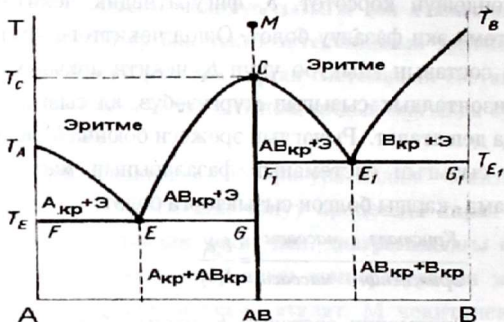
Эритменин составын  $b_1$  чекити боюнча аныктоого болот.

Эки компонентүү системанын эвтектикалуу абалдык диаграммасын Гиббстин фазалар эрежесинин негизинде изилдейбиз. М чекитинде система жалгыз эритмеден тургандыктан ал бир фазалуу болот, ал эми системанын эркиндик даражасынын саны  $C = 3 - 1 = 2$ . Ошондуктан система эки варианттуу, мындайча айтканда белгилүү чекте эритменин температурасын жана составын өзгөртүүгө болот.

$a_0$  чекитинде система эки фазадан, А затынын кристаллдарынан жана эритмеден турат ( $\Phi = 2$ ), ал эми  $C=3 - 2=1$ . Система бир варианттуу, ошондуктан

бир эле составды өзгөрткөндө системадагы фазалык тең салмактуулук сакталат.

$b_0$  чекитинде да система бир варианттуу жана эки фазалуу болот.



7.5-сүрөт. Конгруэнттүү балкып эрүүчү химиялык кошулмаларды пайда кылуучу эки компоненттүү системанын абалдык диаграммасы

$d_0$  чекитинде система үч фазадан A, B заттарынын кристаллдарынын жана эритмеден ( $\Phi = 3$ ) турат, ошондуктан система вариантсыз болот ( $C = 3 - 3 = 0$ ). Бул шартта тең салмактуу гетерогендик системанын эч бир параметрин өзгөртүүгө болбойт. Эгерде температура же эритменин составы өзгөрсө, анда системадагы тең салмактуулук бузулат.

$e_0$  чекитинде система эки фазалуу (A, B заттарынын кристаллдары) жана бир варианттуу ( $C = 3 - 2$

= 1) болот. Ошондуктан системага таасир эткен параметрлерден температураны өзгөртүүгө болот.

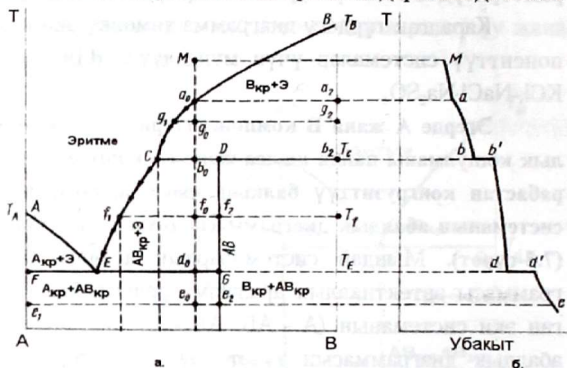
Каралган түрдөгү диаграмма төмөнкү эки компоненттүү системалар үчүн мүнөздүү: Cd-Bi, AgCl-KCl, NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Эгерде А жана В компоненттери катуу химиялык кошулманы пайда кылса жана ал кошулма ажырабастан конгруэнттүү балкып эресе, анда мындай системанын абалдык диаграммасы төмөнкүдөй болот (7.5-сүрөт). Мындай системалардын абалдык диаграммасы эвтектикалык аралашмаларды пайда кылган эки системанын (А - АВ, АВ - В) биргелешкен абалдык диаграммасын түзөт. Бул сүрөттөгү диаграммага Mg-Ca системасы ээ болот.

Ал эми инконгруэнттүү балкып эрүүчү химиялык кошулмаларды пайда кылуучу системалардын абалдык диаграммасы 7.6-сүрөттө келтирилген.

Инконгруэнттүү балкып эрүүчү АВ кошулмасы  $T_C$  дан төмөнкү температурада туруктуу болот, ал эми  $T_C$  дан жогорку температурада кошулма АВ, балкып эригенде, эки фазага - В компонентинин кристалларына жана эритмеге ажырайт. Системадагы фазалык өзгөрүүлөрдү изилдөө үчүн кандайдыр бир М чекитин тандап алабыз. М чекити белгилүү температурада жана составка ээ болгон эритмени көрсөтөт. М чекитинен  $a_0$  чекитине чейин эритменин температурасы төмөндөйт.  $a_0$  чекитинен баштап В затынын кристал-

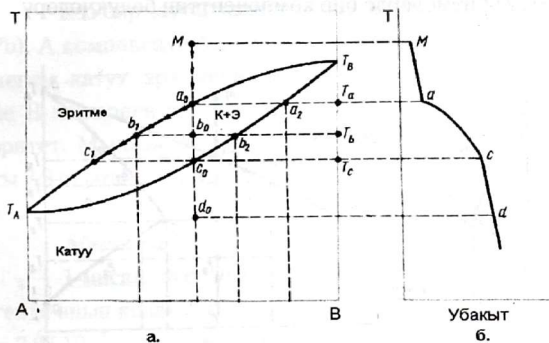
лдары түшө баштайт, ал эми  $b_0$  чекитинен баштап АВ химиялык кошулмасынын кристаллдары пайда болот.



7.6-сүрөт. Инконгруэнттүү балкып эрүүчү химиялык кошулмаларды пайда кылуучу эки компоненттүү системанын абалдык диаграммасы (а) жана муздатуу ийри сызыгы (б)

$d_0$  чекитинен баштап эвтектикалык аралашма (А + АВ) түшөт.  $b_0$  чекитинде АВ кошулмасынын кристаллдары бөлүнүп чыкканда эритменин составын туруктуу кармоо үчүн мурда түшкөн В компонентинин кристаллдары эритмеде эрий баштайт. С чекити перитектикалык же өтмө,  $T_C$  температурасы перитектикалык, ал эми эритме перитектикалык эритме деп аталат.

Перитектикалык чекитте тең салмактуулукта үч фаза болот. Ал фазалар эритме, В затынын жана АВ кошулмасынын кристаллдары. Перитектикалык чекиттин эвтектикалык чекиттен айырмасы, перитектикалык чекитте бир катуу зат бөлүнүп чыкса, экинчи бир катуу зат эритмеде эрийт.

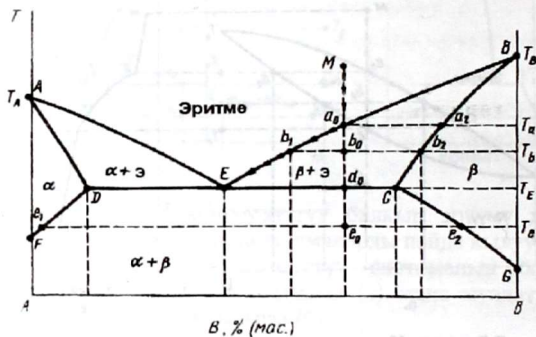


7.7-сүрөт. Катуу жана суюк абалдарда чексиз эриген эки компоненттүү системанын абалдык диаграммасы (а) жана муздау ийри сызыгы (б)

$b_0$  чекитиндеги тоңуу процесси мурда түшкөн В затынын кристаллдарынын толук эриши менен токтойт жана система эритмеден жана АВ кошулмасынын кристаллдарынан турат.

Биз изилдегендей диаграммага  $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$  кошулмасын пайда кылган  $\text{CaSiO}_3\text{-BaSiO}_3$  системасы ээ.

Кээ бир заттар бири-бири менен катуу эритмелерди пайда кылыпшат ( $\text{Cu}-\text{Au}$ ,  $\text{NaCl}-\text{AgCl}$ ). Катуу эритме деп, эки же андан көп сандагы компоненттерден турган, составы өзгөрүлмө, бир өңчөй системалар аталат. Катуу эритмелер эки түргө бөлүнүшөт: сиңирилген жана айырбашталган болуп. Сиңирилген катуу эритмелерде бир компоненттин бөлүкчөлөрү



7.8-сүрөт. Чектүү катуу эритмелерди пайда кылган эки компоненттүү системанын абалдык диаграммасы:  $\alpha$  - A компонентиндеги B компонентинин катуу эритмеси;  $\beta$  - B компонентиндеги A компонентинин катуу эритмеси

башка компоненттин кристаллдык торчосунун түйүндүлөрүнүн ортосуна жайгашат, ал эми айырбашталган катуу эритмелерде бир компоненттин



бөлүкчөлөрү башка компоненттин кристаллдык торчосунун түйүндөрүно экинчи компонентти алмаштырат.

Катуу жана суюк абалдарда чексиз эригич компоненттерден турган системалардын абалдык диаграммасы төмөнкүдөй түргө ээ болот (7.7-сүрөт).

Кээ бир заттар катуу абалда чектүү эришет (Bi-Pb). А компоненти белгилүү сандагы В компоненти менен катуу эритмени пайда кылат жана тескеринче В компонентти А компоненттин белгилүү чекте эритет. Мындай системалардын абалдык диаграммасы 7.8-сүрөттө келтирилген.

### **Мисалдар**

**1-мисал.** Эгерде 1 кг дифениламин балкыш эригенде анын көлөмү  $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  га көбөйсө жана  $dT/dP = 2,67 \cdot 10^{-7}$  град  $\text{м}^2/\text{н}$  болсо, дифениламиндин молдук эрүү жылуулугун эсептегиле. Дифениламиндин эрүү температурасы  $54^\circ\text{C}$ , молекулалык массасы - 169.

**Чыгарылышы.** Дифениламиндин молдук эрүү жылуулугун Клапейрон-Клаизиустун теңдемесинин

негизинде чыгарабыз:  $\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$ ,  $\frac{dT}{dP}$  - басым өзгөр-

гөндө фазалык өтүүнүн температурасынын өзгөрүшүн мүнөздөгөн коэффициент;  $T$  - фазалык өтүүнүн абсолюттук температурасы;  $\Delta V = V_2 - V_1$  - фа-

залык өтүүдөгү көлөмдүн өзгөрүшү;  $\Delta H$  - фазалык өтүүнүн жылуулугу.

$$T = 273 + 54^{\circ} = 327 \text{ K}$$

$$\Delta V = 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot 169 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\Delta H = \frac{327 \cdot 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot 169 \cdot 10^{-3}}{2,67 \cdot 10^{-7}} =$$

$$= 19,84 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

**2-мисал.** 70 жана 80° С да этанолдун буусунун басымы 540,9 жана 811,8 мм сым. мам. на барабар. Этанолдун салыштырмалуу буулануу жылуулугун эсептегиле.

**Чыгарылышы:** 1. Буулануу процесси үчүн Клапейрон-Клаузиустун теңдемесин интегралдык түрдө төмөнкүдөй жазып алабыз:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$\Delta H$  - молдук буулануу жылуулугу, Дж/моль;  $R = 8,31$  Дж/моль град;  $P_1, P_2$  -  $T_1$  жана  $T_2$  чи температурадагы заттын буусунун басымы.

$$T_1 = 273 + 70^{\circ} = 343 \text{ K};$$

$$P_1 = 540,9 \text{ мм сым. мам.}$$

$$T_2 = 273 + 80^{\circ} = 353 \text{ K};$$

$$P_2 = 811,8 \text{ мм сым. мам.}$$

$$\Delta H = 2,3R \lg \frac{P_2}{P_1} \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) =$$

$$2,31 \cdot 8,31 \lg \frac{811,9}{540,9} \cdot \frac{343 \cdot 353}{353 - 343} =$$

$$= 2,3 \cdot 8,31 \cdot 0,176 \cdot 1210,9 = 40729 \text{ Дж / моль.}$$

2. Этанолдун молярдык буулануу жылуулугуна салыштырмалуу буулануу жылуулугуна өтөбүз:

$$M_{C_2H_5OH} = 46;$$

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{мол}}}{M_{C_2H_5OH}} = 885,4 \text{ Дж / г}$$

**3-мисал.** 760 мм сым. мам. басым астында,  $34,66^\circ\text{C}$  кайноо температурасында диэтил эфиринин салыштырмалуу буулануу жылуулугу  $360,242 \text{ кДж/кг}$  га барабар. 740 мм сым. мам. басым астындагы эфирдин кайноо температурасын тапкыла.

**Чыгарылышы.** Буулануу процесси үчүн Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси интегралдык формада төмөнкүдөй жазылат:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2,3R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

Ушул теңдемеден эфирдин кайноо температурасы  $T_2$  ни табабыз:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{2,3RT_1 \lg \frac{P_2}{P_1}}{\Delta H}$$

Маселенин шарты боюнча:

$$T_1 = 273 + 34,66 = 307,66 \text{ К;}$$

$$M_{C_2H_5OH} = 74$$

$$\Delta H = 360,242 \cdot 74 = 26657,9 \text{ Дж/моль}$$

$$1 - \frac{307,66}{T_2} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 307,66 \text{lg} \frac{740}{760}}{26657,9};$$

$$1 - \frac{307,66}{T_2} = -0,0026;$$

$$T_2 = \frac{307,66}{1,0026} = 306,86 \text{ K};$$

$$t_2 = 306,86 - 273 = 33,86^\circ\text{C}$$

### **Өз алдынча чыгарууга маселелер**

1. Үчтүк чекиттеги температурада (234,3 К) катуу сымалтын балкып эрүү жылуулугу, суюк жана катуу сымалтын тыгыздыктары төмөнкүгө барабар:  $11,8 \cdot 10^3$  Дж/кг,  $13690 \text{ кг/м}^3$  жана  $14193 \text{ кг/м}^3$ . Сымалтын балкып эрүү температурасы  $235,33 \text{ К}$  ге барабар болгондогу басымды эсептегиле.

Жообу:  $1,947 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ .

2. Эгерде  $273,16 \text{ К}$  де муздун эрүү жылуулугу  $3,34 \cdot 10^5$  Дж/кг болсо, ал эми ушул эле температурада суунун жана муздун буусунун басымдары бири-бирине барабар болсо ( $6,104 \cdot 10^2 \text{ н/м}^2$ ),  $272 \text{ К}$  деги суунун жана муздун буусунун басымынын айырмасын чыгаргыла.

Жообу:  $\Delta P = 5,998 \text{ н/м}^2$ .

3. Ромбикалык күкүрттү ысытканда ал моноклиндик күкүрткө өтөт, ушул учурдагы көлөмдүн өзгөрүшү  $0,0000138 \text{ м}^3/\text{кг}$  ды түзөт. Өтүүнүн  $1,0133 \cdot 10^5$

н/м<sup>2</sup> басымдагы температурасы 96,7<sup>0</sup>С, ал эми температуранын басымдан өзгөрүшү  $dT/dP = 3,2567 \cdot 10^7$  град м<sup>2</sup>/н коэффициенттери менен аныкталат. Өтүү жылуулугун эсептегиле.

Жообу: 501,243 кДж/кг - атом.

4. Эгерде калайдын салыштырмалуу эрүү жылуулугу 59,413 Дж/г, эрүү температурасы 232<sup>0</sup>С, катуу калайдын тыгыздыгы 7,18 г/см<sup>3</sup>,  $dT/dP = 3,2567 \cdot 10^8$  град м<sup>2</sup>/н болсо, 10 кг калай эригенде анын көлөмүнүн өзгөрүшүн аныктагыла.

Жообу: 35,6 см<sup>3</sup>/г.

5. Эгерде калайдын салыштырма эрүү жылуулугу 59,413 Дж/г, катуу калайдын тыгыздыгы 7,18 г/см<sup>3</sup>,  $dT/dP = 3,2567 \cdot 10^8$  град м<sup>2</sup>/н болсо, кадимки эрүү температурасында 232<sup>0</sup> С да суюк калайдын салыштырмалуу көлөмүн аныктагыла.

Жообу: 0,147 см<sup>3</sup>/г.

6. Нафталиндин эрүү температурасы 79,9<sup>0</sup>С га, анын эрүү жылуулугу 149,034 Дж/га барабар, суюк жана катуу нафталиндин салыштырмалуу көлөмдөрүнүн айырмасы  $0,146 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг га барабар. Эгерде басым 1 н/м<sup>2</sup> ка өзгөрсө, анда нафталиндин эрүү температурасынын өзгөрүшүн эсептегиле.

Жообу:  $0,0046 \cdot 10^{-5}$  град м<sup>2</sup>/н.

7. 52,7<sup>0</sup>С да жана  $1,0133 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup> басымда мөмдүн эрүү жылуулугу 147,904 кДж/кг га барабар, ал эми эрүү процессиндеги салыштырмалуу көлөмдүн өсүшү

$0,125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$  ды түзөт.  $10,133 \cdot 10^{-5} \text{ н/м}^2$  басым астындагы момдун эрүү температурасын аныктагыла.

Жообу:  $52,95^\circ\text{C}$ .

8.  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  басым астындагы ромбикалык күкүрттүн моноклиндик күкүрткө өтүү процессинин температурасы  $95,6^\circ\text{C}$  га, өтүү жылуулугу  $13,054 \text{ кДж/кг}$  га, ал эми  $dT/dP = 0,0394 \cdot 10^{-5} \text{ град м}^2/\text{н}$  го барабар. Ромбикалык жана моноклиндик күкүрттүн көлөмдөрүнүн айырмасын аныктагыла.

Жообу:  $0,1395 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

9. Бензолдун эрүү температурасы  $5,6^\circ\text{C}$ , суюк жана катуу бензолдун салыштырмалуу көлөмдөрүнүн айырмасы  $1,301 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  га барабар. Басым  $101,33 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка чейин көбөйгөндө бензолдун эрүү температурасынын өзгөрүшүн аныктагыла. Бензолдун эрүү жылуулугу  $128,031 \text{ кДж/кг}$ .

Жообу:  $0,284^\circ$ .

10. Эгерде диэтиламиндин кадимки кайноо температурасы  $58^\circ\text{C}$ , ал эми буу пайда болуу жылуулугу  $27844,52 \text{ Дж/моль}$  болсо, анда диэтиламин  $20^\circ\text{C}$  да кандай басым астында кайнайт?

Жообу:  $206 \text{ мм сым. мам.}$

### *Текшерүү суроолору*

1. Гетерогендик система деген эмне?
2. Фаза, компоненттин аныктамаларын бергиле.

ле.

3. Фазалык тең салмактуулуктун жалпы шартын келтиргиле.
4. Гиббстин фазалар эрежесинин туюнтулушун жазгыла. Эркиндик даражасынын маанисин түшүндүргүлө.
5. Бир компоненттүү гетерогендик системага мисал келтиргиле.
6. Суунун абалдык диаграммасын анализдегиле.
7. Эвтектиканы пайда кылган эки компоненттүү гетерогендик системанын абалдык диаграммасын анализдегиле.
8. Инконгруэнттүү балкып эрүүчү кошулманы пайда кылган эки компоненттүү гетерогендик системанын абалдык диаграммасынын өзгөчөлүгүн түшүндүргүлө.
9. Конгруэнттүү балкып эрүүчү кошулманы пайда кылган эки компоненттүү гетерогендик системанын абалдык диаграммасын мүнөздөгүлө.
10. Чектүү жана чексиз катуу эримелерди пайда кылган эки компоненттүү гетерогендик системанын абалдык диаграммаларын анализдегиле.

## 8-ГЛАВА. ХИМИЯЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУ-ЛУК

### 8.1. Массалардын таасир этүү закону. Химиялык тең салмактуулуктун константасы

Эгерде жүрүп жаткан химиялык реакция кайталанма болсо, анда бир канча убакыттан кийин система тең салмактуулук абалга келет же болбосо системада химиялык тең салмактуулук орнотулат. Тең салмактуулук шартта реакциянын негизинде канча зат пайда болсо, ошончо зат баштапкы заттарга ажырайт. Ошентип, химиялык тең салмактуулук учурунда, убакыт ичинде, химиялык системаны түзгөн заттардын молекуласынын саны өзгөрүлбөйт жана ал туруктуу болот. Химиялык тең салмактуулук бул тынчтык абал эмес, анткени сырткы шарт өзгөргөндө ал да өзгөрөт жана сырткы шарт баштапкы абалга кайра келсе, анда химиялык тең салмактуулук да баштапкы абалга кайра келет. Ал эми сырткы шарттын чексиз аз өзгөрүшү химиялык тең салмактуулуктун чексиз аз өзгөрүшүнө алып келет.

Ошентип, химиялык реакцияны термодинамикалык тең салмактуу процесс катарында карап, химиялык тең салмактуулукка термодинамикалык тең салмактуулуктун жалпы шарттарын колдонууга болот. Химиялык термодинамика, тең салмактуу реакциялык аралашманын реагенттеринин концентрация-



сын, сырткы шарттардын таасирин алдын ала билүүгө мүмкүндүк берет жана пайдалуу продуктанын максималдуу чыгышын алдын ала көрсөтөт.

Химиялык реакция жүргөн системадагы тең салмактуулукту туруктуу температурада жана басымда карап көрөбүз.



Бул реакция боюнча А, В баштапкы заттарынын молдук саны азаят, ал эми С, D продуктыларынын молдук саны көбөйөт. Ал эми реакциянын Гиббстик энергиясынын өзгөрүшү төмөнкүгө барабар болот:

$$\Delta G = c G_C + d G_D - \alpha G_A - \nu G_B, \quad (8.2)$$

$G_A, G_B, G_C, G_D$  - А, В, С, D заттарынын Гиббстик энергиясы.

А, В, С, D заттары бири-бири менен стехиометриялык коэффициенттерине жараша аракеттенишет.

Мурда белгилүү болгондой  $i$  компонентинин химиялык потенциалы ошол компоненттин Гиббстик энергиясына барабар.

$$\mu_i = G_i \quad (8.3)$$

(8.3) теңдемени эске алып, (8.2) теңдемени төмөнкүдөй жазып алабыз:

$$\Delta G = c \mu_C + d \mu_D - \alpha \mu_A - \nu \mu_B, \quad (8.4)$$

$\Delta G$  - химиялык реакциянын Гиббстик энергиясы, ал чоңдугу боюнча, заттар стехиометриялык коэффици-

енттери боюнча аракеттенишкенде Гиббстин энергиясынын өзгөрүшүнө барабар.

Эгерде реакцияга, баштапкы парциалдык басымдары  $P_A^1, P_B^1, P_C^1, P_D^1$  га барабар болгон, идеалдык газдар катышышса, анда ар бир заттын химиялык потенциалдары төмөнкүгө барабар болот:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P_A^1 \quad (8.5)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln P_B^1 \quad (8.6)$$

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln P_C^1 \quad (8.7)$$

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln P_D^1 \quad (8.8)$$

(8.5), (8.6), (8.7), (8.8) теңдемелерден  $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D$  маанилерин (8.4) теңдемеге коюп төмөнкүнү алабыз:

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \frac{P_C^{1c} \cdot P_D^{1d}}{P_A^{1a} \cdot P_B^{1b}} + (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) = \\ &= RT \ln \Pi_{P^1} - RT \ln K_P \end{aligned} \quad (8.9)$$

(8.9) теңдеме химиялык реакциянын изотермасынын теңдемеси деп аталат.

$$\Pi_{P^1} = \frac{P_C^{1c} \cdot P_D^{1d}}{P_A^{1a} \cdot P_B^{1b}} \quad (8.10)$$

$$K_P = \exp \left( -\frac{c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0}{RT} \right) \quad (8.11)$$

Эгерде химиялык реакция тең салмактуулук абалына жеткен болсо, анда тең салмактуулуктун термодинамикалык шарты  $\Delta G = 0$  болот. Ошондуктан (8.9) теңдемеден төмөнкүлөр алынат:

$$K_p = P_p \quad (8.12)$$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (8.13)$$

$P_A, P_B, P_C, P_D$  - компоненттердин тең салмактуу парциалдык басымдары;  $K_p$  - химиялык реакциянын тең салмактуулук константасы.

$K_p$  газдардын жалпы жана парциалдык басымдарынан көз каранды эмес, бирок температурадан көз каранды.

**(8.13) тендеме массалардын таасир этүү законун көрсөтөт. Массалардын таасир этүү закону заттардын тең салмактуу концентрацияларынын же парциалдык басымдарынын ортосундагы байланышты көрсөтөт. Бул закон 1867 - жылы Гульдберг жана Ваг тарабынан аныкталган.**

Мисалы:  $3H_2 + N_2 = 2NH_3$  ушул реакция үчүн  $K_p$  төмөнкүдөй туюнтулат:

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

Эгерде системанын составын молярдуулук (C), молярдуулук (m) менен көрсөтсөк, анда тең салмактуулуктун константасы төмөнкүдөй туюнтулат:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (8.14)$$

$$K_m = \frac{m_C^c \cdot m_D^d}{m_A^a \cdot m_B^b} \quad (8.15)$$

Ар түрдүү туюнтулган тең салмактуулуктун константаларынын ортосундагы байланышты карап көрөбүз. Клапейрон - Менделеевдин теңдемесинен төмөнкүнү алабыз:

$$P_i = C_i RT \quad (8.16)$$

$P_i$  маанисин (8.13) теңдемеге коебуз:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{C_C^c RT^c \cdot C_D^d RT^d}{C_A^a RT^a \cdot C_B^b RT^b} = \\ &= \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} (RT)^{(c+d-a-b)} = K_C (RT)^{\Delta n}, \end{aligned} \quad (8.17)$$

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (8.18)$$

$\Delta n = c + d - a - b$  - реакцияга катышкан газ абалындагы заттардын молунун өзгөрүшү.

$$\text{Эгерде } \Delta n = 0 \text{ болсо, анда } K_p = K_C \quad (8.19)$$

## 8.2. Химиялык реакция учурунда Гиббс менен

### Гельмгольцтун энергияларынын өзгөрүшү

Химиялык реакциянын изотермасынын теңдемеси боюнча Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү  $P_p$  жана  $K_p$  чоңдуктарынан көз каранды.

$$\Delta G = RT \ln P_p - RT \ln K_p \quad (8.20)$$

$\Delta G$  - реакциянын изобардык потенциалы деп аталат.

Эгерде  $P_p < K_p$  болсо, анда

$$\Delta G < 0 \quad (8.21)$$

Бул шартта процесс өз алдынча жүрөт жана кайталанбас болот.

Эгерде  $P_p = K_p$  болсо, анда

$$\Delta G = 0 \quad (8.22)$$

Бул шартта процесс тең салмактуулукта болот.

Эгерде  $P_p > K_p$  болсо, анда

$$\Delta G > 0 \quad (8.23)$$

Бул шартта процесс өз алдынча жүрө албайт.

Эгерде реакциянын тең салмактуу константасы жана реакцияга катышкан заттардын баштапкы концентрациялары белгилүү болсо, химиялык реакциянын изотермасынын тендемесинин негизинде реакциянын багытын алдын ала айтууга болот.

Эгерде реакцияга катышкан заттардын баштапкы парциалдык басымдары бирге барабар же  $P_p = 1$  болсо, анда (8.20) теңдеме боюнча

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p, \quad (8.24)$$

$\Delta G^0$  - реакциянын стандарттык изобардык потенциалы же реакциянын стандарттык Гиббстик энергиясынын өзгөрүшү.

Химиялык реакциянын изотермасынын тендемесин төмөнкүдөй түрдө жазыш алууга болот:

$$\Delta F = RT \ln P_c - RT \ln K_c, \quad (8.25)$$

$\Delta F$  - реакциянын Гельмгольцтук энергиясынын өзгөрүшү;

$$P_C = \frac{C_C^{lc} \cdot C_D^{ld}}{C_A^{la} \cdot C_B^{lb}} - \text{системаны түзгөн заттардын}$$

баштапкы концентрацияларынын катышы.

Эгерде реакцияга катышкан заттардын баштапкы концентрациялары бири-бирине барабар же  $P_C = 1$  болсо, анда (8.25) теңдеме боюнча

$$\Delta F^0 = - RT \ln K_C, \quad (8.26)$$

$\Delta F^0$  - реакциянын стандарттык изохордук потенциалы же реакциянын стандарттык Гельмгольцтук энергиясынын өзгөрүшү деп аталат.

Реакциянын багытын аныктоо үчүн стандарттык изобардык же изозордук теңдемелерди колдонуу ыңгайлуу. Анткени реакциянын стандарттык Гиббстик же Гельмгольцтук энергиясынын өзгөрүшүн ошол реакцияга катышкан заттардын стандарттык пайда болуу Гиббстик же Гельмгольцтук энергиясы менен аныктоого болот.

$$\Delta G_{298}^0 = c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0 - a\Delta G_A^0 - b\Delta G_B^0, \quad (8.27)$$

$\Delta G_C^0$ ,  $\Delta G_D^0$ ,  $\Delta G_A^0$ ,  $\Delta G_B^0$  - C, D, A, B компоненттеринин жөнөкөй заттардан пайда болуу стандарттык Гиббстик энергиясы, алар маалыматтагычтарда (справочниктерде) келтирилген.

**8.3. Тең салмактуулук константасынын температурадан көз карандылыгы. Реакциялардын изобарасынын жана изохорасынын теңдемелери**

Температуранын өзгөрүшү менен химиялык реакциянын тең салмактуулук абалы өзгөрөт. Ошондуктан тең салмактуулуктун константасы температурадан көз каранды. Ал көз карандылык химиялык реакциянын изотермасынын теңдемеси менен Гиббс - Гельмгольцтун теңдемесинен келип чыгат. Реакциянын изотермасынын теңдемеси:

$$\Delta G = RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p \quad (8.28)$$

Гиббс-Гельмгольцтун теңдемеси:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (8.29)$$

(8.28) теңдемеден туунду алабыз:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \ln \Pi_{p'} - R \ln K_p - RT \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (8.30)$$

(8.28), (8.29), (8.30) теңдемелерден төмөнкүлөр алынат:

$$RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \Pi_{p'} - RT \ln K_p - RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (8.31)$$

$$\Delta H = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (8.32)$$

$$\frac{d K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8.33)$$

(8.33) теңдеме химиялык реакциянын изобарасынын теңдемеси деп аталат.

Жогоркудай эле өзгөртүүлөрдөн кийин химиялык реакциянын изохорасынын теңдемесин алууга болот.

$$\frac{d K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (8.34)$$

Изобаранын жана изохоранын теңдемелери дифференциалдык формада реакциянын тең салмактуулук константасынын температурадан болгон көз карандылыгын көрсөтөт. Бул көз карандылык жылуулук эффектисинин белгиси менен аныкталат. Экзотермикалык реакциялар үчүн ( $\Delta H < 0$ ) температуранын жогорулашы менен  $K_p$  азаят. Эндотермикалык реакциялар үчүн ( $\Delta H > 0$ ) температуранын жогорулашы менен  $K_p$  көбөйөт жана тең салмактуулук түз багытка карай жылат. Ошентип  $K_p$  нын температурадан болгон көз карандылыгы Ле - Шательенин тең салмактуулуктан жылуу принцибин көрсөтөт: эгерде системага сырттан жылуулук таасир этсе, анда системада сырткы таасирге карама - каршы багыттагы процесс же болбосо жылуулукту сиңирген процесс жүрөт.

Мисалы,  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ,  $\Delta H = - 92,4$  кДж  
Бул реакция экзотермикалык процесс, ошондуктан температура жогорулаган учурда процесс тескери ба-



гытка карай жүрөт, мындайча айтканда аммиак баштапкы заттарга ажырайт.

Сандык эсептөөлөр үчүн  $\Delta H$  ты температурадан көз каранды эмес деп, изобаранын же изохоранын теңдемелерин интегралдык формада колдонуу ыңгайлуу

$$\int_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} d \ln K_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (8.35)$$

$$\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (8.36)$$

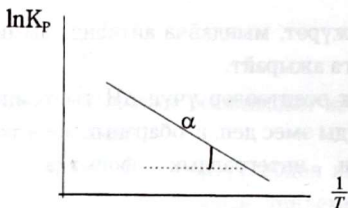
$K_{P_1}$ ,  $K_{P_2}$  -  $T_1$  жана  $T_2$  температурадагы тең салмактуулуктун константалары.

Эгерде кандайдыр бир температурада реакциянын тең салмактуулук константасы жана жылуулук эффектиси белгилүү болсо, анда (8.36) теңдеменин негизинде башка бир температурадагы тең салмактуулуктун константасын аныктоого болот.

Тең салмактуулуктун константасынын температурадан болгон көз карандылыгын график түрүндө көрсөтүү үчүн (8.33) теңдемеден анык эмес интеграл алабыз:

$$K_P = B - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} = B - \frac{A}{T} \quad (8.37)$$

$A = \frac{\Delta H}{R}$ ;  $B$  - интегралдоонун туруктуулугу.



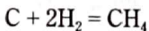
8.1 - сүрөт.  $K_p$  нын температурадан көз карандылыгы

Бул графиктен реакциянын жылуулук эффективдигин аныктоого болот.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{R}; \quad \Delta H = R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (8.38)$$

### Мисалдар

**1-мисал.** 500 К де жана туруктуу басымда көмүртек менен суутектин ортосунда метанды пайда кылуу менен гетерогендик реакция жүрөт:



Ушул шартта суутек менен метандын тең салмактуулук басымы төмөнкүгө барабар:

$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$   $P_{\text{CH}_4} = 3 \text{ атм}$ . Реакциянын негизинде 10 л.  $\text{CH}_4$  пайда болот. Тең салмактуулуктун константаларын  $K_p$ ,  $K_c$  жана реакцияга кирген көмүртектин санын аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1.  $K_p$  эсептейбиз:

$$K_p = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = \frac{0,30}{(0,45)^2} = 1,48 \text{ атм}^{-1}$$

2.  $K_c$  нын маанисин табабыз:  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$ ;  $\Delta n = 1 - 2 = -1$

$$K_c = K_p (RT) = 1,48 \cdot 0,082 \cdot 500 = 60,68 \text{ л/моль.}$$

3. Менделеев-Клапейрондун теңдемеси боюнча пайда болгон метандын санын аныктоого болот:

$$PV = \frac{m}{M} RT;$$

$$m = \frac{MPV}{RT} = \frac{0,30 \cdot 10 \cdot 16}{0,082 \cdot 500} = 1,17 \text{ г } CH_4$$

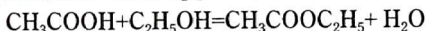
4. Реакцияга кирген көмүртектин санын төмөнкүдөй эсептейбиз.

$$12 \text{ г } C \text{ ----- } 16 \text{ г } CH_4$$

$$X \text{ г ----- } 1,17 \text{ г}$$

$$X = \frac{12 \cdot 1,17}{16} = \frac{14,04}{16} = 0,88 \text{ г } C$$

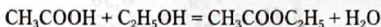
**2-мисал.** Төмөнкү реакциянын



тең салмактуулук константасы 4 кө барабар. Эгерде реакцияга 1 моль кислота жана 2 моль спирт катышса, реакциялык аралашманын тең салмактуулук составын аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1. Тең салмактуу аралашмада пайда болгон эфирдин молдук санын  $X$  менен белги-

лейбиз, анда реакциянын теңдемеси боюнча ошол эле сандагы суу пайда болот.



Молдук сан

1) Баштапкы аралашмада	1	2	0	0
2) Тең салмактуу абалдагы аралашмада	1 - X	2 - X	X	X

Берилген реакциянын тең салмактуулук константасы төмөнкүгө барабар:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{X \cdot X}{(1 - X) \cdot (2 - X)} = 4$$

$$X^2 = 4(1 - X) \cdot (2 - X)$$

$$X^2 = 8 - 12X + 4X^2$$

$$3X^2 - 12X + 8 = 0$$

Алынган квадраттык теңдемени чыгарып, X тин маанисин табабыз:

$$X_{1,2} = \frac{12 \pm \sqrt{144 - 96}}{6} = \frac{12 \pm 48}{6}; X_1 = 3,154; X_2 = 0,845.$$

Биринчи тамыр эсептин шартын канааттандырбайт, ошондуктан аны эсепке албайбыз.

2. Тең салмактуу аралашманын составы:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 - X = 1 - 0,845 = 0,155 \text{ моль}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 2 - X = 2 - 0,845 = 1,155 \text{ моль}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = X = 0,845 \text{ моль}$$

**3-мисал.** 813 К де  $\text{MgCO}_3$  ажыраганда басым  $0,996 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка барабар, ал эми 843 К де басым  $1,786 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка барабар. Магнезиттин ажыроо реакция-

сынын  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$  жылуулук эффектисин эсептегиле жана кандай температурада басым  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка барабар болоорун аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1. Реакциянын жылуулук эффектисин ( $\Delta H$ ) табуу үчүн изобаранын интегралдык формадагы теңдемесин колдонобуз:

$$\Delta H = \frac{2,3 R T_1 T_2 \lg \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}}}{T_2 - T_1},$$

$$K_{P,1} = P_{\text{CO}_2} = 0,996 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2; T_1 = 813 \text{ К.}$$

$$K_{P,2} = P_{\text{CO}_2} = 1,786 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2; T_2 = 843 \text{ К.}$$

$$\Delta H = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 813 \cdot 843 \lg \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{843 - 813} =$$

$$= 111300 \text{ Дж} = 111,3 \text{ кДж}$$

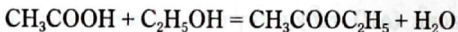
2. Кандай температурада басым  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка барабар болорун аныктайбыз. Изобаранын теңдемесинен төмөнкүнү алабыз:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{2,3 R T_1 \lg \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}}}{111300}$$

$$1 - \frac{813}{T_2} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 813 \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{111300}; T_2 = 814 \text{ К}$$

### Өз алдынча чыгарууга маселелер

1. 1 кмоль уксус кислотасын 1 кмоль этил спирти менен аралаштырганда төмөнкү реакция жүрөт:



Тең салмактуулук учурунда реакциялык система  $\frac{1}{3}$

кмоль кислота менен спирттөн жана  $\frac{2}{3}$  кмоль эфир менен суудан турат. Төмөнкү реакциялык аралашмалардагы эфирдин тең салмактуулук концентрациясын эсептегиле:

1) аралашма 1 кмоль кислота жана 2 кмоль спирттөн турса;

2) аралашма 1 кмоль кислота, 1 кмоль спирттөн жана 1 кмоль суудан турса;

3) аралашма 1 кмоль эфир жана 3 кмоль суудан турса.

Жообу: 0,845; 0,543; 0,465 кмоль.

2. 800 К де реакциянын  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  тең салмактуулук константасы 4,12 ге барабар. 20 сал. % CO дон жана 80 сал. %  $\text{H}_2\text{O}$  дон турган аралашма 800 К ге чейин ысытылган. Тең салмактуулуктагы аралашманын составын аныктагыла.

Жообу:  $\text{CO}_2$  30,02%;  $\text{H}_2$  1,37%; CO 0,91%;  $\text{H}_2\text{O}$  67,60%.

3. 375 К де реакциянын  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$  тең салмактуулук константасы  $K_c = 13,55$  (кмоль/м<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>.

Тең салмактуулук учурунда  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  нин концентрациясы кандай болот, эгерде  $\text{SO}_2$  нин жана  $\text{Cl}_2$  нин баштапкы концентрацияларынын маанилери төмөнкүдөй болсо:

а)  $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ;

б)  $C_{\text{SO}_2} = C_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ кмоль/м}^3$ ;

в)  $C_{\text{SO}_2} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ;

г)  $C_{\text{Cl}_2} = \text{кмоль м}^3$

Жообу: 0,721; 1,586; 0,910 кмоль/м<sup>3</sup>.

4. Эгерде газдын тең салмактуулук өлчөмдүк басымдары төмөнкүгө барабар болсо:  $P_{\text{H}_2} = \text{атм}$   $P_{\text{C}_2\text{H}_6} = \text{атм}$  берилген реакциянын  $2\text{C} + 3\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$  тең салмактуулук константаларын  $K_p$  жана  $K_c$  ны аныктагыла.

Жообу:  $K_p = 1,6 \text{ атм}^{-2}$ ;  $K_c = 4872,8 \text{ (л/моль)}^2$ .

5. Эгерде гетерогендик реакция  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$   $520^\circ\text{C}$  да жүрсө, ал эми газдардын тең салмактуулук басымдары  $P_{\text{CO}_2} = 3 \text{ атм}$  жана  $P_{\text{CO}} = \text{атм}$  га барабар болсо,  $K_p$  жана  $K_c$  тең салмактуулук константаларын эсептегиле.

Жообу:  $K_p = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ ;  $K_c = 8,15 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$ .

6.  $300^\circ\text{C}$  да реакциянын  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  тең салмактуулук константасы  $K_p = 80$ . Эгерде ар бир газдын өлчөмдүк басымы  $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  ка барабар болсо, келтирилген температурада стандарттык изобардык потенциалдын өзгөрүшүн эсептегиле.

Жообу:  $-20,89 \text{ кДж}$ .

7.  $444^{\circ}\text{C}$  да реакциянын  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  тең салмактуулук константасы  $K_p = 50$ . Эгерде баштапкы аралашманын составы төмөнкүдөй болсо:  $C_{\text{H}_2} = 2$  моль/л,  $C_{\text{I}_2} = 5$  моль/л,  $C_{\text{HI}} = 10$  моль/л процесстин багытын аныктагыла.

Жообу:  $-9,6$  кДж.

8.  $930$  К де реакциянын  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  тең салмактуулук константасы  $K_p = 1$ . Эгерде жогорудагыдай температурада газдардын аралашмасынын составы төмөнкүдөй болсо (көлөм %):  $C_{\text{CO}} = 50\%$ ,  $C_{\text{CO}_2} = \%$   $C_{\text{H}_2} = \%$   $C_{\text{H}_2\text{O}} = \%$  реакциянын багытын аныктагыла.

Жообу:  $5,35$  кДж.

9. Төмөнкү реакция үчүн  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$   $1000$  К де  $K_p = 4,033 \cdot 10^6$  н/м<sup>2</sup>. Эгерде реакциянын жылуулук эффектисинин орточо мааниси  $Q_p = 561,3$  кДж/моль болсо, ошол реакциянын  $2000$  К деги тең салмактуулук константасын эсептегиле.

Жообу:  $1,91 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup>.

10. Эгерде  $191^{\circ}\text{C}$  да  $K_p = 7,5 \cdot 10^7$  жана баштапкы заттар менен продуктылардын концентрациялары бирге барабар болсо, берилген реакция үчүн  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$  изохордук потенциалдын өзгөрүшүн тапкыла.

Жообу:  $-4100$  Дж.



### *Текшерүү суроолору*

1. Химиялык тең салмактуулуктун термодинамикалык шартын түшүндүргүлө.
2. Массалардын таасир этүү законун туюнтулушун көрсөткүлө.
3. Химиялык реакциянын тең салмактуулук константасынын туюнтулушун жазгыла.
4. Эгерде реакцияга катышкан заттардын концентрациясы молярдуулук, молялдуулук менен көрсөтүлсө, анда тең салмактуулуктун константасы кандай туюнтулат?
5. Ар түрдүү туюнтулган тең салмактуулуктун константаларынын ортосундагы байланышты көрсөткүлө.
6. Химиялык реакциянын изотермасынын теңдемесин жазгыла.
7. Изобардык же изохордук потенциалдарынын негизинде реакциянын багыты кантип аныкталат?
8. Реакциянын изобарасынын жана изохорасынын теңдемелерин жазгыла.
9. Изобаранын жана изохоранын теңдемелеринин негизинде тең салмактуулук константасынын температурадан көз карандылыгын түшүндүргүлө.

## 9-ГЛАВА. ЭРИТМЕЛЕР.

### 9.1. Жалпы түшүнүктөр

Эки же андан көп компоненттерден турган гомогендик система эритме деп аталат. Агрегаттык абалдары боюнча эритмелер үч группага бөлүнүшөт.

1. Газдардын газдардагы эритмеси же газдык аралашма.

2. Суюк эритмелер.

3. Катуу эритмелер.

Термодинамикада эритмелердин компоненттеринин баары бирдей мааниге ээ жана алар бири биринен айырмаланышпайт. Бирок практика жүзүндө эриткич жана эритилген зат деген түшүнүктөр колдонулат. Көп санда алынган компонент эриткич деп аталат.

Катуу эритмелерге ар түрдүү металлдардын куймалары, ал эми газ абалындагы эритмелерге аба мисал болот. Суюк эритмелерди эритилген заттын агрегаттык абалына жараша төмөнкү түрлөргө бөлүүгө болот: газдардын суюктуктардагы эритмелери ( $\text{CO}_2$  нин суудагы эритмеси), суюк заттардын суюктуктагы эритмелери (спирттин суудагы эритмеси), катуу заттардын суюктуктардагы эритмелери (канттын суудагы эритмеси).

Эритмелердин химиялык кошулмалардан айырмасы болуп алардын составын белгилүү чекте үзгүлтүксүз өзгөртүүгө болот.

Эрүү процессин кандайдыр бир заттын экинчи бир заттагы жөнөкөй эле механикалык аралашмасы катарында кароого болбойт, ал татаал процесс жана ал эритилген зат менен эриткичтин өз ара аракеттенүүсү менен мүнөздөлөт. Эрүү процессин физикалык жана химиялык теориялардын негизинде түшүндүрүүгө болот.

Физикалык теория боюнча эрүү процесси эрүүчү заттын болүкчөлөрүнүн эриткичтин көлөмүндө тегиз таралышы, ал эми эриткич болсо инертик чөйрө катарында каралат. Физикалык теориянын негиздоочүлөрү Вант - Гофф жана Аррениус.

Химиялык теориянын негиздоочүсү Менделеев, ошондуктан химиялык теория Менделеевдин теориясы же гидраттык теория деп аталат. Менделеевдин теориясы боюнча эритилген заттын молекуласы менен эриткичтин молекуласынын ортосунда өз ара аракеттенишүү жүрөт. Мындай аракеттенишүү сольватация деп аталат. Эгерде эриткич суу болсо, анда процесс гидратация, ал эми алынган кошулма гидрат деп аталат.

Эритмелердин негизги абалдык параметрлерине, басым жана температура менен кошо, концентрация, же болбосо эритмедеги компоненттердин са-

лыштырмалуу саны кирет. Эритменин концентрациясы белгилүү салмактык сандагы же эриткичтин же эритменин белгилүү көлөмүндөгү заттын санын көрсөтөт. Химияда эритменин концентрациясын туюнтуу үчүн ар түрдүү ыкмалар колдонулат (массалык процент, молярдуулук, нормалдуулук).

### **9.2. Парциалдык молярдык чоңдуктар**

Эритмелердин тең салмактуулук касиеттеринин эритменин составынан жана компоненттердин касиеттеринен болгон көз карандылыгын аныктоо үчүн парциалдык молярдык чоңдуктар колдонулат. Эритменин кандайдыр бир экстенсивдүүлүк термодинамикалык касиетин карап көрөбүз. Эритмелердин термодинамикалык касиеттерине Гиббстин жана Гельмгольстун энергиялары, энтальпия, көлөм жана башкалар кирет. Эритменин термодинамикалык касиеттерин жалпысынан  $X$  менен белгилейбиз.

Эриткич жана эритилген заттан турган эки компоненттүү эритменин кандайдыр бир термодинамикалык касиети  $X$  эриткичтин молдук санынан  $n_1$ , эритилген заттын молдук санынан  $n_2$ , басымдан жана температурадан көз каранды болот.

$$X = f(P, T, n_1, n_2) \quad (9.1)$$

(9.1) тендеменин туруктуу басымдагы жана температурадагы толук дифференциалы төмөнкүгө барабар:

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \cdot dn_2 \quad (9.2)$$

$$\bar{X}_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (9.3)$$

(9.3) теңдемнин негизинде (9.2) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$dX = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2, \quad (9.4)$$

$\bar{X}_i$  - парциалдык молярдык чоңдук же эритмедеги  $i$  компонентинин касиети;  $\bar{X}_1$  - эриткичтин парциалдык молярдык чоңдугу;  $\bar{X}_2$  - эритилген заттын парциалдык молярдык чоңдугу.

Эритменин  $i$  компонентинин парциалдык молярдык чоңдугу деп туруктуу басымда, температурада жана башка компоненттердин молдук саны туруктуу учурда эритмеге бир моль  $i$  компонентин кошкондо, эритменин экстенсивдүүлүк касиетинин өзгөрүшү аталат.

Эритменин термодинамикалык касиеттерине Гиббстин энергиясына, энтальпияга, энтропияга, көлөмгө жана башкаларга  $i$  компонентинин төмөнкүдөй парциалдык молярдык чоңдуктары туура келет:  $G_i$  - Гиббстин парциалдык молярдык энергиясы;  $H_i$  - парциалдык молярдык энтальпия;  $S_i$  - парциалдык молярдык энтропия жана башкалар.

Парциалдык молярдык чоңдуктардын ичинен Гиббстин парциалдык молярдык энергиясы чоң маа-

ниге ээ, анткени ал  $i$  компонентинин химиялык потенциалына теңдеш:

$$\mu = \bar{G}_i \quad (9.5)$$

Парциалдык молярдык чоңдуктардын ортосунда кадимки эле термодинамикалык чоңдуктардын ортосундагыдай катыштар сакталат. Гиббстин энергиясынын теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат:

$$G = H - TS \quad (9.6)$$

(9.6) теңдемеден туруктуу басымда, температурада жана башка компоненттердин молдук сандары туруктуу болгондо  $n_i$  ден дифференциал алабыз:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (9.7)$$

(9.7) теңдемени төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i, \quad (9.8)$$

$\mu_i$  -  $i$  компонентинин химиялык потенциалы;  $\bar{G}_i$  -  $i$  компоненти үчүн Гиббстин парциалдык молярдык энергиясы;  $\bar{H}_i$  -  $i$  компонентинин парциалдык молярдык энтальпиясы;  $\bar{S}_i$  -  $i$  компонентинин парциалдык молярдык энтропиясы.

Ошентип парциалдык молярдык чоңдуктардын жардамы менен эритмелерге химиялык термодинамиканын математикалык аппаратын колдонууга болот. Ал болсо термодинамикалык теңдемелердин негизинде эритмелердин каалаган тең салмактуулук касиеттерин көрсөтүүгө мүмкүндүк берет. Мисалы,

химиялык термодинамиканын математикалык аппаратынын жардамы менен эритменин үстүндөгү компоненттердин буусунунун басымын, эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшүн, эритменин кайноо температурасынын жогорулашын, осмостук басымды, аралашпоочу эки эриткичтердин ортосунда заттардын бөлүнүшүн жана башкаларды аныктоого болот.

Эритмени түзгөн компоненттердин парциалдык молярдык чоңдуктарынын ортосундагы катыштарды табуу үчүн, эритменин составы туруктуу болгондо, (9.4) теңдемеден интеграл алынат. Мындай шартта эритмеге эки компонент бирдей санда кошулат, ошондуктан эритменин составы өзгөрбөйт жана парциалдык молярдык чоңдуктар туруктуу болушат.

$$X = \bar{X}_1 \cdot n_1 + \bar{X}_2 \cdot n_2 \quad (9.9)$$

Эритменин компоненттеринин молдук сандарын  $n_1$ ,  $n_2$  ни жана парциалдык молярдык чоңдуктарын  $\bar{X}_1$ ,  $\bar{X}_2$  ни өзгөрүлмө чоңдуктар деп (9.9) теңдемеден дифференциал алабыз:

$$dX = (\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2) + (n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2) \quad (9.10)$$

(9.4), (9.11) теңдемелерди салыштыруудан төмөнкү теңдеме алынат:

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (9.11)$$

(9.9), (9.11) теңдемелерди  $n_1 + n_2$  ге бөлөбүз:

$$X = \bar{X}_1 \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \bar{X}_2 \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (9.12)$$

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\bar{X}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\bar{X}_2 = 0 \quad (9.13)$$

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \chi_1; \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \chi_2, \quad (9.14)$$

$\chi_1, \chi_2$  - эриткичтин жана эритилген заттын молдук үлүштөрү.

$$X = \chi_1 \bar{X}_1 + \chi_2 \bar{X}_2 \quad (9.15)$$

$$\chi_1 d\bar{X}_1 + \chi_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (9.16)$$

$i$  компоненттеринен турган эритмелер үчүн (9.15), (9.16) теңдемелерди төмөнкүдөй түрдө жазып алууга болот:

$$X = \sum_i \chi_i \bar{X}_i \quad (9.17)$$

$$\sum_i \chi_i \bar{X}_i = 0 \quad (9.18)$$

(9.16), (9.18) теңдемелер да Гиббс-Дюгемдин теңдемелери деп аталат.

Гиббс-Дюгемдин теңдемелеринин негизинде кандайдыр бир компоненттин парциалдык молярдык чоңдуктары боюнча экинчи компоненттин парциалдык молярдык чоңдуктарын аныктоого болот.

$$d\bar{X}_2 = -\frac{\chi_1}{\chi_2} d\bar{X}_1 \quad (9.19)$$

Эгерде парциалдык молярдык чоңдуктар химиялык потенциал болсо, анда Гиббс-Дюгемдин теңдемелери төмөнкүчө жазылат:



$$\chi_{11}d\mu_1 + \chi_{22}d\mu_2 = 0 \quad (9.20)$$

$$\sum_i \chi_i d\mu_i = 0 \quad (9.21)$$

### 9.3. Эритмелердин каныккан буусунун басымы.

#### Раулдун закону

Эритменин кандайдыр бир компонентинин эритмедеги жана буудагы тең салмактуулук шартын эки фазадагы компоненттин химиялык потенциалдарынын теңдештиги менен көрсөтүүгө болот:

$$\mu_i = \mu_i^0 \quad (9.22)$$

$\mu_i$  эритмедеги  $i$  компонентинин химиялык потенциалы;  $\mu_i^0$  - эритменин үстүндөгү буунун составындагы  $i$  компонентинин химиялык потенциалы.

Эгерде  $i$  компонентинин буусу идеалдык газдардын законуна баш ийсе, анда химиялык потенциалдын теңдемесинен төмөнкүнү алабыз:

$$d\mu_i = d\mu_i^0 = RT d \ln P_i, \quad (9.23)$$

$P_i$  -  $i$  компонентинин буусунун потенциалдык басымы. (9.23) теңдемеден эки компоненттүү эритмелердин компоненттеринин парциалдык басымдарынын химиялык потенциалдан болгон көз карандылыгын алууга болот.

$$d \ln P_i = \frac{d\mu_i}{RT}, \quad (9.24)$$

$$d \ln P_2 = \frac{d\mu_2}{RT}, \quad (9.25)$$

$\mu_1, \mu_2$  - эриткич менен эритилген заттын химиялык потенциалдары;  $P_1$  - эритменин үстүндөгү эриткичтин буусунун парциалдык басымы;  $P_2$  - эритменин үстүндөгү эритилген заттын буусунун парциалдык басымы.

Эми эриткичтин жана эритилген заттын каныккан бууларынын басымынын эритменин составынан жана таза компоненттердин касиеттеринен болгон көз карандылыгын идеалдык эритмелер үчүн карап көрөбүз.

Термодинамикада идеалдык эритмелер деп, эритме ар түрдүү катыштагы компоненттерден пайда болгондо анын пайда болуу жылуулук эффектиси нөлгө барабар болгон жана көлөмү өзгөрбөгөн, ал эми эритме пайда болгондо энтропиянын өзгөрүшү идеалдык газдар аралашкандагы энтропиянын өзгөрүшүнө барабар болгон эритме аталат.

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{из}. \quad (9.26)$$

Идеалдык эритменин термодинамикалык касиеттерин парциалдык молярдык чоңдуктар менен көрсөтүүгө болот.

$$\Delta H = \chi_1 \cdot \Delta \bar{H}_1 + \chi_2 \cdot \Delta \bar{H}_2 \quad (9.27)$$

$$\Delta V = \chi_1 \cdot \Delta \bar{V}_1 + \chi_2 \cdot \Delta \bar{V}_2 \quad (9.28)$$

$$\Delta S_{\text{уг.}} = \chi_1 \cdot \Delta \bar{S}_{\text{уг.,1}} + \chi_2 \cdot \Delta \bar{S}_{\text{уг.,2}} \quad (9.29)$$

$$\Delta S_{\text{уг.}} = -\chi_1 R \ln \chi_1 - \chi_2 R \ln \chi_2 \quad (9.30)$$

(9.26), (9.27), (9.28), (9.29), (9.30) теңдемелер боюнча

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \Delta \bar{V}_1 = 0; \Delta \bar{S}_{\text{уг.,1}} = -R \ln \chi_1 \quad (9.31)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = 0; \Delta \bar{V}_2 = 0; \Delta \bar{S}_{\text{уг.,2}} = -R \ln \chi_2 \quad (9.32)$$

Идеалдык эритмелерде ар түрдүү молекулалардын ортосундагы өз ара аракеттенишүүнүн энергиясы бир түрдүү молекулалардын ортосундагы аракеттенишүүнүн энергиясына барабар, ошондой эле бардык компоненттердин молекулаларынын көлөмү бирдей болот. Идеалдык эритмелерди жаратылышы жакын болгон заттар пайда кылышат. Мисалы: изотоптордун аралашамасы, изомерлердин аралашмасы, гомологиялык катарда коңшу жайгашкан органикалык кошулмалар пайда кылат.

Эритме пайда болгондо компоненттин химиялык потенциалынын өзгөрүшүн төмөнкүдөй жазып алууга болот.

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i \quad (9.33)$$

(9.31), (9.32) теңдемелерди эске алып, (9.33) теңдемеден төмөнкүлөрдү алууга болот:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \chi_1, \quad (9.34)$$

$$d\mu_1 = RT d \ln \chi_1, \quad (9.35)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1}\right)_{P,T} = \frac{RT}{\chi_1}, \quad (9.36)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \chi_2, \quad (9.37)$$

$$d\mu_2 = RT d \ln \chi_2, \quad (9.38)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \chi_2}\right)_{P,T} = \frac{RT}{\chi_2}, \quad (9.39)$$

$\mu_1^0$ ,  $\mu_2^0$  - таза эриткичтин жана эритилген заттын химиялык потенциалдары.

(9.36), (9.37) теңдемелер идеалдык эритменин составы менен эритмени түзгөн компоненттердин химиялык потенциалдарынын ортосундагы байланышты көрсөтөт.

(9.23) теңдемеге (9.35), (9.38) теңдемелерден химиялык потенциалдын маанисин коебуз:

$$d \ln P_i = d \ln \chi_i \quad (9.40)$$

$P_i^0$  дөн  $P_i$  чейинки жана  $\chi_i = 1$  ден  $\chi_i$  чейинки интервалдарда (9.40) теңдемеден интеграл алабыз:

$$\int_{P_i^0}^{P_i} d \ln P_i = \int_1^{\chi_i} d \ln \chi_i \quad (9.41)$$

$$\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln \chi_i \quad (9.42)$$

$$P_i = P_i^0 \cdot \chi_i \quad (9.43)$$

Бинардык эритмелер үчүн (9.43) теңдеме төмөнкүдөй жазылат:

$$P_1 = P_1^0 \cdot \chi_1, \quad (9.44)$$

$$P_2 = P_2^0 \cdot \chi_2, \quad (9.45)$$

$P_1$  - эритменин үстүндөгү эриткичтин буусунун парциалдык басымы;  $P_1^0$  - таза эриткичтин буусунун басымы;  $\chi_1$  - эриткичтин молдук улушу;  $P_2$  - эритменин үстүндөгү эритилген заттын буусунун парциалдык басымы;  $P_2^0$  - таза эритилген заттын буусунун басымы;  $\chi_2$  - эритилген заттын молдук үлүшү.

Эгерде эриткичтин молдук үлүшү эритилген заттын молдук үлүшү аркылуу туюнтулса:

$$\chi_1 = 1 - \chi_2 \quad (9.46)$$

$\chi_1$  дин маанисин (9.44) теңдемеге коюп төмөнкүнү алабыз:

$$P_1 = P_1^0(1 - \chi_2) \quad (9.47)$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2 \quad (9.48)$$

(9.44), (9.45), (9.48) теңдемелер Раулдун законунун математикалык туюнтмалары болот.

(9.44), (9.45) теңдемелер боюнча Раулдун закону төмөнкүдөй окулат: идеалдык эритмедеги компоненттин буусунун тең салмактуу парциалдык басымы ошол компоненттин эритмедеги молдук үлүшүнө пропорциялуу.

(9.48) теңдеме боюнча Раулдун закону төмөнкүдөй окулат: эритменин үстүндөгү эриткичтин буусунун парциалдык басымынын салыштырмалуу төмөндөшү эритилген заттын молдук үлүшүнө барабар.

Рауль законуна идеалдык эритмелер баш ийет.

Эриткичтин буусунун парциалдык басымынын салыштырмалуу төмөндөшү, берилген эритме үчүн, эритилген заттын жана эриткичтин жаратылышынан көз каранды эмес. Ал эритменин концентрациясынан көз каранды. 9.1-таблицада 100 моль ар түрдүү эриткичтерде 1 моль зат эритилген эритмелердин үстүндөгү эриткичтин буусунун салыштырмалуу төмөндөшү келтирилген.

9.1-таблица

Ар түрдүү эриткичтердин буусунун басымынын салыштырмалуу төмөндөшү

Эриткич	$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$
Суу	0,0102
Күкүрттүү көмүртек	0,0105
Хлороформ	0,0109
Бензол	0,0106
Диэтил эфири	0,0096
Метил спирти	0,0103

Жогорку таблицада көрсөтүлгөндөй, эриткичтин жаратылышы буунун басымынын салыштырмалуу төмөндөшүнө таасир этпейт. Ошондуктан ар түрдүү эриткичтер үчүн алынган цифралар бири-биринен кескин айырмаланышпайт.

Канчалык эритме суюлтулган болсо, ошончолук Раулдун закону так сакталат.

Раулдун законунун негизинде эритилген заттын молекулалык массасын эсептөөгө болот.

Эритилген заттын молдук үлүшү төмөнкүгө барабар:

$$\chi_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (9.49)$$

$n_1, n_2$  - эриткичтин жана эритилген заттын молдук саны

Заттардын молдук саны ошол заттын массасын, анын молекулалык массасына болгон катышы менен аныкталат:

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1}; \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad (9.50)$$

$g_1, g_2$  - эриткичтин жана эритилген заттын массасы;  
 $M_1, M_2$  - эриткичтин жана эритилген заттын молекулалык массасы.

(9.48), (9.49), (9.50) теңдемелерден төмөнкүнү алабыз:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} = \frac{M_1 \cdot g_2}{M_1 \cdot g_2 + M_2 \cdot g_1} \quad (9.51)$$

(9.51) теңдемеден эритилген заттын молекулалык массасы төмөнкүдөй туюнтулат:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{P_1}{P_1^0 - P_1} \quad (9.52)$$

#### **9.4. Реалдык эритмелер. Раулдун законунан четтөө**

Реалдык эритмелер Раулдун законуна баш ийбейт. Мындай эритмелердин парциалдык басымы идеалдык эритмелердин басымына караганда чоң же кичине болот.

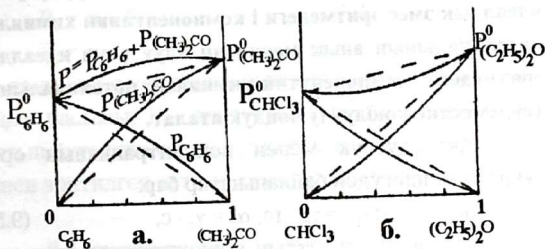
Эгерде компоненттердин парциалдык басымдары жана эритменин үстүндөгү буунун жалпы басымы идеалдык эритменин басымынан чоң болсо, анда мындай четтөө оң, ал эми аз болсо, анда четтөө терс болот.

Реалдык эритмелердин Раулдун законунан четтеши ар түрдүү факторлор менен түшүндүрлөт.

Эгерде эритмедеги ар түрдүү молекулалардын ортосундагы тартылуу күчү бир түрдүү молекулалардын ортосундагы тартылуу күчүнө караганда аз болсо, анда молекуланын суюктуктан газ абалына өтүүсү оңой болот. Бул болсо Раулдун законунан оң четтөөгө алып келет (9.1-сүрөт, а). Эгерде эритмедеги ар түрдүү молекулалардын ортосундагы байланыш күчү



чоң болсо, анда молекулалардын газ абалына өтүшү кыйындайт. Ошондуктан бул учурда Раулдун законунан терс четтөө байкалат (9.1-сүрөт, б).



9.1-сүрөт. Бинардык эритмелердин буусунун жалпы жана парциалдык басымдары

Идеалдык эритмелердин пайда болуу жылуулук эффектиси нөлгө барабар, ал эми оң четтөөдө эритменин пайда болуу жылуулугу оң, терс четтөөдө эритменин пайда болуу жылуулук эффектиси терс болот.

Реалдык эритмелердин идеалдык эритмелерден болгон айырмасы активдүүлүк деген чоңдук менен эсепке алынат. Реалдык эритменин  $i$  компонентинин химиялык потенциалынын теңдемесинде молдук үлүштүн (концентрациянын) ордуна  $i$  компонентинин активдүүлүгү  $\alpha_i$  коюлат:

$$d\mu_i = RT \, d \ln \alpha_i \quad (9.53)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (9.54)$$

Стандарттык абалда активдүүлүк бирге барабар.

Эритменин  $i$  компонентинин активдүүлүгү деп, идеалдык эмес эритмедеги  $i$  компонентинин химиялык потенциалынын анык маанисин алуу үчүн идеалдык эритмедеги компоненттин химиялык потенциалынын теңдемесине коюлуучу чоңдук аталат.

Активдуулук менен концентрациянын ортосунда төмөндөгүдөй байланыштар бар:

$$\alpha_x = \gamma_x \cdot x; \alpha_m = \gamma_m \cdot m; \alpha_c = \gamma_c \cdot c, \quad (9.55)$$

$x, m, c$  - эритилген заттын концентрациясынын молдук үлүштө, молярдуулукта жана молярдуулукта туюнтулушу;  $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_c$  - активдүүлүктүн коэффициенттери.

Эгерде  $m \rightarrow 0, \gamma_m \rightarrow 1$  болсо, анда аябай суютулган эритмелерде

$$\gamma_m = 1; \alpha = m \quad (9.56)$$

Активдүүлүк коэффициенти молекулалар ортосундагы аракеттенишүү күчтөрүн мүнөздөйт.

Идеалдык эмес эритменин үстүндөгү буунун басымын аныкташ үчүн (9.23) теңдемеге (9.54) теңдемеден химиялык потенциалдын мааниси коюлат.

$$d \ln P_i = d \ln \alpha_i \quad (9.57)$$

(9.57) теңдеменин интегралы төмөнкүгө барабар болот:

$$\ln P_i = \ln \alpha_i + \ln K_i, \quad (9.58)$$

$K_i$  - интегралдоонун туруктуулугу.

Эриткич менен эритилген заттын буусунун парциалдык басымдары төмөнкү теңдемелер менен аныкталат.

$$P_1 = \alpha_1 \cdot K_1, \quad (9.59)$$

$$P_2 = \alpha_2 \cdot K_2, \quad (9.60)$$

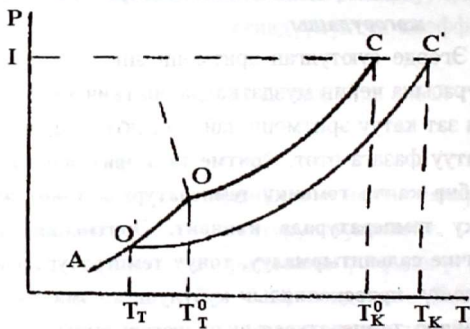
$P_1$  - эритменин үстүндөгү эриткичтин буусунун парциалдык басымы,  $P_2$  - эритменин үстүндөгү эритилген заттын буусунун парциалдык басымы;  $\alpha_1, \alpha_2$  - эриткич менен эритилген заттын активдүүлүктөрү.

### ***9.5. Эритмелердин тоңуу температурасынын төмөндөшү жана кайноо температурасынын жогорулашы***

Эгерде суютулган эритмени анын тоңуу температурасына чейин муздатканда эриткич менен эритилген зат катуу эритмени пайда кылбаса, анда эриткич катуу фазага өтөт. Эритме таза эриткичке караганда бир канча төмөнкү температурада тоңот жана жогорку температурада кайнайт. Эритменин, таза эриткичке салыштырмалуу, тоңуу температурасынын төмөндөшү криоскопиялык кубулуш, ал эми эритменин кайноо температурасынын жогорулашы эбилиоскопиялык кубулуш деп аталат. Алардын себеби, Раульдун закону боюнча, эритменин үстүндөгү эриткичтин буусунун парциалдык басымынын төмөндөшү болот.

Эритменин үстүндөгү эриткичтин буусунун басымынын эритменин тоңуу температурасынын эритменин концентрациясынан болгон көз карандылыгын график түрүндө көрсөтүүгө болот (9.2-сүрөт).

9.2- сүрөттө көпсөтүлгөн АО сызыгы катуу эриткич менен анын буусунун ортосундагы тең салмактуулукту, ОС сызыгы таза суюк эриткич менен анын буусунун ортосундагы тең салмактуулукту көрсөтөт; О үчтүк чекит, бул чекитте үч фаза (катуу, суюк, буу) тең салмактуулукта болот.  $T_T^0$  таза эриткичтин тоңуу температурасы;  $0^1C^1$  сызыгы эритменин



9.2-сүрөт. Эритменин үстүндөгү эриткичинин буусунун басымынын, эритменин кайноо жана тоңуу температурасынын эритилген заттын концентрациясынан көз карандылыгы.

үстүндөгү эриткичтин каныккан буусунун парциалдык басымынын температурадан болгон көз карандылыгын көрсөтөт. Ал сызык АО сызыгын  $0^1$  чекитинде кесип өтөт. Бул чекитте эритме таза катуу эриткич менен тең салмактуулукта болот жана эритменин үстүндөгү буунун басымы катуу эриткичтин үстүндөгү буунун басымына барабар. Эритмеден катуу эриткич бөлүнө баштайт.  $0^1$  чекитине туура келген температура  $T_T$  эритменин тоңуу температурасы деп аталат. Эритменин тоңуу температурасында эритмедеги эриткич таза катуу эриткич менен тең салмактуулукта болот. Мындай тең салмактуулук эритмедеги эриткичтин химиялык потенциалы  $\mu_1$  менен таза катуу эриткичтин химиялык потенциалынын  $\mu_1'$  барабардыгы менен мүнөздөлөт. Эритмедеги эриткичтин химиялык потенциалы эритменин составынын жана тоңуу температурасынын функциясы, ал эми катуу эриткичтин химиялык потенциалы эритменин тоңуу температурасынын функциясы болот.

$$\mu_1(T_T, \chi_1) = \mu_1'(T_T) \quad (9.61)$$

(9.61) теңдемеден толук дифференциал алабыз:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{T,P} \cdot d\chi_1 + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T_T} \right)_{\chi,P} \cdot dT_T = \left( \frac{\partial \mu_1'}{\partial T_T} \right)_P \cdot dT_T \quad (9.62)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T_T} \right)_P - \bar{S}_1; \quad \left( \frac{\partial \mu_1'}{\partial T_T} \right)_P = -S_1^0, \quad (9.63)$$

$\bar{S}_1$  - эритмедеги эриткичтин парциалдык молярдык энтропиясы;  $S_1^0$  бир моль таза эриткичтин энтропиясы.

(9.62), (9.63) теңдемелерден төмөнкүнү алабыз:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1}\right)_{T,P} \cdot d\chi_1 - \bar{S}_1 \cdot dT_T = -S_1^0 \cdot dT_T \quad (9.64)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1}\right)_{T,P} \cdot d\chi_1 = (\bar{S}_1 - S_1^0) dT_T = \Delta \bar{S}_1 \cdot dT_T, \quad (9.65)$$

$\Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^0$  - эритме пайда болгондо эриткичтин парциалдык молярдык энтропиясынын өзгөрүшү.

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{эп.1}}}{T_T}, \quad (9.66)$$

$\Delta \bar{H}_{\text{эп.1}}$  - катуу эриткичтен эритме пайда болгондо эриткичтин парциалдык молярдык энтальпиясынын өзгөрүшү.

(9.66) теңдемеден  $\Delta \bar{S}_1$  дин маанисин (9.65) теңдемеге кообуз:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1}\right)_{T,P} \cdot d\chi_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{эп.1}}}{T_T} \cdot dT_T \quad (9.67)$$

$$\left(\frac{\partial T_T}{\partial \chi_1}\right) = \frac{T_T}{\Delta \bar{H}_{\text{эп.1}}} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1}\right)_{T,P} \quad (9.68)$$

$$\Delta \bar{H}_{эп,1} = \Delta H'_{б.эп,1} \quad (9.69)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{T,P} = \frac{RT}{\chi_1} \quad (9.70)$$

(9.68), (9.69), (9.70) теңдемелерден төмөнкүнү алабыз:

$$\left( \frac{\partial T_T}{\partial \ln \chi_1} \right) = \frac{RT_{T,1}^2}{\Delta H'_{б.эп,1}} \quad (9.71)$$

(9.71) теңдемеден 1 ден  $\chi_1$  чейинки жана  $T_{T,1}$  ден  $T_T$  чейинки интервалда интеграл алабыз:

$$\Delta T_T = - \frac{RT_{T,1}^2 \cdot T_T}{\Delta H'_{б.эп,1}} \cdot \ln \chi_1, \quad (9.72)$$

$\Delta H'_{б.эп,1}$  – таза эриткичтин балкып эрүү жылуулугу;  $T_{T,1}$  – таза эриткичтин тоңуу температурасы.

Суюлтулган эритмелер үчүн төмөнкүдөй жөнөкөйлөтүүлөрдү киргизебиз.

$$1) T_T \approx T_{T,1}; \quad T_T \cdot T_{T,1} = T_{T,1}^2 \quad (9.73)$$

2)  $\ln \chi_1$  катарга ажыратабыз жана биринчи мүчөнү алабыз:

$$-\ln \chi_1 = -\ln(1 - \chi_2) \approx \chi_2 \quad (9.74)$$

3) Жакындатылган түрдө эриткичтин молдук санын эритменин молдук санына барабар деп алабыз:

$$\frac{1000}{M_1} + m \approx \frac{1000}{M_1}; \quad \chi_2 = \frac{mM_1}{1000}, \quad (9.75)$$

$m$  – эритменин молярдуулугу.

(9.74), (9.75) теңдемелер боюнча

$$-\ln \chi_1 \approx \frac{mM_1}{1000} \quad (9.76)$$

(9.73), (9.76) теңдемелерди (9.72) теңдемеге коюп төмөнкүңү алабыз:

$$\Delta T_T = \frac{RT_{T,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H'_{\text{б.эр.}} \cdot 1000} \cdot m = K_K \cdot m, \quad (9.77)$$

$$K_K = \frac{RT_{T,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H'_{\text{б.эр.}} \cdot 1000}, \quad (9.78)$$

$K_K$  - криоскопиялык туруктуулук;  $M_1$  - эриткичтин молекулалык массасы;  $\Delta T_T = T_{T,1} - T_T$  - эриткичтин тоңуу температурасынын төмөндөшү.

**Криоскопиялык туруктуулук 1 моль эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшүно барабар.**

Эритмелердин кайноо температурасынын жогорулашы үчүн, жогоркудай ой жүгүртүүлөрдөн кийин, төмөнкүдөй тыянакка келебиз:

$$\Delta T_K = \frac{RT_{K,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H'_{\text{буул.1}} \cdot 1000} \cdot m = K_3 \cdot m, \quad (9.79)$$

$$K_3 = \frac{RT_{K,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H'_{\text{буул.1}} \cdot 1000}, \quad (9.80)$$

$\Delta T_K = T_K - T_{K,1}$  - эритменин кайноо температурасынын жогорулашы;  $T_{K,1}$  - эриткичтин кайноо температурасы;  $M_1$  - эриткичтин молекулалык массасы;  $m$  - эритменин молялдуулугу;  $\Delta H'_{\text{буул.1}}$  - эриткичтин буулануу жылуулугу;  $K_3$  - эбулиоскопиялык туруктуулук.



**Эбулиоскопиялык туруктуулук 1 моль эритменин кайноо температурасынын жогорулашына барабар.**

Суюктуктун кайноо шарты, суюктуктун үстүндөгү каныккан буунун басымы сырткы басымга барабардыгы болот. Катуу заттар эриген эритмелер таза эриткичке салыштырганда жогору температурада кайнайт. Раулдун закону боюнча эритменин үстүндөгү буунун басымы таза эриткичтин үстүндөгү буунун басымынан төмөн болот. Ошондуктан бирдей сырткы басымда эритменин үстүндөгү буунун басымын сырткы басымга теңдеш үчүн, таза эриткичке салыштырганда, көбүрөөк жылуулук талап кылынат. Ошентип эритме таза эриткичке караганда жогорку температурада кайнайт.

(9.78), (9.80) теңдемелерге эриткичтин эле касиеттери, анын кайноо же тоңуу температурасы, буулануу же балкып эрүү жылуулугу жана молекулалык массасы кирет. Ошондуктан криоскопиялык же эбулиоскопиялык туруктуулук жалгыз эле эриткичтин жаратылышынан көз каранды болот. 9.2, 9.3 - таблицаларда кээ бир эриткичтердин тоңуу температурасы, криоскопиялык туруктуулугу жана кайноо температурасы, эбулиоскопиялык туруктуулугу берилген.

9.2-таблица  
Эриткичтердин тоңуу температурасы жана  
криоскопиялык туруктуулугу ( $K_K$ )

Эриткич	Тоңуу температура- турасы, К	$K_K$
Суу	273,2	1,86
Нитробензол	278,9	6,90
Бензол	278,7	5,10
Фенол	313,2	7,80
Камфора	451,2	49,00

9.3-таблица  
Эритмелердин кайноо температурасы жана  
эбулиоскопиялык туруктуулугу ( $K_3$ )

Эриткич	Кайноо темпе- ратурасы, К	$K_3$
Суу	373,2	0,520
Этил спирти	351,7	1,200
Этил эфири	302,8	2,100
Бензол	353,3	2,600
Төрт хлордуу көмүртек	350,0	5,000

(9.77), (9.79) теңдемелер боюнча эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшү  $\Delta T_T$  жана кайноо температурасынын жогорулашы  $\Delta T_T$  эритмелердин концентрациясына түз пропорциялаш, ал эми эритил-

ген заттын жаратылышынан көз каранды эмес. Ошол теңдемелердин негизинде, тажрыйбалык маалыматтар боюнча, эритилген заттын молекулалык массасын аныктоого болот.

Мурда белгилүү болгондой, суюлтулган эритмелер үчүн:

$$\chi_2 \approx \frac{n_2}{n_1}; \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2}; \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1}; \quad (9.81)$$

$$\chi_2 = \frac{g_2 \cdot n_2}{M_2 \cdot g_1}; \quad (9.82)$$

$\chi_2$  маанисин (9.75) теңдемеге коебуз

$$\frac{g_2 \cdot n_2}{M_2 \cdot g_1} = m \frac{M_1}{1000}; \quad m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} \quad (9.83)$$

$m$  дин маанисин (9.83) теңдемеден (9.77) же (9.79) теңдемелерге коюп төмөнкүлөрдү алабыз:

$$M_2 = K_K \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_T} \quad (9.84)$$

же

$$M_2 = K_3 \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_K}, \quad (9.85)$$

$M_2$  - эритилген заттын молекулалык массасы;  $g_1$ ,  $g_2$  - эриткичтин жана эритилген заттын массалары.

### **9.6. Осмостук басым. Вант-Гоффтун закону**

Жарым өткөргүч мембрана аркылуу эриткичтин эритмеге өз алдынча өтүшү осмостук кубулуш деп аталат. Жарым өткөргүч мембрана менен бөлүнгөн

эриткич менен эритмени эки фаза катарында карап көрүүгө болот. Ушул эки фазадан турган системаны тең салмактуулук абалга келтирүү үчүн эритмеге сырттан ашыкча басым таасир этүү керек. Ошол учурда осмос процесси токтойт жана системада тең салмактуулук орнотулат. Бул тең салмактуулук жарым өткөргүч мембрананын эки жагындагы эриткичтин химиялык потенциалдарынын теңдештиги менен шартталат:

$$\mu_1(\chi_1 \cdot P) = \mu_1^0, \quad (9.86)$$

$\mu_1$  - эритмедеги эриткичтин химиялык потенциалы;  $\mu_1^0$  - таза эриткичтин химиялык потенциалы;  $\mu_1^0$  - туруктуу чондук;  $\chi_1$  - эриткичтин молдук үлүшү;  $P$  - сырткы басым.

Туруктуу температурада ( $T = \text{const}$ ) (9.86) теңдемеден толук дифференциал алабыз:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{P,T} \cdot d\chi_1 + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{\chi_1,T} \cdot dP = 0 \quad (9.87)$$

Анткени

$$d\mu_1^0 = 0 \quad (9.88)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{\chi_1,T} = \bar{V}_1, \quad (9.89)$$

$\bar{V}_1$  - эриткичтин парциалдык молярдык көлөмү.

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{P,T} \cdot d\chi_1 + \bar{V}_1 \cdot dP = 0 \quad (9.90)$$

$$\frac{d\Pi}{d \ln \chi_1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \cdot \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{p,T} \quad (9.91)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \chi_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{\chi_1} \quad (9.92)$$

$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0$  - таза эриткичтин парциалдык молярдык көлөмү.

$$\frac{d\Pi}{d \ln \chi_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1^0} \quad (9.93)$$

(9.93) теңдемеден 0 дөн  $\Pi$  га чейинки жана 1 ден  $\chi_1$  ге чейинки интервалдарда интеграл алабыз:

$$\int_0^{\Pi} d\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1^0} \int_1^{\chi_1} d \ln \chi_1 \quad (9.94)$$

$$\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1^0} \ln \chi_1, \quad (9.95)$$

$\Pi$  - осмостук басым.

Осмостук басым деп, осмостук процессти токтотуу үчүн эритмеге таасир эткен, же жарым өткөргүч мембрана аркылуу бөлүнгөн, эритмеден жана эриткичтен турган, системаны тең салмактуулук абалга алып келүү үчүн жумшалган басым аталат.

(9.95) теңдемеге төмөнкүдөй өзгөртүү киргизебиз:  $\bar{V}_1^0 = V$  - эритменин көлөмү;  $-\ln \chi_1 = \chi_2$ , ал эми

$\frac{\chi_2}{V} = C$  (эритменин концентрациясы, моль/м<sup>3</sup>). Бул

өзгөртүүлөрдөн кийин (9.95) теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$\Pi = CRT \quad (9.96)$$

(9.96) теңдеме Вант-Гоффтун законунун математикалык туюнтмасы болот. Вант-Гоффтун закону: эгерде эритилген зат, берилген температурада, идеалдык газ түрүндө эритменин көлөмүндөй көлөмдү ээлесе, анда суютулган эритменин осмостук басымы идиштин ички бетине эритилген зат таасир эткен басымга барабар болот.

(9.96) теңдеме боюнча осмостук басым эритилген заттын молярдык концентрациясына жана абсолюттук температурага түз пропорциялуу (9.4, 9.5-таблицалар).

9.4-таблица

293.2 К ар түрдүү концентрациядагы канттын эритмесинин осмостук басымы

C, моль/л	$\Pi \cdot 10^5, \text{н/м}^2$
0,0982	2,63
0,191	5,13
0,281	7,70
0,368	10,27
0,452	12,92
0,532	15,6
0,609	18,36
0,684	21,17
0,756	24,0
0,824	26,92

0,029 М канттын эритмесинин осмостук басымы

Т, К	$\Pi \cdot 10^5, \text{н/м}^2$
280,0	0,567
286,9	0,700
287,4	0,679
288,7	0,693
295,2	0,729
305,2	0,725
309,2	0,756

Вант-Гоффтун закону боюнча электролит эмес заттардын бир молярдуу эритмеси 273.2 К де  $22.7 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$  маанидеги осмостук басымга ээ.

### **9.7. Эки аралашпоочу эриткичтердин ортосунда эритилген заттын бөлүштүрүлүшү. Экстракция**

Эки аралашпоочу эриткичтердин ортосунда эритилген заттын бөлүнүшүнүн тең салмактуулугу эритилген заттын химиялык потенциалдарынын эки эриткичтеги теңдештиги менен аныкталат:

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}, \quad (9.97)$$

$\mu_2^{(1)}$  - эритилген заттын биринчи эриткичтеги химиялык потенциалы;  $\mu_2^{(2)}$  - эритилген заттын экинчи эриткичтеги химиялык потенциалы.

$$\mu_2^{0(1)} + RT \ln \alpha_2^{(1)} = \mu_2^{0(2)} + RT \ln \alpha_2^{(2)}, \quad (9.98)$$

$\alpha_2^{(1)}, \alpha_2^{(2)}$ -эритилген заттын биринчи жана экинчи эриткичтеги активдүүлүгү;  $\mu_2^{0(1)}, \mu_2^{0(2)}$ - эритилген заттын биринчи жана экинчи эриткичтеги стандарттык химиялык потенциалы.

$$\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)} = RT(\ln \alpha_2^{(2)} - \ln \alpha_2^{(1)}) \quad (9.99)$$

$$\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)} = RT \ln \frac{\alpha_2^{(2)}}{\alpha_2^{(1)}} \quad (9.100)$$

$$\ln K = \frac{1}{RT} (\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)}) \quad (9.101)$$

$$K = \frac{\alpha_2^{(2)}}{\alpha_2^{(1)}} \quad (9.102)$$

(9.102) теңдеме боюнча аралашпаган эки эриткичте, тең салмактуу абалда, бөлүнгөн эритилген заттын активдүүлүгүнүн катышы, берилген температурада, туруктуу чондук болот. Бул чондук бөлүштүрүү коэффициенти деп аталат.

(9.102) теңдеме боюнча бөлүштүрүү коэффициенти эки эриткичтеги эритилген заттын активдүүлүгүнөн көз каранды эмес, ал температурадан, эритилген заттын жана эриткичтин жаратылышынан көз каранды.

Аралашпоочу эки эриткичтин ортосунда заттардын бөлүштүрүлүшүнө экстракция методу негиз-



делген. Экстракция деп, эритилген затты эритмеден биринчи эриткич менен аралашпаган башка эриткичтин жардамы менен бөлүп алуу процесси аталат. Экстракция процесси химиялык технологияда кеңири колдонулат.

### **9.8. Эки компоненттүү системалардагы суюктук-буу тең салмактуулугу. Коноваловдун закондору**

Эки компоненттүү системадагы суюктук-буу тең салмактуулугун изилдөө үчүн эки компонентти тең суюктуктан турган системаны алабыз. Гиббс-Дюгемдин теңдемесиндеги химиялык потенциалды парциалдык басым менен алмаштырабыз.

$$\chi_1 d \ln P_1 + \chi_2 d \ln P_2 = 0, \quad (9.103)$$

$\chi_1, \chi_2$  - биринчи жана экинчи компоненттин молдук үлүшү;  $P_1, P_2$  - парциалдык басымы.

(9.103) теңдеме Дюгем-Маргулестин теңдемеси деп аталат.

(9.103) теңдемеге төмөнкүдөй өзгөртүүлөрдү киргизебиз:

$$\chi_1 \frac{dP_1}{P_1} + \chi_2 \frac{dP_2}{P_2} = 0 \quad (9.104)$$

$$dP_1 = -\frac{\chi_2}{\chi_1} \frac{P_1}{P_2} dP_2 \quad (9.105)$$

(9.105) теңдеменин сол жана оң жагын  $d\chi_2$  ге бөлөбүз:

$$\frac{dP_2}{d\chi_2} = - \frac{\chi_1}{\chi_2} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{dP_2}{d\chi_2} \quad (9.106)$$

Дальтондун закону боюнча:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\chi_1}{\chi_2} \quad (9.107)$$

(9.107) теңдеменин негизинде (9.106) теңдемени төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$\frac{dP_1}{d\chi_2} = - \frac{\chi_1}{\chi_2} \cdot \frac{\chi_1}{\chi_2} \cdot \frac{dP_2}{d\chi_2}, \quad (9.108)$$

$\chi_1, \chi_2$  - суюк система менен тең салмактуулукта болгон буунун составындагы биринчи жана экинчи компоненттин молдук үлүшү.

Суюк системанын үстүндөгү буунун жалпы басымы (P) компоненттердин парциалдык басымынын суммасына барабар.

$$P = P_1 + P_2 \quad (9.109)$$

(9.109) теңдемеден  $\chi_2$  боюнча дифференциал алабыз:

$$\frac{dP}{d\chi_2} = \frac{dP_1}{d\chi_2} + \frac{dP_2}{d\chi_2} \quad (9.110)$$

(9.110) теңдемеге (9.108) теңдемеден  $\frac{dP_1}{d\chi_2}$  маанисин

коёбуз:

$$\frac{dP}{d\chi_2} = \frac{dP_2}{d\chi_2} \left(1 - \frac{\chi_2 \cdot \chi_1}{\chi_1 \cdot \chi_2}\right), \quad (9.111)$$

$$\frac{\chi_2 \cdot \chi_1'}{\chi_1 \cdot \chi_2'} = \alpha, \quad (9.112)$$

$\alpha$  - бөлүнүү коэффициенти.

$\alpha$  нин мааниси эритменин составынан көз каранды. Канчалык  $\alpha$  нын мааниси бирден айрымаланса, ошончолук эритменин составы аны менен тең салмактуулукта болгон буунун составынан айрымаланат жана эритмени буулантып айдоо менен компоненттерге бөлүүгө болот. Эгерде  $\alpha = 1$  болсо, анда эритмени буулантып айдоо менен компоненттерге бөлүүгө болбойт, анткени  $\chi_1 = \chi_1'$  жана  $\chi_2 = \chi_2'$ . Мындайча айтканда эритменин составы менен буунун составы бирдей.

(9.111) теңдеме эки компонентти суюк болгон эритмелердин негизги теңдемеси болот.

Эки суюк компоненттен турган эритменин буусунун жалпы басымынын закон ченемдүүлүктөрүн жана анын компоненттердин салыштырмалуу санынан көз карандылыгын карап көрөбүз. Эритмедеги компоненттин санынын көбөйүшү менен ошол компоненттин буусунун парциалдык басымы көбөйөт.

$$\frac{dP_2}{d\chi_2} > 0 \text{ жана } \frac{dP_1}{d\chi_1} > 0 \quad (9.113)$$

Бирок жалпы басым (P) эритменин составы өзгөргөн сайын көбөйүшү да жана азайышы да мүмкүн. Эгерде

буунун жалпы басымы эритмедеги экинчи компоненттин молдук үлүшүнүн жогорулашы менен көбөйсө, анда (9.108) теңдемеден төмөнкүлөр келип чыгат:

$$\frac{dP}{d\chi_2} > 0 \text{ же } 1 - \frac{\chi_2 \cdot \chi_1'}{\chi_1 \cdot \chi_2'} > 0 \text{ жана } \frac{\chi_2'}{\chi_1} > \frac{\chi_2}{\chi_1} \quad (9.114)$$

(9.111) боюнча

$$\chi_2' > \chi_2; \quad \chi_1' > \chi_1 \quad (9.115)$$

Эгерде, тескеринче, экинчи компоненттин эритмедеги молдук үлүшү көбөйгөндө буунун басымы азайса, анда

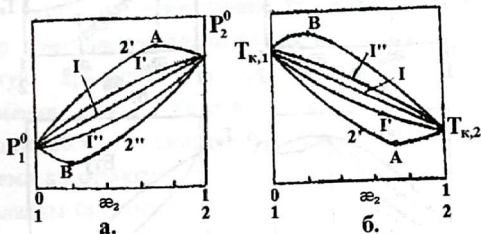
$$\chi_2' < \chi_2; \quad \chi_1' < \chi_1 \quad (9.116)$$

(9.115), (9.116) теңдемелер Коноваловдун биринчи законун математикалык туюнтмасы болот. Коноваловдун закону: каныккан буу аны менен тең салмактуулукта болгон эритмеге салыштырмалуу, эритмеге кошкондо, буунун жалпы басымын жогорулаткан же эритменин кайноо температурасын төмөндөткөн компонентке бай келет.

Бинардык системадагы буунун жалпы басымынын эритменин составынан болгон көз карандылыгын график түрүндө төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот (9.3-сүрөт).

Буунун жалпы басымынын эритменин составынан болгон көз карандылыгы боюнча эритмелерди эки типке бөлүүгө болот:  $1, 1^I, 1^{II}$  экстремум чекиттери жок жана  $2^I, 2^{II}$  экстремум чекиттери бар.

Биринчи типтеги эритмелер үчүн эритменин составында экинчи компоненттин санын көбөйткөндө буунун жалпы басымы жана буунун составында экинчи компоненттин саны көбөйөт.



9.3-сүрөт. Буунун жалпы басымынын (а) жана кайноо температурасынын (б) эритменин составынан көз карандылыгы

Экинчи типтеги эритмелер үчүн А, В экстремум чекиттеринде

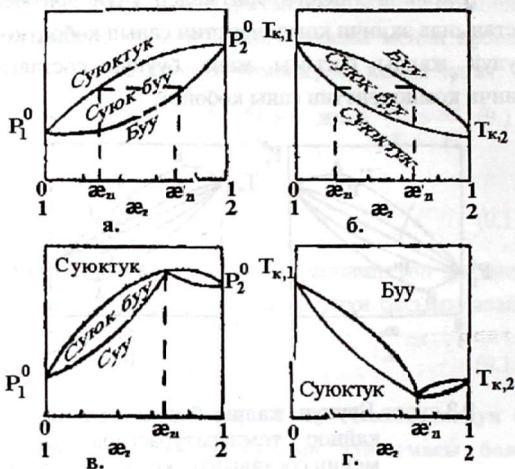
$$\frac{dP}{dx_2} = 0 \quad (9.117)$$

(9.117) теңдемени (9.111) теңдеме менен салыштырып төмөнкүнү алабыз

$$1 - \frac{\chi_2 \cdot \chi_1}{\chi_1 \cdot \chi_2} = 0 \quad \text{жана} \quad \frac{\chi_2}{\chi_1} = \frac{\chi_2}{\chi_1} \quad (9.118)$$

(9.118) теңдеме боюнча

$$\chi_2 = \chi_2; \quad \chi_1 = \chi_1 \quad (9.119)$$



9.4-сүрөт. Буунун басымынын (а, в) жана кайноо температурасынын (б, г) эритмелердин составынан болгон көз карандылыгы

(9.109) теңдеме Коноваловдун экинчи законунун теңдемеси болот. Коноваловдун экинчи закону: буунун жалпы басымынын (кайноо температурасынын) эритменин составынан болгон көз карандылык сызыгындагы экстремумдар буунун составы менен эритменин составы тең болгон шартка туура келет.

Эритменин үстүндөгү буунун жалпы басымынын жана эритменин кайноо температурасынын эритменин жана буунун составынан болгон көз карандылыгы 9.4-сүрөттө көрсөтүлгөн.

Экстремум чекиттерине туура келген аралашмалар азеотроптук аралашмалар деп аталат. Азеотроптук аралашма деп, эритменин буусунун жана эритменин составы бирдей болгон система аталат. Мисалы, 96 % этил спиртинен жана 4 % суудан турган система азеотроптук аралашма болот. Мындай системаларды буулантып айдоо жолу менен компоненттерге бөлүүгө болбойт.

### **Мисалдар**

**1-мисал.** Эгерде 20°C да суунун буусунун басымы 17,4 мм. сым. мам. на барабар болсо, ушул температурадагы 25% түү глюкозанын ( $C_6H_{12}O_6$ ) эритмесинин үстүндөгү суунун басымын аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1. Глюкозанын эритмедеги молдук үлүшүн аныктайбыз:

$$\chi_2 = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}},$$

$\chi_2$  - глюкозанын молдук үлүшү;  $g_1, g_2$  - суунун жана глюкозанын массасы;  $M_1, M_2$  - суунун жана глюкозанын молекулалык массасы.

$$M_1 = M_{H_2O} = 18;$$

$$M_2 = M_{C_6H_{12}O_6} = 180;$$

$$\chi_2 = \frac{\frac{25}{180}}{\frac{25}{180} + \frac{75}{18}} = \frac{0,14}{0,14 + 4,17} = 0,03$$

2. Эритменин үстүндөгү суунун буусунун басымын Раулдун законунун негизинде чыгарабыз:

$$\chi_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0},$$

$P_1$  - эритменин үстүндөгү эриткичтин каныккан буусунун басымы;  $P_1^0$  - таза эриткичтин буусунун басымы.

$$P_1^0 - P_1 = \chi_2 \cdot P_1^0,$$

$$P_1 = P_1^0 (1 - \chi_2),$$

$$P_1 = 17,4 (1 - 0,03) = 17,4$$

$$0,97 = 16,88 \text{ мм сым. мам.}$$

**2-мисал.** Эритме -  $0,5^\circ\text{C}$  га чейин тоңбош үчүн 1,0 кг сууга канча грамм глицерин кошуу керек? Суунун криоскопиялык туруктуулугу - 1,80 ге барабар.

**Чыгарылышы.** 1. Эритменин молярдык концентрациясын табабыз:

$\Delta t = K_K m$ ,  $\Delta t$  - эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшү;  $K_K$  - эриткичтин криоскопиялык



туруктуулугу;  $m$  - эритменин молярдуулугу.  $\Delta t = t_1 - t_2$ ,  $t_1, t_2$  - эриткичтин жана эритменин тоңуу температурасы,

$$\Delta t = 0^{\circ} + 0,5^{\circ} = 0,5^{\circ}\text{C}$$

$$m = \frac{\Delta t}{K_K} = \frac{0,5}{1,86} = 0,27 \text{ моль}/1000\text{г.}$$

2. Эритилген заттын массасын чыгарабыз:

$$M_{(C_3H_8O_3)} = 92, \quad 1 \text{ моль} \text{ --- } 92 \text{ г}$$

$$0,27 \text{ моль} \text{ --- } x$$

$$x = \frac{0,27 \cdot 92}{1} = 24,8 \text{ г}$$

**3-мисал.** Канттын суудагы эритмесинин тоңуу температурасы  $-0,216^{\circ}\text{C}$  га барабар. Эгерде эритменин тыгыздыгы  $1,01 \text{ г}/\text{см}^3$ , ал эми суунун криоскопиялык туруктуулугу  $1,86$  болсо, анда берилген температурадагы эритменин осмостук басымын аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1. Эритменин молярдык концентрациясын табабыз:

$\Delta t = K_K m$ ,  $\Delta t$  - эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшү;  $K_K$  - эриткичтин криоскопиялык туруктуулугу;  $m$  - эритменин молярдуулугу.  $\Delta t = t_1 - t_2$ ,  $t_1, t_2$  - эриткичтин жана эритменин тоңуу температурасы,  $^{\circ}\text{C}$ .

$$\Delta t = 0^{\circ} + 0,216^{\circ} = 0,216^{\circ}\text{C}$$

$$m = \frac{\Delta t}{K_K} = \frac{0,216}{1,86} = 0,12 \text{ моль}/1000\text{г}$$

2: Эритменин концентрациясын молярдуулук менен туюнтабыз:

$$V = \frac{g}{d},$$

$g$  - эритменин массасы;  $d$  - эритменин тыгыздыгы;  $V$  - эритменин көлөмү.

$$V = \frac{1000}{1,01} = 991 \text{ мл}$$

$$991 \text{ мл} \text{ --- } 0,12 \text{ моль}$$

$$1000 \text{ мл} \text{ --- } x \text{ моль}$$

$$x = \frac{1000 \cdot 0,12}{991} = 0,121 \text{ моль}$$

3. Вант-Гоффтун теңдемесинин негизинде эритменин осмостук басымын аныктайбыз  $\Pi = C R T$ ,  
 $\Pi$  - осмостук басым;  $C$  - эритменин концентрациясы;  $R$  - универсалдык газ туруктуулугу;  $T$  - температура.

$$\Pi = 0,121 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 273 = 2,74 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$$

### **Өз алдынча чыгарууга маселелер**

1. 500 кг сууда 0,01 кмоль катуу зат эритилген. Эритменин буусунун басымынын салыштырмалуу төмөндөшүн аныктагыла.

Жообу: 0,00036.

2. 313 К де суунун буусунун басымы 7375,4 н/м<sup>2</sup> ка барбар. Берилген температурада 0,360 кг суудагы

0,9206  $10^2$  кг глицериндин эритмесинин буусунун басымын аныктагыла.

Жообу:  $7,338 \cdot 10^3$  н/м<sup>2</sup>.

3. 293 К де эфирдин буусунун басымы  $5,89 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> ка барабар болсо, анилиндин этил эфириндеги 3 % түү эритмесинин үстүндөгү эфирдин буусунун басымын эсептегиле.

Жообу:  $5,75 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup>.

4. 0,1 кг эфирде ( $M \approx 74$ ) 0,01 кг учпоочу зат бар. Бул эритменин буусунун басымы 293 К де  $0,37 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup> ка барабар. Эритилген заттын молекулалык массасын эсептеп чыгаргыла.

Жообу: 194,5.

5. 1 кг сууда 0,0684 кг кант ( $M = 342$ ) эритилген. 373 К деги эритменин буусунун басымын аныктагыла. Эгерде суунун кайноо температурасында анын буулануу жылуулугу  $2256,7 \cdot 10^3$  Дж/кг га барабар болсо, эритменин кайноо температурасын эсептегиле.

Жообу:  $1,0096 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>.

6. Бензолдун тоңуу температурасы  $5,5^\circ\text{C}$  га барабар, ал эми 0,2 г камфорадан жана 30 г бензолдон турган эритменин тоңуу температурасы  $5,2^\circ\text{C}$  га барабар. Бензолдун криоскопиялык туруктуулугу - 5,2. Камфоранын молекулалык массасын тапкыла.

Жообу: 152,2.

7. Эгерде суунун эбулиоскопиялык туруктуулугу 0,512 ге барабар болсо, канттын  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  сууда-

гы 5 % түү эритмесинин кайноо температурасын аныктагыла.

Жообу: 100,06°C.

8.  $\text{CS}_2$  нин кайноо температурасы 46,20°C, эбулиоскопиялык константасы 2,3 кө барабар. Эгерде 50 г күкүрттүү көмүртекке 0,94 г бензол кислотасы эритилген болсо, алынган эритме 46,39°C да кайнайт. Бензол кислотасынын молекулалык массасын аныктагыла.

Жообу: 226,9.

9. 1 кг канттын суудагы эритмесинин буусунун басымы бирдей температурада таза суунун басымынын 98,88 % ин түзөт. Ушул эритменин кайноо температурасын жана 373 К деги осмостук басымын эсептегиле. Эритменин тыгыздыгы  $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  ка барабар.

Жообу: 373, 295 К;  $1,98 \cdot 10^5 \text{ н/м}^3$

10. 273 К де суунун буусунун басымы 610,48 н/м<sup>2</sup> ка барабар, ал эми 10 % түү  $\text{NaNO}_3$  эритмесинин суусунун басымы 589,29 н/м<sup>2</sup> ка барабар. Эритмедеги суунун активдүүлүгүн жана химиялык потенциалын аныктагыла.

Жообу: 0,966.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Эритменин аныктамасын бергиле.
2. Эритменин кандай түрлөрүн билесинер?

3. Эритменин химиялык жана физикалык пайдалуу теорияларынын айырмасын түшүндүргүлө.

4. Эритменин концентрациясы эмнени туюндурат?

5. Эритмелер үчүн парциалдык молярдык чоңдуктардын мааниси эмнеде?

6. Идеалдык эритмелер менен реалдык эритмелердин айырмасы эмнеде?

7. Раулдун закону кандай окулат?

8. Раулдун законунун математикалык туюнтулушун жазгыла.

9. Эмне үчүн реалдык эритмелер Раулдун законуна баш ийбейт?

10. Криоскопия кубулушун кандай түшүнөсүңөр? Эмне үчүн эритме таза эриткичке салыштырмалуу төмөнкү температурада тоңот?

11. Эбулиоскопия кубулушу деген эмне?

12. Эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшү жана кайноо температурасынын жогорулашы эмнеден көз каранды?

13. Криоскопиялык жана эбулиоскопия турактуулуктарынын физикалык мааниси эмнеде?

14. Осмостук кубулуш деген эмне? Вант - Гоффтун законун жазгыла.

15. Коноваловдун биринчи жана экинчи закондорунун аныктамасын бергиле.

**ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ**

***Кириш сөз***

Химиялык кинетика - бул химиялык процесс, анын механизми жана убакыт ичинде жүрүү жолдорунун закон ченемдүүлүктөрү жөнүндөгү окуу. Химиялык кинетика химиялык реакциялардын ылдамдыгынын ар кандай факторлордон: реакцияга катышкан заттардын концентрациясынан, температурадан, басымдан, катализатордун катышуусунан болгон көз карандылыгын изилдейт.

XIX кылымдын 70-жылдарынын аягында химиялык реакциянын ылдамдыгын системалык изилдөөнү биринчи жолу Н.М Меншуткин (1849-1907-ж.ж, Россия) жүргүзгөн. 80-жылдарда Я.Вант Гофф (1852-1911-ж.ж, Голландия) жана С.Аррениус (1859-1927-ж.ж, Швеция) молекулалык кинетикалык теориянын негизинде жөнөкөй химиялык реакциялардын жүрүшүнүн негизги закондорунун формулировкасын беришкен.

XIX кылымдын 30-жылдарында Г.Эйринг (1901-1981-ж.ж, АКШ) жана М.Поляни (1891-1976-ж.ж, Англия) квант механикасынын жана статикалык физиканын базасында, аракеттенишкен бөлүкчөлөрдүн касиеттеринин негизинде элементардык реакциялардын ылдамдыгын эсептөөгө мүмкүндүк берген, реак-

циялардын абсолюттук ылдамдыктарынын теориясын түзүшкөн.

XX кылымдын башында татаал реакциялардын кинетикасын изилдеген илимий иштер өнүккөн. Бул багыттагы биринчи иштерге кычкылдануу реакциялары боюнча А.Н. Бахтын (1857-1946ж.ж, Россия) жана А.Н. Шиловдун (1872-1970-ж.ж, Россия) изилдөөлөрү кирет. Татаал химиялык реакцияларды изилдөөдө М.Боденштейндин (1872-1941 ж.ж, Германия) илимий иштери чоң ролду ойногон. Ал сунуш кылган стационардык концентрациялар методу татаал реакциялардын математикалык анализинин негизин түзөт. Татаал химиялык процесстердин теориясынын ири жетишкендиктерине, XX кылымдын 30 жылдарында Н.Н. Семенов (1896-1986 ж.ж, Россия) түзгөн, чынжырлуу реакциялардын жалпы теориясы кирет. Татаал процесстердин, өзгөчө, чынжырлуу реакциялардын механизмин изилдөө С.Н.Хиншельвуд (1897-1967 ж.ж, Англия) тарабынан жүргүзүлгөн.

Жаратылышта жана техникада, лабораториялык шартта жүргөн жөнөкөй реакциялардан баштап, тирүү организмдерде жүргөн татаал процесстер менен аяктаган, көп сандагы ар түрдүү химиялык процесстер жүрөт.

Химиялык термодинамиканын закондору жана химиялык тең салмактуулук жөнүндөгү окуу, каралып жаткан химиялык система тең салмактуулук

абалда болушун, берилген шартта (температура, басым, концентрация) анын туруктуулугун же химиялык айланууларга жөндөмдүүлүгүн аныктаган критерийлерди орнотот. Химиялык кинетика, химиялык реакциянын ылдамдыгын иш жүзүндө изилдөө менен термодинамиканы эксперименталдык жана теоретикалык жактан толуктайт жана чоң практикалык мааниге ээ.

Химиялык кинетика химиялык технологияда чоң ролду ойнойт, анткени ал өндүрүштүк процесстерди ийгиликтүү башкарууга, технологиялык процесстерди интенсификациялоо боюнча суроолорду коюуга жана аларды чечүүгө мүмкүндүк берет.



## 10-ГЛАВА. ФОРМАЛДУУ КИНЕТИКА

### 10.1. Негизги түшүнүктөр

Химиялык реакциялардын ылдамдыктарын изилдөө алардын жаратылышынын татаалдыгын көрсөттү. Жөнөкөй деп аталган, аз сандагы реакциялар, продуктыларды пайда кылуу менен, баштапкы заттардын бир эле жолку өз ара аракеттенишүү актысынын негизинде жүрөт. Көпчүлүк реакциялар татаал болушат, анткени алар бир нече элементардык стадиялар аркылуу жүрөт. Элементардык реакция татаал реакциянын эң жөнөкөй составдык бөлүгү болот. Элементардык стадиянын ар бир актысы бир нече бөлүкчөлөрдүн түздөн түз аракеттенишинин жана өзгөрүшүнүн результату катарында каралат.

Акыркы продуктыларга алып келүүчү элементардык стадиялардын жыйындысы реакциянын механизми же болбосо химизми деп аталат.

Химиялык реакцияга кирген заттар баштапкы заттар деп аталат.

Химиялык реакциянын натыйжасында пайда болуп, ошол процесстин жүрүшүндө андан ары химиялык өзгөрүүгө учурабаган заттар реакциянын продуктылары деп аталат. Реакциялар стадиялар аркылуу жүргөндө аралык заттар пайда болот жана сарпталат.

Химиялык реакциянын бир стадиясында пайда болуп, ошол эле реакциянын башка стадиясында сарпталган заттар аралык заттар деп аталат.

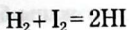
Адатта, аралык заттар радикал деп аталган, жупташпаган электрондору бар, активдүү бөлүкчөлөр.

Татаал реакциялар эки жактуу (кайталанма), паралеллдүү жана иреттүү элементардык стадиялардан турат.

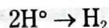
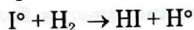
Бардык элементардык стадиялар кайталанма болушат, мындайча айтканда алар, бир эле учурда түз жана тескери багытта ар түрдүү ылдамдыкта жүргөн, өз ара карама-каршы болгон эки элементардык реакциядан турат. Бир нече элементардык стадиялар параллелдүү жүргөндө, реакцияга катышкан зат, ар түрдүү продуктыларды пайда кылуу менен сарпталат. Элементардык стадияда бир нече жол боюнча стадиялар биринин артынан бири иреттүү жүргөндө, бир стадияда пайда болгон аралык зат экинчи стадияда сарпталат.

Көпчүлүк реакциялардын механизми так эмес, анткени аралык заттар туруксуз келишет жана аларды эксперименталдык жол менен далилдөө өтө кыйын. Ошондуктан татаал реакциялардын аралык заттары белгисиз болот. Ал болсо реакциянын так механизмин аныктоого мүмкүндүк бербейт, ошол себептен реакциялардын стадиялар боюнча жүрүшүнүн божомолдуу механизми каралат.

Мисалы, төмөнкү реакция:



татаал болот жана ал иреттүү үч элементардык стадиялар аркылуу жүрөт:



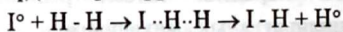
Бул стадиялардын суммасы каралып жаткан реакцияны берет.

Ошондуктан каралган татаал реакциянын теңдемеси реакциянын анык механизмин көрсөтпөйт. Бул реакцияга беш компонент катышат, алардын ичинен экөөсү баштапкы заттар ( $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), бири реакциянын продуктысы ( $\text{HI}$ ) жана эки аралык заттар ( $\text{H}$  жана  $\text{I}$  атомдору).

Элементардык стадия бир же бир нече бөлүкчөлөрдүн химиялык өзгөрүшүнүн өзүнчө актыларынан турат. Химиялык өзгөрүүнүн ар бир акты, эки же бир нече бөлүкчөлөр жакындашканда, атомдордун ортосундагы байланыштын акырындык менен кайра түзүлүшүнөн турат. Бул учурда бир байланыштар үзүлөт, ал эми башкалар пайда болот жана баштапкы заттардан реакциянын продуктылары пайда болот.

Баштапкы абалда заттар энергиянын бир запасына (ички энергияга) ээ болот, ал эми акыркы абалда башка энергияга ээ болот. Химиялык өзгөрүү учурунда өтмө абал деп аталган кандайдыр бир аралык

абалга жетишилет, бул учурда кандайдыр бир байланыштар чоюлат, бирок үзүлбөйт, ал эми жаңы байланыштар пайда боло баштайт. Бул аралык абал активдүү комплекс деп аталат. Активдүү комплекс потенциалдык барьердин чокусунан орун алат, ошондуктан анын абалы туруксуз жана аны аралык бөлүкчө же молекула деп атоого болбойт. Алар тынымсыз пайда болуу жана ажыроо абалында болушат. Биздин мисалда активдүү комплекстин пайда болуу схемасын төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот:



Йоддун атому менен суутектин молекуласы жакындаганда суутектин атомдорунун ортосунда байланыш чоюлат, ал эми суутектин атому менен йоддун атомунун ортосунда байланыш пайда болот. Элементардык актынын андан ары жүрүшүндө суутектин атомдорунун ортосундагы аралык узарып, акырында үзүлөт, ал эми жаңы байланыш H-I пайда болот. Натыйжада суутектүү йоддун молекуласы жана суутектин атому пайда болот.

Реакцияга катышкан заттардын агрегаттык абалдарына жараша химиялык реакциялар гомогендик жана гетерогендик болуп бөлүнүшөт. Бир фазада жүргөн химиялык реакция гомогендик деп аталат. Бул учурда баштапкы, аралык жана акыркы заттар бир фазада болушат. Гомогендик реакцияларга эритмеде жүргөн реакциялар мисал боло алат.

Фазалардын чегинде жүргөн реакциялар гетерогендик деп аталат. Бул учурда баштапкы, аралык жана акыркы заттар ар түрдүү фазаларда болушат. Гетерогендик реакцияларга катуу катализатордун бетинде жүргөн реакциялар мисал боло алат.

Гомогендик жана гетерогендик реакциялардын жүрүү закон ченемдүүлүктөрү бири-биринен айырмаланат.

Кинетикада бардык реакциялар кайталанма деп каралат. Химиялык кинетикада кайталанма деп, бир эле учурда эки багытта, түз жана тескери, ар түрдүү ылдамдыкта көз карандысыз жүргөн реакциялар аталат. Кайталанма реакциялар үчүн алардын башталышынан бир нече убакыт өткөндөн кийин түз жана тескери реакциялардын ылдамдыктарынын теңделиши жана химиялык тең салмактуу абалдын түзүлүшү мүнөздүү. Белгилүү шартта (эгерде реакциялык зонадан продуктылар чыгарылып турса) реакция бир эле багытта жүрүшү мүмкүн. Мындай реакциялар кайталанбас же бир багыттуу деп аталат.

### **10.2. Химиялык реакциялардын ылдамдыгы**

Реакциянын ылдамдыгы деп, убакыт бирдиги ичинде көлөм бирдигинде реакцияга катышкан заттардын биринин санынын өзгөрүшү же турактуу көлөмдө - реакцияга катышкан заттардын биринин кон-

центрациясынын убакыт бирдиги ичинде өзгөрүшү аталат.

Төмөнкүдөй туюнтулган орточо ( $\bar{g}$ ) жана анык ( $g$ ) ылдамдыктарын айырмалашат:

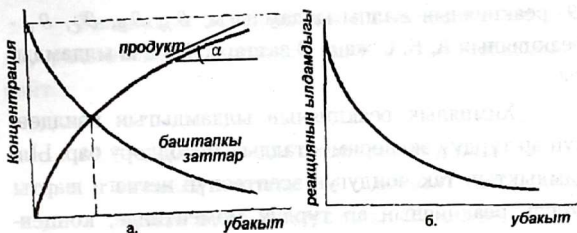
$$\bar{g} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (10.1)$$

$$g = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (10.2)$$

$C$  - реакцияга катышкан заттардын концентрациясы;  $t$  - убакыт;  $\Delta C$  - реакцияга катышкан заттардын концентрациясынын өзгөрүшү;  $\Delta t$  - убакыт бирдиги.

Химиялык реакциянын ылдамдыгы оң маанидеги чоңдук. Ошондуктан, эгерде реакциянын ылдамдыгы баштапкы заттардын биринин концентрациясынын азайышы менен аныкталса, анда ылдамдыктын тендемесине кемитүү белгиси, ал эми ылдамдык реакциянын продукталарынын биринин концентрациясынын жогорулашы боюнча аныкталса, анда тендемеге кошуу белгиси коюлат.

Химиялык реакциялардын кинетикасын кародо, кандайдыр бир компоненттин концентрациясынын убакыттан болгон көз карандылыгы тажрыйбада изилденет жана ал көз карандылык, кинетикалык ийри сызык деп аталат,  $c$ - $t$  графиги түрүндө көрсөтүлөт (10.1. а-сүрөт). Бул графиктен ылдамдыктын убакыттан болгон көз карандылыгы аныкталат (10.1.б-сүрөт)



10.1-сүрөт. Кинетикалык ийри сызыктар (а) жана ылдамдыктын убакыттан көз карандылыгы (б)

Графикалык түрдө, реакциянын ылдамдыгы, ийри сызыктарга жүргүзүлгөн, жаныма сызыктын тангенс бурчунун чоңдугу менен аныкталат (10.1. а - сүрөт):

$$\operatorname{tg}\alpha = g = \frac{dC}{dT} \quad (10.3)$$

Жалпы түрдө, төмөнкү реакция үчүн  
 $n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D$

ылдамдыкты келтирилген туюнтмалардын бири менен көрсөтүүгө болот

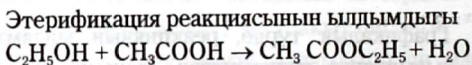
$$-\frac{1}{n_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{n_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{n_C} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{n_D} \frac{dC_D}{dt} \quad (10.4.)$$

же

$$g = \frac{1}{n_A} g_A = \frac{1}{n_B} g_B = -\frac{1}{n_C} g_C = \frac{1}{n_D} g_D, \quad (10.5.)$$

$\vartheta$ - реакциянын жалпы ылдамдыгы;  $\vartheta_A, \vartheta_B, \vartheta_C, \vartheta_D$  - реакциянын А, В, С жана D заттары боюнча ылдамдыгы.

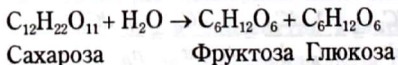
Химиялык реакциянын ылдамдыгын изилдөөнүн ар түрдүү эксперименталдык методдору бар. Ылдамдыктын так чоңдугун эсептөөнүн негизги шарты болуп, реакциянын ар түрдүү моментинде, концентрациянын так маанисин аныктоо болот. Ушул максатта химиялык, физикалык-химиялык, физикалык методдор колдонулат.



реакцияга кирбей калган кислотаны щелочь менен титрлөөнүн негизинде аныкталат.

Химиялык метод менен реакциянын ылдамдыгын тынымсыз аныктоо мүмкүн эмес. Бул шартты концентрацияны физикалык жана физикалык-химиялык методдор менен аныктоо канааттандырат.

Сахарозанын инверсия реакциясынын (гидролизинин) ылдамдыгы



эритме поляризация жарыктын тегиздигинин айлануу бурчун өзгөртүүсү боюнча аныкталат.

Түстүү заттардын концентрациясын электромагниттик нурлардын жутулушу боюнча спектрофотометрикалык жол менен аныктоого болот.

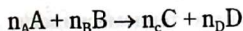


Физикалык жана физикалык-химиялык методдор реакциялык системадан үлгү алууну талап кылбайт.

### **10.3. Реакциянын ылдамдыгынын реакцияга катышкан заттардын концентрациясынан болгон көз карандылыгы. Химиялык кинетиканын негизги постулаты**

Реакциянын ылдамдагынын концентрациядан болгон сандык көз карандылыгы химиялык кинетиканын негизги постулаты менен туюнтулат: туруктуу температурада гомогендик реакциянын ылдамдыгы реакцияга катышкан заттардын концентрациясынын көбөйтүндүсүнө пропорциялуу. Ар бир концентрация, жөнөкөй учурда, стехиометриялык коэффициентке, мындайча айтканда реакциянын теңдемесиндеги заттын формуласынын алдындагы коэффициентке барабар даражада алынат.

Төмөнкү реакциянын ылдамдыгынын теңдемесин



химиялык кинетиканын негизги постулаты боюнча төмөнкүдөй жазып алууга болот

$$g = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (10.6)$$

$C_A$ ,  $C_B$  - реакцияга катышкан А, В заттарынын концентрациясы;  $n_A$ ,  $n_B$  - А, В заттары боюнча реакциянын катары;  $k$  - реакциянын ылдамдыгынын константасы.

$$C_A \rightarrow C_A = C_B = 1 \quad \text{болгондо} \\ g = k \quad (10.7)$$

(10.7) теңдеме боюнча химиялык реакциянын ылдамдыгынын константасы, сандык жактан, реакцияга катышкан заттардын концентрациясы бирге барабар болгондогу ылдамдыкка барабар. Ылдамдыктын константасы кээ бир учурда химиялык реакциянын салыштырмалуу ылдамдыгы деп аталат. Реакциянын ылдамдыгынын константасы реакцияга кирген заттардын жаратылышынан жана температурадан көз каранды.

Жогоруда каралган реакциянын жалпы катары (n) төмөнкүгө барабар

$$n = n_A + n_B \quad (10.8)$$

Жалпысынан алганда  $n_A$  жана  $n_B$  нын маанилери стехиометриялык коэффициенттерге барабар болбойт жана бүтүн эмес сандык мааниге ээ болушу мүмкүн, кээ бир учурларда  $n_A$  жана  $n_B$  стехиометриялык коэффициенттерге барабар деп алынат.

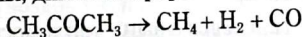
Реакциянын жалпы катары, химиялык кинетиканын негизги постулатынын теңдемесиндеги, реакцияга кирген заттардын концентрациясынын даражасынын көрсөткүчтөрүнүн суммасына барабар. Реакциянын катары бүтүн жана бөлчөк сандар болушу мүмкүн.

Элементардык реакцияларды мүнөздөө үчүн молекулалуулук деген тушунук колдонулат. Молеку-

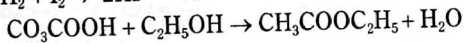
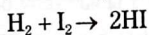
лалуулук, элементардык акт учурунда аракеттенишкен бөлүкчөлөрдүн саны менен аныкталат. Бир стадия менен жүргөн жонөкөй реакциялар үчүн молекулалуулук, стехиометриялык тендемелерден аныкталуучу, баштапкы заттардын молекуласынын санына барабар болот. Эгерде реакция бир нече стадиялар боюнча жүрсө, анда молекулалуулук ар бир стадия үчүн аныкталат.

Эгерде реакцияга бир молекула катышса, анда реакция мономолекулалуу, эгерде эки молекула катышса - бимолекулалуу, ал эми үч молекула катышса - тримолекулалуу болот.

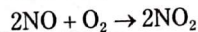
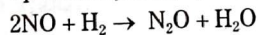
Мономолекулалуу реакцияларга изомеризация, термикалык ажыроо реакциялары мисал боло алат. Мисалы, диметил эфиринин ажыроо реакциясы



Бимолекулалуу реакциялардын мисалдары



Тримолекулалуу реакциялар аз санда белгилүү



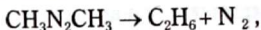
Көп молекулалуу реакциялар белгисиз. Анткени, төрт жана андан көп молекулалардын бир учурда кагылышуусунун мүмкүнчүлүгү өтө төмөн.

Кээ бир учурда молекулалуулук реакциянын катарына дал келет.

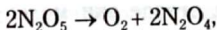
#### 10.4. Кайталанбас реакциялардын кинетикалык теңдемелери

Катары бүтүн сан болгон кээ бир реакциялардын мисалдарын карап көрөбүз.

Биринчи катардагы реакциялар. Биринчи катардагы кайталанбас реакцияларга азометандын ажыроо реакциясы



азоттун беш оксидинин ажыроосу



жана башкалар мисал боло алат.

Кайталанбас мономолекулалуу реакциянын теңдемесин жалпы түрдө төмөндөгүдөй жазып алууга болот

$A \rightarrow$  продуктылар

Бул реакциянын ылдамдыгынын теңдемесин төмөнкүдөй туюнтабыз:

$$g = kC \quad \text{же} \quad -\frac{dC}{dt} = kC \quad (10.9)$$

(10.9) теңдемеге өзгөртүү киргизебиз:

$$kdt = -\frac{dC}{C} \quad (10.10)$$

(10.10) теңдемеден убакыт боюнча 0 дөн  $t$  га чейинки чекте, ал эми концентрациядан  $C_0$  дөн  $C$  га чейинки чекте интеграл алабыз

$$k \int_0^t dt = - \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} \quad (10.11)$$

$$kt = \ln \frac{C_0}{C} \quad (10.12)$$

мындан

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (10.13)$$

(10.13) тендемедеги натуралдык логарифманы ондук логарифма менен алмаштырабыз

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C}, \quad (10.14)$$

$C_0$  - А затынын баштапкы концентрациясы;  $C$  - ошол эле заттын  $t$  убактысындагы концентрациясы.

Биринчи катардагы реакциялардын ылдамдыгынын константасынын бирдиги (убакыт)<sup>-1</sup>, мисалы, с<sup>-1</sup>, мин<sup>-1</sup>, саат<sup>-1</sup> менен өлчөнөт.

Биринчи катардагы реакциялардын ылдамдыгын мүнөздөө үчүн ылдамдыктын константасы менен бирге, көпчүлүк учурда, жарым өзгөрүү же жарым ажыроо убактысы колдонулат. **Жарым өзгөрүү же жарым ажыроо убактысы** ( $\tau_{1/2}$ ) деп заттын алынган санынын жарымы реакцияга кирүү үчүн сарпталган убакыт аталат.

$C=0,5 C_0$  болгондо (10.13) жана (10.14) тендемелерден биринчи катардагы реакциянын жарым өзгөрүү убактысынын теңдемесин алууга болот

$$\tau_{1/2} = \frac{2,303}{k} \lg \frac{C_0}{0,5C_0} = \frac{2,303}{k} \lg 2 = \frac{0,693}{k} \quad (10.15)$$

Акыркы теңдеме боюнча, биринчи катардагы реакциянын жарым ажыроо убактысы реакциянын ылдамдыгынын константасына тескери пропорциялуу, ал эми баштапкы заттардын концентрациясынан же санынан көз каранды эмес.

Биринчи катардагы реакцияларды кинетикалык изилдөөдө концентрациянын ордуна, концентрацияга пропорциялуу болгон, башка чоңдуктарды колдонууга болот, анткени (10.13) жана (10.14) теңдемелерге концентрациялардын катышы кирет.

Ошондуктан концентрациянын ордуна заттын саны болгон молду колдонууга болот:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (10.16)$$

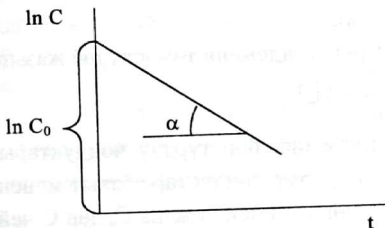
$\alpha = C_0 V - V$  көлөмүндөгү заттын баштапкы молдук саны;  $\chi$  - реакцияга кирген заттын молдук саны;  $a - \chi$  - реакцияга кирбей калган заттын молдук саны.

Биринчи катардагы реакциялар үчүн концентрациянын логарифмасынын убакыттан сызыктуу көз карандылыгы мүнөздүү:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (10.17)$$

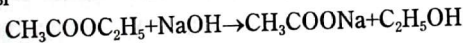
Бул көз карандылык эксперименталдык маалыматтардын негизинде ылдамдыктын константасын аныктоого мүмкүндүк берет (10.2 - сүрөт):

$$\operatorname{tg} \alpha = k \quad (10.18)$$

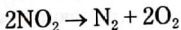


10.2-сүрөт. Биринчи катардагы реакция үчүн  $\ln C = f(t)$  көз карандылыгы

Экинчи катардагы реакциялар. Экинчи катардагы реакцияларга эфирдин жегич менен самындагынышы



азоттун диоксидинин ажыроосу



мисал боло алат.

Экинчи катардагы реакциялардын теңдемелерин жалпы түрдө төмөнкүдөй жазып алууга болот:



же



Бул реакциялардын ылдамдыктарынын туюнтулушу төмөнкүдөй болот:

$$S = k C_A C_B$$

(10.19)

Эгерде  $C_A = C_B$  болсо, анда

$$g = kC^2 \quad (10.20)$$

Акыркы теңдемени төмөнкүдөй жазып алабыз:

$$- \frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (10.21)$$

(10.21) теңдеменин бир түрдүү чоңдуктарын чогултуп жана өзгөрүлмө чоңдуктар убакыт менен концентрацияны 0 дөн  $t$  га чейин жана  $C_0$  дөн  $C$  чейин интегралдоонун натыйжасында төмөнкүнү алабыз

$$k \int_0^t dt = - \int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} \quad (10.22)$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0} \quad (10.23)$$

Экинчи катардагы реакциялардын ылдамдыгынын константасынын бирдиги (концентрация)<sup>-1</sup> (убакыт)<sup>-1</sup> менен өлчөнөт; мисалы, л/моль·с.

$C = 0,5 C_0$  (10.23) теңдемеге коюп төмөнкүнү алабыз:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{C_0 - 0,5C_0}{C_0 \cdot 0,5C_0} = \frac{1}{k} \frac{0,5C_0}{0,5C_0 \cdot C_0} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (10.24)$$

(10.24) теңдеме боюнча экинчи катардагы реакциялардын жарым өзгөрүү убактысы заттардын баштапкы концентрацияларына тескери пропорциялуу.

Эгерде реакциянын башталышында  $A$  затынын  $\alpha$  мону,  $B$  затынын  $\nu$  мону жана анын үстүнө  $\alpha = \nu$  болсо, ал эми  $t$  убакыт ичинде  $A$  же  $B$  затынын  $x$  мону



реакцияга кирсе, анда ылдамдыктын дифференциалдык теңдемеси төмөнкүдөй жазылат

$$\frac{dx}{dt} = k(\alpha - x)^2 \quad (10.25)$$

Өзгөрүлмө чоңдуктарды бөлүп алуу менен жана 0 дөн  $t$  га чейинки, 0 дөн  $\chi$  ке чейинки чекте интеграл алып, төмөнкү теңдемени алабыз

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (10.26)$$

(10.23) теңдемени төмөнкү түрдө жазып алууга болот

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad \text{же} \quad \frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0} \quad (10.27)$$

Акыркы теңдеме боюнча  $\frac{1}{C}$  убакыттан сызыктуу көз каранды болот (10.3-сүрөт). Бул көз карандылыктан ылдамдыктын константасын аныктоого болот:

$$\operatorname{tg} \alpha = k \quad (10.28)$$

Эгерде  $C_A \neq C_B$  болсо, анда  $C_A = C_1$ ,  $C_B = C_2$  алмаштыруу менен реакциянын ылдамдыгынын теңдемесин төмөнкүдөй жазып алууга болот

$$\vartheta = kC_1C_2 \quad (10.29)$$

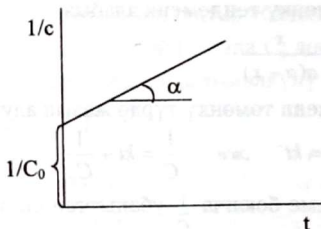
Анда

$$-\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dC_2}{dt} = kC_1C_2 \quad (10.30)$$

$C_1 = C_{10} - \chi$  жана  $C_2 = C_{20} - \chi$  эске алуу менен (10.30) теңдеме төмөнкүдөй жазылат

$$\frac{dx}{dt} = k(C_{10} - x) \cdot (C_{20} - x), \quad (10.31)$$

$C_{10}$ ,  $C_{20}$  - А жана В заттарынын баштапкы концентрациялары;  $x$  - А жана В заттарынын концентрациясынын  $t$  убактысы ичинде азайышы.



10.3-сүрөт. Экинчи катардагы реакция үчүн  $\frac{1}{c} = f(t)$  көз карандылыгы.

(10.31) теңдемесин төмөнкүдөй өзгөртөбүз

$$k dt = \frac{dx}{(C_{10} - x)(C_{20} - x)} \quad (10.32)$$

же

$$k dt = \frac{dx}{C_{10} - C_{20}} \left( \frac{1}{C_{10} - x} - \frac{1}{C_{20} - x} \right) \quad (10.33)$$

Акыркы теңдемени 0 дөн  $t$  га жана 0 дөн  $x$  ке чейин интегралдоонун негизинде жана өзгөртүүлөрдөн кийин төмөнкүнү алабыз

$$k = \frac{1}{t(C_{10} - C_{20})} \ln \frac{C_{20}(C_{10} - x)}{C_{10}(C_{20} - x)} \quad (10.34)$$

Эгерде концентрацияны заттын молдук саны менен алмаштырсак, анда (10.34) теңдеме төмөнкү түргө келет

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}, \quad (10.35)$$

$a$ ,  $b$  - А жана В заттарынын баштапкы молдук саны.

### **10.5. Реакциянын катарын аныктоонун жолдору**

Реакциялардын жалпы катарын аныктоодон алгач реакциянын катары ар бир зат боюнча аныкталат, ал эми реакциялардын жалпы катарын ( $n$ ) алардын суммасы катарында кароого болот

$$n = n_1 + n_2 + \dots \quad (10.36)$$

Реакциянын катарын ар бир зат боюнча аныктоодо ашыкча концентрация жолу колдонулат, мындайча айтканда заттардын бирөөсүнөн башкаларынын концентрациясы өтө ашыкча алынат. Бул учурда, реакциянын жүрүшү менен, аз санда алынган заттын гана концентрациясы өзгөрөт. Калган заттардын концентрациялары практика жүзүндө өзгөрүүсүз калат. Аз санда алынган заттын концентрациясынын өзгөрүшүн изилдөө менен ошол зат боюнча реакциянын катарын аныктоого болот. Ушундай эле операциялар

ды калган реакцияга катышкан ар бир зат үчүн жүргүзүүгө болот.

Реакциялардын катарын аныктоо жолдорун карап көрөбүз.

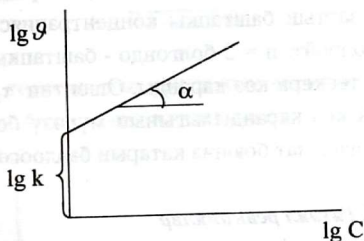
**1. Ордуна коюу жолу.** Биринчи, экинчи катардагы реакциялардын кинетикалык теңдемесине изилденип жаткан заттын концентрациясынын реакция жүргөн убакыт ичинде өзгөрүшүнүн тажрыйбадан алынган маалыматтарын коюу менен реакциянын ылдамдыгынын константасын эсептеп чыгууга болот. Эгерде ылдамдыктын константасынын эсептелген маанилери туруктуу калса, анда реакциянын катары ошол божомолдонгон катарга дал келгенин көрсөтөт.

**2. Вант-Гоффтун жолу (графикалык жол).** Бул жол логарифмикалык координаталарда төмөнкү көз карандылыкты  $\lg \vartheta = f(\lg C)$  эксперименталдык маалыматтардын негизинде түзүүгө негизделген.  $\vartheta = k C^n$  теңдемесинин логарифмасы төмөнкүгө барабар

$$\lg \vartheta = \lg k + n \lg C \quad (10.37)$$

Акыркы теңдеме боюнча  $\lg \vartheta$  нын  $\lg C$  дан болгон көз карандылыгы түз сызыкты түзөт, ошондуктан бул сызыктын жантык бурчунун таңгенци реакциянын катарына барабар (10.4 - сүрөт)

$$\operatorname{tg} \alpha = n \quad (10.38)$$



10.4-сүрөт.  $\lg S$  нын  $\lg C$  дан болгон көз карандылыгы

**2.Оствальд-Нойестин жолу.** Бул жол заттын концентрациясынын эки жолу азайышына кеткен убакытты, мындайча айтканда жарым өзгөрүү убактысын аныктоого негизделген. Ар түрдүү катардагы реакциялар үчүн жарым өзгөрүү убактысынын заттын баштапкы концентрациясынан болгон көз карандылыгы төмөнкүдөй болот:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (n = 1) \quad (10.39)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (n = 2) \quad (10.40)$$

Ар түрдүү баштапкы концентрацияларда бир нече тажрыйба жүргүзүлөт жана алынган маалыматтардын негизинде изилденип жаткан заттын жарым өзгөрүү убактысы аныкталат. Жогоруда келтирилген

теңдемелер боюнча  $n = 1$  болгондо жарым өзгөрүү убактысы заттын баштапкы концентрациясынан көз каранды болбойт;  $n = 2$  болгондо - баштапкы концентрациядан тескери көз каранды. Ошентип  $\tau_{1/2}$  нин  $C_0$  дөн болгон көз карандылыгынын мүнөзү боюнча реакциянын ошол зат боюнча катарын баалоого болот.

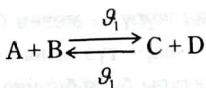
### **10.6. Татаал реакциялар**

Көпчүлүк реакциялар бир нече элементардык стадиялардан турган татаал реакциялар болушат. Татаал реакциялар, ар түрдүү ылдамдыкта жүргөн, жөнөкөй стадиялардын ар түрдүү комбинацияларынан турат. Татаал реакциянын ылдамдыгы ар бир стадиянын ылдамдыктарынын татаал функциясы болот. Татаал реакциянын кинетикасын изилдөөдө ошол реакциянын стадиялары бири-бирине көз карандысыз жүрөт деп алынат.

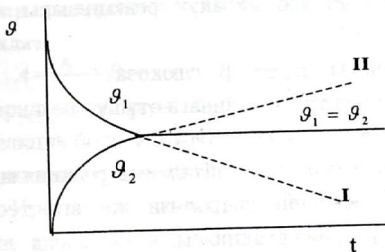
Татаал реакциялардын кээ бир типтүү түрлөрүн карап көрөбүз.

Кайталанма реакциялар деп, баштапкы заттардан продуктылардын пайда болушу менен бирге, ага карама-каршы болгон, продуктылардын баштапкы заттарга ажыроо процесси жүргөн реакциялар аталат. Бул реакциялар тең салмактуулукка жетишкенге чейин жүрөт.

Төмөнкү кайталанма реакция үчүн



түз жана тескери реакциялардын ылдамдыктарынын убакыттан болгон көз карандылыгы 10.5-сүрөттө көрсөтүлгөн.

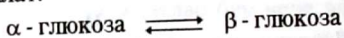


10.5-сүрөт. Кайталанма процесстеги түз жана тескери реакциялардын ылдамдыктарынын убакыттан болгон көз карандылыктары

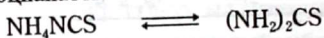
Эгерде система башында баштапкы эле заттардан эле турса анда реакциянын жүрүшү менен түз реакциянын ылдамдыгы ( $\mathcal{G}_1$ ), концентрациянын азайышынын негизинде төмөндөйт. Бул көз карандылыкты I ийри сызык көрсөтөт. Эгерде тескери реакция жүрбөсө, анда бул ийри сызык абдисса огуна жетмек. Тескери реакциянын ылдамдыгы, убакыт өткөн сайын жогорулайт (II ийри

сызык). Реакциянын жүрүшү менен бул ийри сызык-тар кесилишет. Бул шарт түз жана тескери реакцияларынын ылдамдыктары бири-бирине барабар болгон учурга туура келет. Системада тең салмактуулук абалы жетишилет.

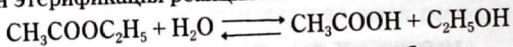
Биринчи катардагы кайталанма реакцияларга изомерлердин өз ара айлануу реакциялары мисал боло алат:



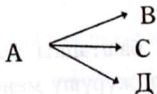
же тиоцианаттын тиомочевинага өтүшү



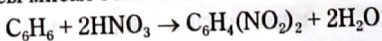
Экинчи катардагы кайталанма реакциялардын бири татаал эфирдин гидролизи же ага тескери болгон этерификация реакциясы:



Параллелдүү деп бир эле учурда баштапкы заттар эки же андан ашык багытта реакцияга кирген реакциялар аталат.



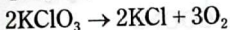
Параллелдүү реакцияга бензолду нитрлөө реакциясы мисал боло алат:



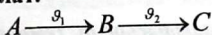
Бул реакцияда бир эле учурда о-, м- жана п- динитро-бензол пайда болот.



Бертолет тузунун ажырашы эки багытта жүрүшү мүмкүн:



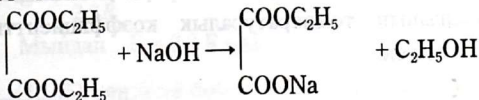
Иреттүү реакциялар биринин артынан бири ирети менен жүргөн элементардык стадиялардан турат. Бир стадияда пайда болгон зат кийинки стадияда сарпталат:

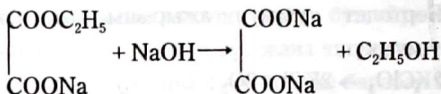


Келтирилген схема, ар бири жөнөкөй мономолекула-луу реакция болгон эки, стадиядан турган иреттүү ре-акцияны шарттуу көрсөтөт.

Иреттүү реакциялардын стадияларынын саны экиден ашык жана ар бир стадия татаал болушу мүмкүн. Эгерде иреттүү реакциянын стадияларынын бири башкаларга салыштырмалуу жай жүрсө, анда жалпы реакциянын ылдамдыгы ошол стадиянын ыл-дамдыгы менен аныкталат.

Иреттүү реакциялар кеңири жайылган. Аларга дикарбон кислоталарынын татаал эфирлеринин, же гликолдордун татаал эфирлеринин, же дигалоиддик туундулардын гидролиз реакциялары, радиоактивдүү өзгөрүү процесстери кирет:





Татаал реакциялардын кинетикалык теңдемелери татаал, ошондуктан биз алардын анализин изилдебейбиз.

### ***10.7. Реакциянын ылдамдыгынын температурадан көз карандылыгы. Активдештирүү энергиясы***

Адатта, химиялык реакциянын ылдамдыгы температуранын жогорулашы менен өсөт. Температуранын жогорулашы менен ылдамдыгы азайган реакция катарында азоттун монооксидинин (II) азоттун диоксидине (IV) чейин кычкылдануу реакциясы белгилүү.

Кадимки температураларда (273-373 К) жүргөн реакциялар үчүн температуранын  $10^0$  жогорулашы, эреже катары, реакциянын ылдамдыгын 2-4 эсе өсүшүнө алып келет (Вант-Гоффтун эрежеси). Химиялык реакциянын ылдамдыгынын температурадан болгон көз карандылыгын мунөздөө үчүн реакциянын ылдамдыгынын температуралык коэффициентти ( $\gamma$ ) киргизилген:

$$\gamma = \frac{k_{T+10^0}}{k_T}, \quad (10.41)$$

$k_{T+10^0}$  -  $T+10^0$  температурада жүргөн реакциянын ылдамдыгынын константасы;  $k_T$  -  $T$  температурада жүргөн ошол эле реакциянын ылдамдыгынын константасы.

Ылдамдыктын константасынын температурадан болгон көз карандылыгын Аррениус сунуш кылган теңдеме так аныктоого мүмкүндүк берет:

$$k = Ae^{\frac{E}{RT}}, \quad (10.42)$$

$A$  - турактуулук;  $E$  - активдештирүү энергиясы.

Аррениустун теңдемесин логарифмалоодон төмөнкүнү алабыз

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2,3R} \frac{1}{T} \quad (10.43)$$

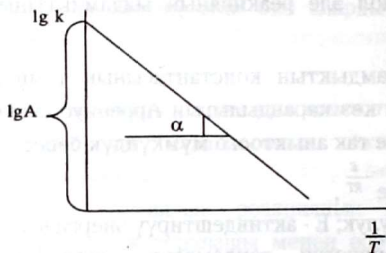
Акыркы теңдеме боюнча  $\lg k$  нын  $\frac{1}{T}$  дан сызыктуу көз каранды (10.6-сүрөт). Бул сызыктын ординат огунан кескен кесиндиси  $\lg A$  туура келет, ал эми ал сызыктын абсцисса огуна болгон жантак бурчунун тангенсин төмөнкүгө барабар

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E}{2,3R} \quad (10.44)$$

$$\text{Мындан } E = 2,3 R \operatorname{tg} \alpha \quad (10.45)$$

(10.45) теңдеме боюнча химиялык реакциянын активдештирүү энергиясын аныктоого болот. Ар бир

реакция үчүн мүнөздүү, ошол реакция жүрүү үчүн молекулалар ээ болгон ашыкча энергия реакциянын активдештирүү энергиясы деп аталат. Реакциянын активдештирүү энергиясы бир моль зат үчүн эсептелет.



10.6-сүрөт.  $\lg k$  нын  $\frac{1}{T}$  дан көз карандылыгы

Активдештирүү энергиясынын физикалык мааниси төмөнкүдөй. Реакцияга кирген молекулалар бири-бири менен кагылышышы керек. Газ абалындагы заттын молекулаларынын ортосундагы кагылуу саны аябай чоң. Эгерде ар бир кагылышуу аракеттенишүүгө алып келсе, анда реакция, чоң ылдамдыкта көз ирмемде жүрмөк. Бирок, көпчүлүк реакциялардын ылдамдыгы төмөн. Ошондуктан бардык эле кагылышуулар эффективдүү болот бербейт. Реакцияга ошол реакциянын активдештирүү

энергиясына барабар же андан чоң энергияга ээ болгон молекулалар гана кирет. Энергиясы активдештирүү энергиясына барабар же андан чоң болгон молекулалардын үлүшү  $e^{-\frac{E}{RT}}$  түзөт. Системанын температурасынын жогорулашы молекулалардын ортосунда энергиянын бөлүш-түрүлүшүнө алып келет жана ал энергиясы реакциянын активдештирүү энергиясына барабар же андан жогору болгон молекулалардын үлүшүн көбөйтөт.

Реакциянын активдештирүү энергиясын аналитикалык жол менен да эсептөөгө болот. (10.43) теңдемени  $T_1$  жана  $T_2$  температуралары үчүн жазып алып, экинчи теңдемеден биринчи теңдемени кемитебиз, ошондо төмөнкү теңдеме келип чыгат:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (10.46)$$

Мындан

$$E = 2,3R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (10.47)$$

$k_1$ ,  $k_2$  -  $T_1$  жана  $T_2$  температураларындагы химиялык реакциянын ылдымдыгынын константалары.

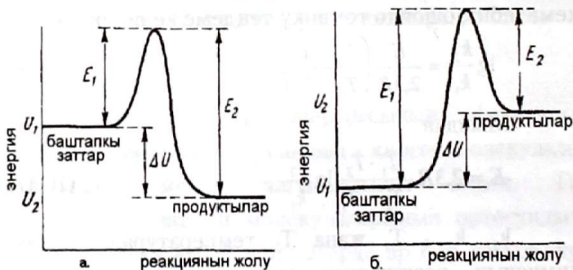
(10.46) теңдеме боюнча, эгерде берилген реакциянын активдештирүү энергиясы белгилүү болсо, анда  $T_1$  температурадагы ылдамдыктын кон-

стантасынын ( $k_1$ ) маанисинин негизинде  $T_2$  температурадагы ылдамдыктын константасын ( $k_2$ ) эсептөөгө болот.

Түз ( $E_1$ ) жана тескери ( $E_2$ ) реакциялардын активдештирүү энергиялары реакциянын жулуулук эффектиси ( $\Delta H$ ) менен төмөнкүдөй катышта болот:

$$E_1 - E_2 = \Delta H \quad (10.48)$$

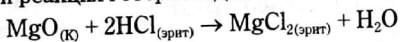
Эгерде реакция эндотермикалык болсо ( $\Delta H > 0$ ), анда  $E_1 > E_2$ , мындайча айтканда түз реакциянын активдештирүү энергиясы тескери реакцияныкынан чоң, ал эми реакция экзотермикалык болсо ( $\Delta H < 0$ ), анда  $E_1 < E_2$ , мындайча айтканда түз реакциянын активдештирүү энергиясы тескери реакцияныкынан кичине болот (10.7-сүрөт).



10.7-сүрөт. Реакциянын жылуулук эффектиси менен түз жана тескери реакциялардын активдештирүү энергияларынын ортосундагы байланыш: а - экзотермикалык реакция; б - эндотермикалык реакция

### 10.8. Гетерогендик реакциялардын ылдамдыгы

Фазалардын чегинде жүргөн реакциялар гетерогендик деп аталат. Мындай реакцияларга катуу катализаторлордун бетинде жүргөн реакциялар, катуу жана суюк отундардын күйүү реакциялары мисал боло алат. Гетерогендик реакциялар ар түрдүү: катуу-катуу, катуу-суюк, катуу-газ, суюк-суюк, суюк-газ фазаларынын ортосундагы чекте жүрөт. Катуу магнийдин оксиди менен түз кислотасынын ортосунда жүргөн реакция гетерогендик болот:



Гетерогендик реакциялар бир нече стадиядан турат: аракеттенишүүчү заттарды фазаларды бөлгөн бетке жеткирүү, химиялык реакциянын өзү жана реакциялык зонадан реакциянын продуктыларын алып чыгуу. Реакциянын жалпы ылдамдыгы эң жай жүргөн стадиянын ылдамдыгы менен аныкталат. Эгерде реакциянын өзүнүн ылдамдыгы реакциялык зонага реагенттерди жеткирүү жана продуктыларды чыгаруу ылдамдыктарынан бир нече жогору болсо, анда процесстин жалпы ылдамдыгы диффузиянын ылдамдыгы менен аныкталат жана реакция диффузиялык областа жүрөт деп айтылат. Эгерде реакциянын өзү жай жүргөн стадия болсо, ал эми диффузия салыштырмалуу тез жүрсө, анда реакция кинетикалык областа жүрөт деп айтылат. Кинетикалык областа жүргөн ре-

акциялардын ылдамдыгы биринчи катардагы теңдеме менен аныкталат

$$\rho = kC_{\infty} \quad (10.49)$$

$C_{\infty}$ -реакцияга катышкан заттын көлөмдүн негизги бөлүмүндөгү концентрациясы.

Диффузиялык областа жүргөн химиялык реакциянын ылдамдыгы да биринчи катардагы теңдеме менен аныкталат, бирок бул учурда ылдымдыктын константасы катарында диффузия ылдамдыгынын константасы ( $D$ ) кызмат кылат:

$$\rho = D \cdot C_{\infty} \quad (10.50)$$

Эгерде  $K$  жана  $D$  бири-бирине салыштырмалуу болсо, анда өтмө област байкалат. Бул учурда температура жогоруласа химиялык реакциянын ылдамдыгы жогорулайт жана процесс диффузиялык областка жылат. Аралаштыруунун интенсивдүүлүгү жогоруласа диффузиянын ылдамдыгы өсөт жана процесс кинетикалык областка жылат. Газдар үчүн диффузия коэффициенти басымдан тескери көз каранды болот. Ошондуктан басымдын төмөндөшү реакциянын кинетикалык областа жүрүшүнүн мүмкүнчүлүгүн жогорулатат.

Кинетикалык областа жүргөн гетерогендик реакциялардын ылдамдыгы температурадан көз каранды болот, ал эми аралаштыруу шартынын көз каранды болбойт.



### Мисалдар

**1-мисал.** А жана В заттарынын ортосундагы реакция  $2A+B \rightarrow C$  теңдемеси менен туюнтулат. А затынын баштапкы концентрациясы 3,2 моль/л ге барабар, ал эми В затынын концентрациясы 1,6 моль/л ге барабар. Реакциянын ылдамдыгынын константасы 0,75. Баштапкы убакытта жана А затынын концентрациясы 0,5 моль/л ге азайган убакыт ичиндеги реакциянын ылдамдыгы кандай болот?

**Чыгарылышы:** 1. Берилген реакция үчүн химиялык кинетиканын негизги постулатынын теңдемесин жазабыз:

$$g_0 = kC_A^2 C_B,$$

$g_0$  - баштапкы убакыттагы реакциянын ылдамдыгы;  
 $C_A, C_B$  - А жана В заттарынын баштапкы концентрациялары.

$$g_0 = 0,75 \cdot (3,2)^2 \cdot 1,6 = 12,29$$

2. А затынын концентрациясы 0,5 моль/л ге азайган убакыт ичинде, реакциянын теңдемеси боюнча, В затынын концентрациясы 0,25 моль/л ге төмөндөйт, м.а.  $C_B = 1,6 - 0,25 = 1,35$  моль/л ге барабар болот. Ошондуктан реакциянын ылдамдыгы төмөнкүгө барабар:  $g_1 = 0,75 \cdot (2,7)^2 \cdot 1,35 = 7,38$

**2-мисал.** Уксус кислотасынын этил эфирын натрийдин жегичи менен гидролиздөөнүн ылдамдыгынын константасы  $10^\circ\text{C}$  2,38 барабар. Эгерде  $10^\circ\text{C}$  1л

0,05 н эфирдин эритмесин: 1) 1л 0,05н NaOH эритмеси; 2) 1л 0,1н NaOH эритмеси менен аралаштырганда уксус этил эфири 90 % гидролиздөө үчүн кеткен убакытты (мин) аныктагыла.

**Чыгарылышы.** 1. Уксусэтил эфири жегич менен гидролиздөө реакциясы экинчи катардагы реакция. Ошондуктан, эфирдин жана жегичтин концентрациялары барабар болгон шарт үчүн экинчи катардагы кайталанбас реакциянын кинетикалык теңдемесин колдонобуз:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C},$$

$k$  - реакциянын ылдамдыгынын константасы;  $t$  - убакыт;  $C_0$  - реакцияга катышкан заттардын баштапкы концентрациясы;  $C$  -  $t$  убакыты өткөндөн кийинки реакцияга катышкан заттардын концентрациясы.

Жогорку теңдемеден убакытты туюнтабыз:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$$

Аралашманын жалпы көлөмү 2 л болгондуктан, заттардын баштапкы концентрациясы  $C_0$  суюлуунун негизинде эки эсеге азаят:  $C_0 = 0,025$  моль/л. Реакция башталгандан  $t$  убакыты өткөндөн кийинки заттардын концентрациясы, мисалдын шартына ылайык,

эфирдин 90 % реакцияга киргендиктен, төмөнкүгө барабар болот

$$C = 0,025 \cdot 0,1(10\%) = 0,0025 \text{ моль/л}$$

Анда уксусэтил эфирин 90 % гидролиздөө үчүн талап кылынган убакыт төмөнкүгө барабар болот

$$t = \frac{1}{2,38} \cdot \frac{0,025 - 0,0025}{0,025 \cdot 0,0025} = 151,2 \text{ мин}$$

2. Мисалдын экинчи шарты боюнча эфир менен жегичтин концентрациясы бирдей эмес, ошондуктан экинчи катардагы реакциянын төмөнкү кинетикалык теңдемеси колдонулат:

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \frac{1}{C_{10} - C_{20}} \lg \frac{C_{20}(C_{10} - \chi)}{C_{10}(C_{20} - \chi)},$$

$C_{10}$ ,  $C_{20}$  - эфирдин жана жегичтин баштапкы концентрациялары;  $\chi$  - реакциянын негизинде эфирдин жана жегичтин концентрациясынын төмөндөшү.

Жогорку теңдемени  $t$  га салыштырмалуу чыгарабыз

$$t = \frac{2,303}{k} \cdot \frac{1}{C_{10} - C_{20}} \lg \frac{C_{20}(C_{10} - \chi)}{C_{10}(C_{20} - \chi)}$$

$$C_{10} = 0,025 \text{ моль/л;}$$

$$C_{20} = 0,05 \text{ моль/л;}$$

$$\chi = 0,025 - 0,9 = 0,0225 \text{ моль/л}$$

$$t = \frac{2,303}{2,38} \cdot \frac{1}{0,025 - 0,05} \cdot \lg \frac{0,05(0,025 - 0,0225)}{0,025(0,05 - 0,0225)} =$$

$$= \frac{2,303}{2,38} \cdot \frac{1}{(-0,025)} \cdot \lg \frac{0,05 \cdot 0,0025}{0,025 \cdot 0,0275} = 28,65 \text{ мин.}$$

**3-мисал.** Кандайдыр бир реакция үчүн тажрыйбадан ылдамдыктын константасынын  $443^{\circ}\text{C}$  -  $0,0067$ , ал эми  $508^{\circ}\text{C}$  -  $0,1059$  болгон эки мааниси аныкталган. Ошол реакциянын активдештирүү энергиясын аныктагыла.

**Чыгарылышы:** Төмөнкү теңдемени колдонобуз

$$E = 2,303R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1},$$

$E$  - реакциянын активдештирүү энергиясы;  $k_1$ ,  $k_2$  -  $T_1$  жана  $T_2$  температуралардагы реакциянын ылдамдыктарынын константалары.

$$T_1 = 273 + 443 = 716 \text{ К;}$$

$$T_2 = 273 + 508 = 781 \text{ К}$$

$$k_1 = 0,0067; k_2 = 0,1059;$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль град}$$

$$E = 2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{716 \cdot 781}{781 - 716} \cdot \lg \frac{0,1059}{0,0067} =$$

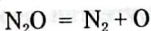
$$= 2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{716 \cdot 781}{65} \cdot \lg 15,8 =$$

$$= 19,15 \cdot 8603,07 \cdot 1,1987 =$$

$$= 197500 \text{ Дж/моль} = 197,5 \text{ кДж/моль}$$

### Өз алдынча чыгарууга маселелер

1. Жогорку температурада алтындын бетинде азоттун закисинин ажыроосу төмөнкү теңдеме боюнча жүрөт:



Бул реакциянын ылдамдыгынын константасы  $900^\circ\text{C}$  0,0005 барабар. Азоттун закисинин баштапкы концентрациясы 3,2 моль/л. Көрсөтүлгөн температурада реакциянын башталышында жана азоттун закиси 78% ажырагандан кийин реакциянын ылдамдыгын аныктагыла:

$$\text{Жообу: } 1,6 \cdot 10^{-3}; 3,52 \cdot 10^{-4}$$

2. А жана В заттарынын ортосундагы реакция төмөнкү теңдеме боюнча жүрөт:



А затынын концентрациясы 1,5 моль/л ге, ал эми В затынын концентрациясы 3 моль/л ге барабар. Реакциянын ылдамдыгынын константасы 0,4. Баштапкы убакыттагы жана А затынын 75 % реакцияга кирген учурдагы реакциянын ылдамдыгын эсептегиле.

$$\text{Жообу: } 5,4; 0,0844$$

3. Суутектин пероксидинин суудагы эритмесинин ажырашы бир молекулалуу реакциялардын законуна баш ийет. Реакциянын ылдамдыгынын константасы  $0,051 \text{ мин}^{-1}$  барабар. Суутектин пероксиди 50 жана 99,9% ажыроо үчүн кеткен убакытты аныктагыла.

$$\text{Жообу: } 18,64 \text{ мин}; 135,9 \text{ мин.}$$

4. Идиште 0,025 г радон бар. Радондун жарым ажыроо мезгили 3,82 күнгө барабар. 14 күндөн кийин идиште радондун канча саны (%) калат?

Жообу: 7,9 %

5. Кумурска альдегиди суутектин пероксиди менен кумурска кислотасын жана сууну пайда кылуу менен реакцияга кирет. Реакция  $\text{НСОН} + \text{Н}_2\text{О}_2 = \text{НСООН} + \text{Н}_2\text{О}$  эки молекулалуу. Бирдей көлөмдөгү 1М суутектин пероксидин жана кумурска альдегидин  $60^\circ\text{C}$  аралаштырганда 2 сааттан кийин кумурска кислотасынын концентрациясы 0,215 моль/л болот. Реакциянын ылдамдыгынын константасын эсептегиле жана баштапкы заттардын жарымы реакцияга кирген убакытты аныктагыла.

Жообу:  $0,7544 \text{ саат}^{-1}$ , 2 саат 39 мин.

6. Концентрациясы 0,01 г-экв/л болгон уксусэтил эфиринин эритмеси натрийдин жегичинин 0,02 н эритмеси менен  $20^\circ\text{C}$  23 мин ичинде 10 % гидролизденет. Эгерде реакцияга кирүүчү заттардын концентрациясы беш эсе азайса, анда убакыт кандай өзгөрөт ?

Жообу: 115 мин., 5 эсе жогорулайт.

7. Эгерде реакциянын ылдамдыгынын температуралык коэффициенти 3 барабар болсо. Анда реакциянын ылдамдыгын 50, 100 эсе көтөрүү үчүн температураны канча градуска жогорулатуу керек?

Жообу:  $35,62^\circ$ ,  $41,92^\circ$

8. Йоддуу суутектин ажыроо реакциясынын ылдамдыгынын температуралык коэффициенти төмөнкү көрсөтүлгөн температуралык областа 2 барабар. Эгерде  $356^{\circ}\text{C}$  бул реакциянын ылдамдыгынын константасы 0,0000809 барабар болсо, анда  $374^{\circ}\text{C}$  анын маанисин Вант-Гоффтун эрежеси боюнча эсептегиле.

Жообу:  $2,82 \cdot 10^4$

9. Натрийдин жегичи менен этилацетатты гидролиздөө реакциясынын ылдамдыгынын константасы  $9,4^{\circ}\text{C}$  2,37, ал эми  $14,4^{\circ}\text{C}$  3,204 барабар. Көрсөтүлгөн температуралык чекте реакциянын ылдамдыгынын температуралык коэффициентин жана активдештирүү энергиясын эсептегиле.

Жообу: 1,83; 40,66 кДж/моль.

10. Уксусэтил эфирин натрийдин жегичи менен гидролиздөө реакциясынын ылдамдыгынын константасы  $9,4^{\circ}\text{C}$  2,37, ал эми  $14,4^{\circ}\text{C}$  3,204 барабар. Кандай температурада ылдамдыктын константасы 15 ке барабар болорун эсептегиле.

Жообу:  $43,1^{\circ}\text{C}$ .

11. Уксус альдегидинин буусунун ажыроо реакциясынын ылдамдыгынын константасы  $460^{\circ}\text{C}$  да 0,035, ал эми  $518^{\circ}\text{C}$  0,343 барабар. Ушул реакциянын активдештирүү энергиясын жана  $486^{\circ}\text{C}$  анын ылдамдыгынын константасын аныктагыла.

Жообу: 189,8 кДж/моль; 0,1017.

12. Газ абалындагы этилендин окисинин термиклык ажыроо реакциясы  $378,5^{\circ}\text{C}$  биринчи катардагы реакциянын закону боюнча жүрөт. Ошол температурадагы жарым ажыроо мезгили 363 мин. барабар. Реакциянын активдештирүү энергиясы  $217 \text{ кДж/мол}$ .  $450^{\circ}\text{C}$  реакциянын ылдамдыгынын константасын аныктагыла.

Жообу: 0,1005.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Кинетика деп эмне аталат? Химиялык реакциянын орточо жана анык ылдамдыгынын аныктамасын бергиле.

2. Убакыт ичинде реакцияга катышкан заттардын концентрациясы жана химиялык реакциянын ылдамдыгы кандай өзгөрөт? Графикалык көз карандылыктарды келтиргиле.

3. Химиялык кинетиканын негизги постулатынын аныктамасын бергиле.

4. Реакциянын ылдамдыгынын константасынын физикалык мааниси эмнеде?

5. Реакциянын катары жана молекулалуулугу деген эмне? Алардын айырмачылыгы эмнеде?

6. Биринчи катардагы кайталанбас реакциянын ылдамдыгынын константасынын туюнтулушун жазгыла жана анын бирдигин көрсөткүлө.



7. Экинчи катардагы кайталанбас реакциянын ылдамадыгынын константасынын туюнтулушун жазгыла жана бирдигин көрсөткүлө.

8. Жарым айлануу мезгили деген эмне жана ал биринчи жана экинчи катардагы кайталанбас реакциялардын ылдамдыктарынын константасы менен кандай байланышкан?

9. Реакциянын катарын аныктоо үчүн кандай ыкмалар колдонулат?

10. Химиялык реакциянын ылдамдыгына температура кандай таасир этет?

11. Вант-Гоффтун эрежесинин аныктамасын бергиле.

12. Аррениустун теңдемесин жазгыла.

13. Активдештирүү энергиясы деп эмне аталат? Анын физикалык маанисин көрсөткүлө.

14. Кандай реакциялар кайталанма, паралелдуу жана иреттүү деп аталат?

15. Гетерогендик реакциялардын кинетикасынын өзгөчөлүктөрү эмнеде?

## 11-ГЛАВА. ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКАНЫН ТЕОРИЯЛЫК НЕГИЗДЕРИ

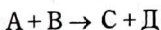
### 11.1. Активдүү кагылышуу теориясы

С. Аррениус, газдардын молекулалык-кинетикалык теориясынын негизинде, бимолекулалык реакциялар үчүн активдүү кагылышуу теориясы (АКТ) деп аталган теорияны иштеп чыккан. Бул теорияга ылайык химиялык реакциялар активдештирүү энергиясына ээ жана мейкиндикте өз ара ыңгайлуу ориентацияда болгон молекулалардын кагылышы менен жүрөт. Кагылышуу учурунда эски химиялык байланыштар үзүлөт жана жаңы байланыштар пайда болот. Активдүү кагылышуу теориясына ылайык, кагылышуулардын ичинен кандайдыр бир ашыкча энергияга - активдештирүү энергиясына ээ болгон молекулалардын кагылышуулары гана химиялык аракеттенишүүгө алып келет. Активдештирүү энергиясына ээ молекулалар активдүү молекулалар деп аталат. Кагылышууга катышкан бардык молекулалардын ичинен активдүү молекулалардын үлүшү  $10^{-20}$  -  $10^{-10}$  барабар. Эгерде активдүү молекулалардын үлүшү көрсөтүлгөн чоңдуктардан кичине болсо, анда реакция өтө жай, ал эми активдүү молекулалардын саны чоң болсо, анда реакция чоң ылдамдыкта жүрөт.

Молекулаларды ар кандай жолдор менен активдештирүүгө болот. Эркин атомдордун жана ради-

калдардын кагылышуусу менен жүргөн реакциялар активдештирүү энергиясын талап кылбайт, анткени алар активдүү бөлүкчөлөр. Эритмеде иондордун катышуусу менен жүргөн реакциялардын активдештирүү энергиясы төмөн болот, себеби энергия иондорду дегидратациялоо үчүн гана талап кылынат. Газдар катышкан гомогендик реакциялардын активдештирүү булагы катарында кагылышууну айтууга болот. Сырткы шарттын таасири менен жүргөн активдештирүүгө: фотохимиялык реакцияларда жарык квантынын сиңирилиши, электр разряддары, электрондук, нейтрондук,  $\alpha$  - бөлүкчөлөрү менен соккуулоо жана башкалар кирет.

Мисал катарында, газ абалындагы заттардын А жана В молекулаларынын кагылышуусунун негизинде ишке ашкан, бимолекулалык реакцияны карап көрөбүз:



Молекулалык - кинетикалык теориянын негизинде убакыт бирдиги ичинде көлөм бирдигинде аныкталган А жана В молекулаларынын ортосундагы кагылышуулардын жалпы саны төмөнкүгө барабар болот

$$Z_0 = n_A n_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}}, \quad (11.1)$$

$Z_0$  - кагылышуунун жалпы саны;  $n_A$  жана  $n_B$  - көлөм бирдигиндеги А жана В молекулаларынын саны;  $d_{AB} =$

$\frac{1}{2} (d_A + d_B)$  - эффективдүү диаметр ( $d_A, d_B$  - А жана В

молекулаларынын диаметрлери):  $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$  - мо-

лекулалардын келтирилген массасы ( $m_A, m_B$  - А жана В молекулаларынын массасы),  $k$  - Больцмандын туруктуулугу.

Максвелл - Больцмандын бөлүштүрүү законунун негизинде эсептелген активдүү молекулалардын кагылышуу саны  $Z_a$  (активдүү кагылышуулардын саны), молекулалардын массасынын ордуна молекулалык массаны алганда, төмөнкү катыш менен аныталат:

$$Z_a = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} = \\ = n_A n_B d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (11.2)$$

$E$  - активдештирүү энергиясы.

Химиялык кинетиканын негизги постулатына ылайык, биз карап жаткан бимолекулалык реакциянын ылдамдыгы төмөнкү теңдеме менен туюнтулат:

$$g = k C_A C_B, \quad (11.3)$$

$k$  - реакциянын ылдамдыгынын константасы;  $C_A, C_B$  - А жана В заттарынын концентрациясы.

Заттардын концентрациясын төмөнкүдөй туюнтууга болот:

$$C_A = \frac{n_A}{N_A}, \quad C_B = \frac{n_B}{N_B}, \quad (11.4)$$

$N_A$  - Авагадронун саны.

(11.4) теңдемеден  $C_A$  жана  $C_B$  маанилерин (11.3) теңдемеге коюп төмөнкүнү алабыз:

$$g = k \frac{n_A}{N_A} \cdot \frac{n_B}{N_B} \quad (11.5)$$

Каралып жаткан реакциянын теңдемесинен көрүнгөндөй, мындай реакциялар үчүн активдүү молекулалардын ар бир кагылышуусу баштапкы заттардын бирден молекуласынын жоголушуна алып келет, ошондуктан реакциянын ылдамдыгынын теңдемесин төмөнкүдөй жазып алууга болот:

$$g = \frac{Z_a}{N_a} \quad (11.6)$$

(11.2) теңдемени эске алсак ылдамдыктын формуласы төмөнкүдөй туюнтулат:

$$g = \frac{1}{N_A} n_A n_B d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11.7)$$

(11.5) жана (11.7) теңдемелерди теңдештирип төмөнкүнү алабыз:

$$k = N_A d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11.8)$$

Экспоненциал алдындагы чоңдуктардын температу-  
радан көз карандылыгын эске албай, туруктуу деп  
төмөнкүдөй белгилейбиз

$$N_A d_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} = Z(const) \quad (11.9)$$

Анда

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11.10)$$

Физикалык мааниси боюнча  $Z$  секунда ичинде,  
А молекуласынын В молекуласы менен болгон кагы-  
лышуу санын Авагадронун санына болгон катышына  
туура келет.

Көпчүлүк учурда, активдүү кагылышуулар са-  
ны боюнча эсептелген  $Z$  тин мааниси, химиялык ре-  
акциялардын ылдамдыгынын константасынын тем-  
пературадан болгон көз карандылыгынын тажрыйба-  
лык маалыматтарынын негизинде аныкталганга дал  
келбейт. Ошондуктан (11.10) теңдемеге стерикалык  
фактор ( $P$ ) деп аталган чоңдук киргизилет:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11.11)$$

Стерикалык фактордун кадимки мааниси 1  
ден  $10^{-8}$  чейин болот. Стерикалык фактор кагылышуу  
учурундагы молекулалардын бири-бирине ыңгайлуу  
ориентациясын мүнөздөйт, анткени активдүү моле-  
кулалардын кагылышуусу да алардын химиялык өз-  
гөрүшүнө алып келбейт.

Стерикалык фактордун маанисине жараша реакциялар «нормалдуу» ( $P = 1$ ), «ылдам жүрүүчү» ( $P > 1$ ) жана «жай жүрүүчү» ( $P \ll 1$ ) болуп бөлүнөт. Ошентип, стерикалык фактор активдүү кагылышуу учурунда реакциянын жүрүү мүмкүнчүлүгүн мүнөздөйт. Бирок активдүү кагылышуу теориясы  $P$  ны эсептөөгө мүмкүндүк бербейт, ошондой эле бул теория кээ бир (тез жүрүүчү) реакциялар үчүн  $P > 1$  экендигин түшүндүрө албайт.

Эйринг Г., Поляни М. жана Эванс М. 1935-ж. реакцияга катышкан заттардын касиеттеринин негизинде стерикалык факторду гана эмес, активдештирүү энергиясында эсептөөгө мүмкүндүк берген теорияны сунуш кылган. Бул теория өтмө абал теориясы же активдештирилген комплекстер теориясы деп аталат.

### ***11.2. Активдештирилген комплекстер теориясы***

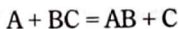
Активдештирилген комплекстер теориясы молекулалар аракеттенишкен элементардык акт учурунда акырындык менен химиялык байланышты кайра түзүү менен туруксуз аралык комплексти пайда кылууга негизделген. Химиялык айлануунун жүрүшүндө өтмө абал деп аталган аралык абал пайда болот, ал учурда кандайдыр бир байланыштар чоюлат, бирок үзүлбөйт, ал эми жаңы байланыштар араң эле пайда

боло баштайт. Бул аралык түзүлүш активдештирилген комплекс деп аталат.

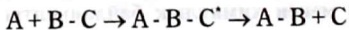
Өтмө абалда активдештирилген комплекс потенциалдык барьердин (тосмонун) чокусунан орун алат, ошондуктан анын абалы туруксуз жана аны аралык бөлүкчө же молекула деп атоого болбойт.

Активдештирилген комплекстерге «жашоо убактысы» деген түшүнүктү колдонууга мүмкүн эмес, анткени ал потенциалдык барьер аркылуу өтүү процесс учурунда, тынымсыз пайда болуу жана ажыроо абалында болот.

Төмөнкү реакциянын механизмин карап көрөбүз

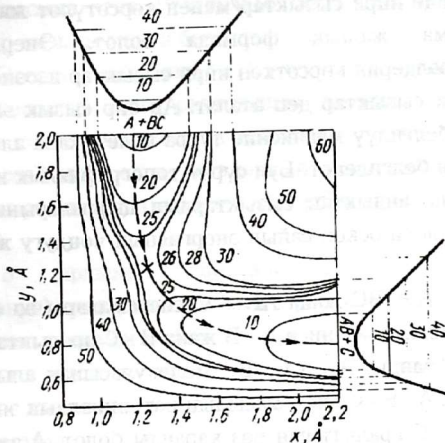


Активдештирилген комплекс теориясына ылайык А атому ВС молекуласына жакындаганда В - С байланышы начарлайт жана жаңы А - В байланышы пайда болот. Процесс АВ молекуласын жана С атомун пайда кылуу менен аяктайт, аны үчүн система ABC' активдештирилген комплекси аркылуу өтүү керек:



Реакция учурунда А - В жана В - С атомдорунун ортосундагы аралыктар өзгөрөт жана аны менен кошо системанын потенциалдык энергиясы да өзгөрөт. Реакциянын потенциалдык энергиясынын бетинин картасы 11.1 - сүрөттө келтирилген.





11.1-сүрөт.  $A+BC = AB+C$  реакциясынын потенциалдык энергиясынын беттик картасы. Ийри сызыктар - изоэнергетикалык сызыктар.

$A - B - C$  системасынын потенциалдык энергиясынын бетин үч өлчөмдүү координатаны пайдалануу менен түзүүгө болот. Абцисса жана ордината окторуна  $r_{AB}$  жана  $r_{BC}$  аралыктарынын маанилери, ал эми  $r_{AB} - r_{BC}$  тегиздигине перпендикуляр болгон окко потенциалдык энергиянын мааниси коюлат. Бирок, мындай үч октуу диаграмманы түзүү бир топ кыйынчылыктарды туудургандыктан, демейде, системанын потенциалдык энергиясынын проекциясы  $r_{AB} - r_{BC}$  тегиз-

дигинде ийри сызыктар менен көрсөтүлөт жана диаграмма жалпак формада болот. Энергиянын деңгээлдерин көрсөткөн ийри сызыктар изоэнергетикалык сызыктар деп аталат. Ар бир сызык энергиянын белгилүү маанисине туура келет жана ал цифра менен белгиленет. Бул сүрөт топографиялык картага окшош, андыктан сызыктардын цифраларынын сан маанилери өскөн сайын энергиянын чоңдугу жогорулайт.

$A + BC$  жана  $AB + C$  системалары ээ болгон энергиянын мааниси  $A - B$  жана  $B - C$  аралыктарынан көз каранды.  $A$  атому  $BC$  молекуласынан алыс болгондо,  $A - B - C$  системасынын потенциалдык энергиясы  $B - C$  аралыгынан көз каранды болот.  $A$  атому  $B$  атомуна жакындаган сайын алардын ортосундагы аракеттенишүү күчөйт,  $B - C$  байланышы начарлайт ( $B - C$  аралыгы узарат) жана жаңы  $A - B$  байланышы пайда боло баштайт. Бул учурда, диаграммадан көрүнгөндөй, системанын потенциалдык энергиясы жогорулайт жана кандайдыр бир чекитте (жылдызча менен белгиленген) максимумга жетет. Бул чекитте система үч атомдон (активдештирилген комплекс) турат.  $A$  атому  $B$  атомуна андан ары жакындаганда  $A - B$  байланышы бекемдейт,  $C$  атому  $B$  атомунан бөлүнөт, системанын потенциалдык энергиясы азая баштайт жана система акыркы абалына - туруктуу  $AB$

молекуласына өтөт. Реакциянын жолу диаграммада пунктир сызыгы менен белгиленген.

Эгерде чийменин (11.1-сүрөт) тегиздигине перпендикуляр жана реакциянын жолуна бойлото болгон потенциалдык беттин кесиндиси бир тегиздикте жайылса, анда реакциянын координаты деп аталган реакциянын жолунун профили алынат (11.2-сүрөт.)

$\delta$  аркылуу, потенциалдык барьердин (тосмонун) чокусун камтыган реакциянын жолун бойлогон кандайдыр бир кесиндини белгилейбиз.  $\delta$  аралыгын система, активдештирилген комплекстин орточо жашоо мөөнөтү деп аталган,  $\tau$  убактысы ичинде өтөт.

Комплекстин орточо жашоо убактысы төмөнкүгө барабар

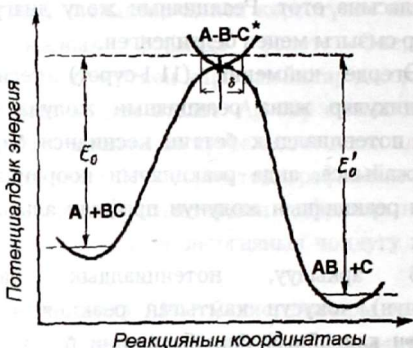
$$\tau = \frac{\delta}{g^*}, \quad (11.12)$$

$g^*$  - потенциалдык барьердин чокусунан комплекс өткөн орточо ылдамдык.

Реакциянын ылдамдыгы төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$g = \frac{C^*}{\tau} = C^* g^* \delta^{-1}, \quad (11.13)$$

$C^*$  - активдештирилген комплекстин концентрациясы.



11.2-сүрөт.  $A + BC = AB + C$  реакциясынын координатасын бойлото потенциалдык энергиянын өзгөрүшү

(11.13) тендеме боюнча реакциянын ылдамдыгы убакыттын бирдиги ичинде потенциалдык барьердин чокусу аркылуу реакциянын координатасын бойлото өткөн жана көлөм бирдигиндеги активдештирилген комплекстердин санына барабар.

Жалпысынан (11.13) теңдемеге, трансмиссиялык коэффициент же өтүү коэффициенти деп аталган, кошумча көбөйтүндү  $\chi$  киргизилет. Ал барьер аркылуу өткөн активдештирилген комплекстердин үлүшүнө барабар жана анын мааниси бирге барабар же бирден кичине болот.

$$\vartheta = \chi C^* \vartheta^{-1} = \chi \frac{C^*}{\tau} \quad (11.14)$$

Химиялык кинетиканын негизги постулатына ылайык каралып жаткан реакциянын ылдамдыгы төмөнкүгө барабар:

$$\vartheta = k C_A \cdot C_{BC} \quad (11.15)$$

$C_A$ ,  $C_{BC}$  - А жана ВС баштапкы заттарынын концентрациясы.

(11.14) жана (11.15) теңдемелерди салыштырууда реакциянын ылдамдыгынын константасынын төмөнкүдөй теңдемесин алабыз:

$$k = \chi \frac{C^*}{C_A \cdot C_{BC}} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (11.16.)$$

Активдештирилген комплекс теориясынын негизги постулаты боюнча баштапкы заттар дайыма активдештирилген комплекс менен тең салмактуулукта болот



Активдештирилген комплексти пайда кылуу реакциясынын тең салмактуулук константасы төмөнкүдөй туюнтулат:

$$K^* = \frac{C^*}{C_A \cdot C_{BC}} \quad (11.17)$$

Тең салмактуулук константасын  $K^*$  статистикалык термодинамикада заттардын абалдар боюнча статистикалык суммасы  $Q_i$  менен туюнтууга болот:

$$K^* = \frac{Q^*}{Q_A \cdot Q_{BC}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (11.18)$$

Статистикалык физиканын методдору боюнча

$$\tau = \frac{h}{kT} \quad (11.19)$$

$h$  - Планктын турактуулугу,  $k$  - Больцмандын константасы;  $T$  - абсолюттук температура.

(11.18) жана (11.19.) туюнтмаларды (11.16) теңдемеге коюп, (11.17) теңдемени эске алып, төмөнкүнү алабыз

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^* = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^*}{Q_A \cdot Q_{BC}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (11.20)$$

Статистикалык суммаларды аныктоо үчүн молекулалык массаны, инерция моментин жана баштапкы молекулалардын жана активдештирилген комплекстин термелүү жыштыгын билүү зарыл.  $Q^*$  эсептөө татаал маселе болот, анткени активдештирилген комплекстин конфигурациясы жана молекулалык туруктуулуктары белгисиз жана аларды аныктоонун эксперименталдык жолдору жок. Ошондой болсо да  $Q^*$  нүн мүмкүн болушунча тагыраак баалонун жакындатылган жолдору иштелип чыккан.

$E_0$  чоңдугу баштапкы молекулалар менен активдештирилген комплекстин нөлүнчү энергияларынын айырмасына барабар, мындайча айтканда  $T = 0$  активдештирүү энергиясына туура келет.

Активдештирилген комплекстер теориясынын маанилуу жыйынтыгы ылдамдыктын константасын активдештирилген комплексти пайда кылуу реакциясынын термодинамикалык функцияларынын өзгөрүшү менен байланыштырууга болот.

$K^*$  тең салмактуулук константасы активдештирилген комплекстин пайда болуу эркин энергиясы менен төмөнкү теңдеме аркылуу байланышкан

$$\Delta G_0^* = -RT \ln K^* \quad (11.21)$$

$$K^* = e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} \quad (11.22)$$

$$\Delta G_0^* = \Delta H_0^* - T\Delta S^* \quad (11.23)$$

болгондуктан тең салмактуулук константасы төмөнкү формага ээ болот

$$K^* = e^{\frac{S_0^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}, \quad (11.24)$$

$\Delta H_0^*$  - активдештирилген комплекстин пайда болуу энтальпиясы;  $\Delta S_0^*$  - активдештирилген комплекстин пайда болуу энтропиясы.

(11.24) теңдемени эске алып ылдамдыктын константасы үчүн төмөнкүнү алабыз:

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^* = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^*}{Q_A \cdot Q_{BC}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}} \quad (11.25)$$

$\Delta H_0^*$  тажрыйбалык жол менен аныкталган активдештирүү энергиясы менен байланышкан, ошондуктан акыркы теңдемедеги  $\Delta S_0^*$  бар көбөйтүндү активдүү кагылышуу теориясындагы стерикалык факторго туура келет.

Эгерде активдештирилген абалга өтүү энтропиянын аябай өсүшү менен байланышкан болсо, анда реакция, активдештирүү энергиясынын жогорку маанисине карабастан, чоң ылдамдык менен жүрөт. Тескерисинче, энтропиянын төмөндөшү менен коштолгон процесстер, активдештирүү жылуулугунун  $\Delta H_0^*$  төмөндүгүнө карабастан, жай жүрөт. Ошондуктан, «стерикалык фактор» кээде «энтропиялык фактор» деп аталат.

Жогоруда каралган кыйынчылыктарга карабастан активдештирилген комплекстер теориясы реакциянын ылдамдыгынын константасын теоретикалык эсептөөгө мүмкүндүк берет. Бул теорияны кээде реакциянын абсолюттук ылдамдыктарынын теориясы деп аташат.

### *Текшерүү суроолору*

1. Активдүү кагылышуу теориясынын негизги жоболорун келтиргиле.
2. Активдүү молекулалар деп эмнени айтабыз?
3. Молекулаларды активдештирүүнүн булактары деп эмнени атайбыз?



4. Бимолекулалык реакциялар үчүн кагылышуунун жалпы санынын теңдемесин жазгыла.

5. Активдүү кагылышуу саны эмнеси менен айырмаланат ?

6. Активдүү кагылышуулар теориясы боюнча бимолекулалык реакциянын ылдамдыгынын константасынын туюнтулушун жазгыла.

7. Стерикалык фактордун физикалык маанисин түшүндүргүлө.

8. Активдештирилген комплекс деп эмнени айтабыз ?

9. Активдештирилген комплекс теориясы боюнча бимолекулалык реакциянын механизмдин түшүндүргүлө.

10. Реакцияга кирүүчү заттардын потенциалдык энергиясы кандай өзгөрөт ?

11. Активдештирилген комплекс теориясы боюнча бимолекулалык реакциянын ылдамдыгынын константасынын туюнтулушун жазгыла.

12. Трансмиссиялык коэффициент деген эмне ?

## 12-ГЛАВА. ЧЫНЖЫРЛУУ ЖАНА ФОТО-ХИМИЯЛЫК РЕАКЦИЯЛАР

### 12.1. Чынжырлуу реакциялар.

Чынжырлуу деп, баштапкы заттардын продуктуларга айланышы, реакциянын ар бир элементардык стадиясында пайда болгон активдүү бөлүкчөлөр менен кагылышуунун натыйжасында жүргөн реакциялар аталат.

Чынжырлуу реакциянын башталышында активдүү бөлүкчөлөр, көпчүлүк учурда эркин атомдор жана радикалдар, пайда болот. Алар бош валенттүүлүккө ээ болгондуктан реакцияга өтө жөндөмдүү. Эркин радикалдардын жок дегенде бир жупташпаган электрону бар, ошондуктан алар каныкпаган валенттүүлүккө ээ бөлүкчөлөр.

Эркин радикалдардын молекулалар менен болгон аракеттенишүүсүнүн негизинде жаңы эркин радикалдар пайда болот, алар өз иретинде реакцияга катышат. Бул процесс эркин радикал жоголгуча улана берет.

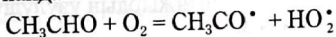
Ошентип чынжырлуу реакциялардагы баштапкы заттардын продуктуларга айланышы эркин радикалдардын кагылышуусу менен жүргөн бир нече реакциялардын кезектешүү жолдору менен ишке ашат.

Чынжырлуу реакцияларга отундун күйүү, молекулалык кычкылтек менен кычкылдандыруу, хлор-

доо жана бромдоо реакциялары, көпчүлүк полимеризация процесстери, нефтепродуктыларды крекингдөө жана башкалар кирет.

**Чынжырлуу реакция чынжырдын жаралышынан, мындайча айтканда эркин радикалдын пайда болушунан башталат.** Чынжырдын жаралышы ар түрдүү жолдор менен жүрүшү мүмкүн. Эркин радикалдар баштапкы заттардын молекулаларынан алардын мономолекулалуу ажыроосу же бимолекулалуу аракеттенишүүсүнүн негизинде пайда болушу мүмкүн. Мисалы, этандын крекинг реакциясында этандын молекуласынын С-С байланышы боюнча ажыроосунун негизинде бирдей эки радикал пайда болот:  $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^{\bullet}$

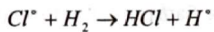
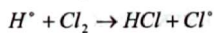
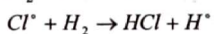
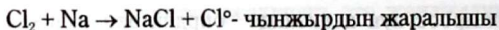
Уксус альдегидинин кычкылтек менен болгон кычкылдануу реакциясында баштапкы заттардын бимолекулалуу аракеттенишүүсүнүн негизинде эки радикал пайда болот:



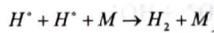
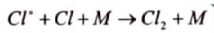
**Чынжыр жаралгандан кийин анын өнүгүшү, мындайча айтканда чынжырдын улануусу жүрөт.** Чынжырдын улануусу чынжырдын узундугу менен мүнөздөлөт. Чынжырдын узундугу деп, чынжырдын жаралышындагы бир элементардык стадияда, реакцияга кирген баштапкы заттардын молекулаларынын саны аталат.

Чынжырдын үзүлүшү деп, активдүү бөлүкчөлөр жоголгон процесс аталат. Чынжырдын үзүлүшү активдүү бөлүкчөлөрдүн идиштин ички бети менен же башка активдүү бөлүкчө менен кагылыпшканда жүрөт.

Чынжырлуу реакцияга мисал катарында газ абалындагы суутектен жана хлордон хлордуу суутектин пайда болуу процессин кароого болот. Ал газдардын аралашмасы комнаталык температурада жана караңгыда туруктуу болот, бирок бир аз натрийдин буусу кошулганда алар бири-бири менен дүркүрөп аракеттенишет:



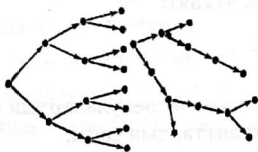
} чынжырдын уланышы



} чынжырдын үзүлүшү

Чынжырлуу реакциялар бутактанган жана бутактанбаган болуп бөлүнүшөт. Жогоруда биз караган мисал бутактанбаган чынжырлуу реакцияга кирет. Эгерде бир эле элементардык стадияда эки же андан көп химиялык активдүү бөлүкчөлөр пайда болсо, анда мындай процесс бутактанган чынжырлуу процесс деп

аталат. Бул учурда процесстин башталышы көчкүнүн жүрүшүндөй болот (12.1-сүрөт.)



12.1-сүрөт. Бутактанган чынжырлуу реакциялардын схемасы.

### **12.2. Фотохимиялык реакциялар**

Жарыктын таасири менен жүргөн реакциялар фотохимиялык деп аталат. Затка жарык таасир эткенде жүргөн химиялык процесстерди изилдеген химиянын бөлүгү фотохимия деп аталат. Жарыктын таасири менен көптөгөн химиялык процесстер жүрөт: углеводдордун фотосинтези, фотографиялык процесстин негизинде жаткан ажыроо реакциялары жана башкалар. Фотохимиялык реакциялар газдарда, суюктуктарда жана катуу заттарда жүрүшү мүмкүн.

1912 ж. А.Эйнштейн сунуш кылган фотохимиялык эквивалент закону фотохимиянын негизги закону болот. Ал закон боюнча жутулган жарыктын ар бир кванты бир молекуланын өзгөрүшүнө алып келет.

Фотохимиялык реакцияларды сандык мүнөздөө үчүн кванттык чыгыш ( $\gamma$ ) деген түшүнүк киргизилген.

Реакцияга кирген молекулалардын санынын жутулган кванттардын санына болгон катышы кванттык чыгыш деп аталат:

$$\gamma = \frac{n_M}{n_V}, \quad (12.1)$$

$n_M$  - реакцияга кирген молекулалардын саны;  
 $n_V$  - жутулган кванттардын саны;

Эйнштейндин эквивалент закону боюнча кванттык чыгыш бирге барабар болуш керек. Бирок, тажрыйба көрсөткөндөй, кванттык чыгыштын мааниси боюнча фотохимиялык реакцияларды төрт группага бөлүүгө болот: 1) кванттык чыгышы  $\gamma = 1$  болгон реакциялар (суутектин пероксидинин, нитрозометандын пайда болуу реакциялары жана башкалар), 2) кванттык чыгышы  $\gamma < 1$  болгон реакциялар (аммиактын, иоддуу метандын, ацетондун ажыроо реакциялары) 3) кванттык чыгышы  $\gamma > 1$  болгон реакциялар (бромдуу суутектин, озондун пайда болуу реакциялары), 4) кванттык чыгышы  $\gamma \gg 1$  болгон реакциялар (хлордун суутек менен болгон реакциясы).

Кванттык чыгыштын маанисинин бирден четтеши Эйнштейндин эквиваленттик законунан четтөө болуп эсептелбейт. Фотохимиялык процесс, жарык квантынын жутулушу менен жүргөн жана адатта эркин атомдорду жана радикалдарды пайда кылуу менен молекуланын диссоциацияланышына алып келген, биринчилик процесстен жана биринчилик процессте пайда болгон атомдордун жана радикалдардын

реакцияга катышуусунун негизинде жүргөн, экинчилик процесстерден турат. Биринчилик фотохимиялык процесстер анык фотохимиялык болгондуктан дайыма Эйнштейндин эквиваленттик законуна баш ийет. Кванттык чыгыштын бирден четтөөсү жарык катышпаган экинчилик процесстердин жүрүшү менен түшүндүрүлөт.

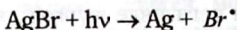
Жарыктын таасири менен өсүмдүктөрдө жүргөн углеводдордун пайда болуусу - фотосинтези өтө маанилүү фотохимиялык процесс:



Фотосинтездин анык механизми өтө татаал. Реакциянын кванттык чыгышы  $\gamma \approx 0,1$  ин түзөт.

1826 ж. Ньепс ачкан жана биринчи жолу 1839 ж. Дагерр ишке ашырган фотография фотохимиялык процесстердин эң маанилүү практикалык колдонулушу болот. Фотографиялык процесстин негизинде күмүштүн галогениддеринин, металлдык күмүштү бөлүп чыгаруу менен, жарыктын таасири астында ажыроо жөндөмдүүлүгү жатат. Фотопленканын калыңдыгы 0,3 төн 5 нм чейин болгон жарык сезгич катмары күмүштүн бромидинин желатиндеги эмульсиясы болот.

Сүрөткө тартуу учурунда жарык сезгич катмардын жарык түшкөн жерлеринде фотохимиялык реакция жүрөт:



Бромдун пайда болгон атомдору желатина менен байланышат, ал эми күмүштүн атомдору нерсенин көзгө көрүнбөгөн сүрөтүн берет, анткени бөлүнгөн күмүштүн саны абдан аз, ошондуктан эмульсиянын сырткы көрүнүшү өзгөрбөйт. Эмульсиянын көбүрөөк жарык тийген жерлеринде көбүрөөк күмүш бөлүнүп чыгат. Күмүштүн майда бөлүкчөлөрү, өңүнө чыгарууда (нерсенин көзгө көрүнгөн сүрөтүн алууда), калыбына келтиргичтер менен күмүштүн бромидинин андан ары ажыроосун женилдетет. Күмүштүн бромидинин ажырабай калган калдыгы натрийдин гипосульфитинин эритмеси менен эритилет.

### *Текшерүү суроолору*

1. Кандай реакциялар чынжырлуу деп аталат ?
2. Чынжырлуу реакцияларга мисалдар келтиргиле.
3. Чынжырлуу реакция кандай стадиялардан турат
4. Бутактанбаган чынжырлуу реакцияларды түшүндүргүлө.
5. Кандай реакциялар бутактанган чынжырлуу реакциялар деп аталат ?
6. Фотохимиялык реакциялар деген эмне ?
7. Эйнштейндин фотохимиялык эквивалент законунун аныктамасын бергиле.
8. Кванттык чыгыш деп эмнени айтабыз ?



## 13-ГЛАВА. КАТАЛИТИКАЛЫК РЕАКЦИЯЛАР

### 13.1. Гомогендик каталитикалык реакциялар

Аммиакты, азот кислотасын, азоттук жер семирткичтерди жана башка заттарды өндүрүүнүн азыркы процесстери каталитикалык реакцияларды колдонууга негизделген. Химиялык өнөр жайы чыгарган продукциялардын 90 % катализаторлорду колдонуу менен алынат.

Реакциядан кийин өзгөрүүсүз калган заттардын таасири астында химиялык реакциянын ылдамдыгынын өзгөрүшү катализ деп аталат. Реакциянын ылдамдыгын көбөйткөн (күчөткөн) заттар катализаторлор деп аталат. Катализатордун химиялык реакциянын ылдамдыгына көрсөткөн таасири, жок дегенде реакциянын бир стадиясында, катализатордун активдүү комплексти пайда кылууга катышуусу менен түшүндүрүлөт.

Катализатор химиялык реакциянын тең салмактуулук константасына таасир этпейт, ал реакциянын тең салмактуулук абалына жетишин тездетет, анткени катализатор түз жана тескери реакциялардын ылдамдыктарын бирдей жогорулатат. Каталитикалык процесстерде реакциянын ылдамдыгынын жогорулашы активдештирүү энергиясынын төмөндөшүнүн натыйжасы болот.

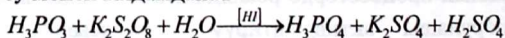
Каталитикалык процесстер гомогендик жана гетерогендик болуп бөлүнүшөт. Гомогендик каталитикалык процесстерде реакцияга катышуучу заттар жана катализатор бир фазада болот. Гетерогендик каталитикалык процесстерде реакцияга катышуучу заттар жана катализатор ар түрдүү фазада, мындайча айтканда ар түрдүү агрегаттык абалда болушат.

Гомогендик каталитикалык реакцияларга кислоталар менен катализденүүчү этерификация жана татаал эфирлердин самындануу реакциялары, эритмедеги иондордун таасир астында суутектин пероксидинин ажырашы, сахарозанын инверсиясы, күкүрт кислотасынын таасири астында олефиндердин суюк фазада полимеризацияланышы ж.б. мисал боло алат.

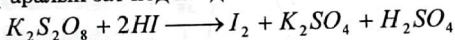
Гомогендик каталитикалык процесстер жаратылышта кенири таралган. Белоктордун синтези жана биологиялык объектилердеги заттардын алмашуусу, ферменттер деп аталган биокатализатордун катышуусу менен жүрөт.

Гомогендик каталитикалык реакциялар шартында баштапкы заттардын бири катализатор менен аралык активдүү комплексти пайда кылат.

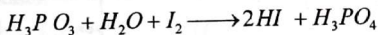
Мисалы, метафосфор кислотасынын калийдин персульфаты менен кычкылдануу реакциясы  $\text{HI}$  катышуусу менен ылдамданат



Түссүз эритме реакциянын жүрүшү менен, иоддун пайда болушуна күбө болгон, күрөң түскө боелот, ал эми реакциянын акырында эритме кайрадан түссүз болуп калат. Эритменин түсүнүн өзгөрүшү реакциянын эки стадияда жүрүшү менен түшүндүрүлөт. Реакциянын биринчи стадиясында активдүү аралык зат иод пайда болот:

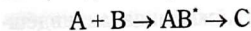


Реакциянын экинчи стадиясында катализатор HI регенерацияланат жана фосфор кислотасы пайда болот:



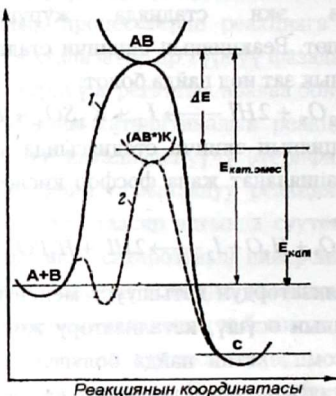
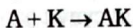
Катализатордун катышуусу менен процесстин ылдмадыгынын өсүшү, катализатору жок активдештирилген комплекстин пайда болушунун активдештирүү энергиясына салыштырмалуу, катализатору бар активдештирилген комплекстин пайда болушунун активдештирүү энергиясынын төмөндөшү менен байланышкан.

Мисалга, катализатор жок учурунда төмөнкү схема менен жүргөн бимолекулалык реакциянын потенциалдык энергиясынын өзгөрүшүн карап көрөбүз



Катализатордун (К) катышуусу менен жогорку реакция төмөнкү схемада жүрөт:

1) баштапкы заттардын бирөө менен катализатордун ортосундагы аракеттенишүүнүн натыйжасында АК аралык продуктысы пайда болот:



13.1-сүрөт. Каталитикалык эмес (1) жана гомогендик каталитикалык (2) процесстердин потенциалдык энергиясынын өзгөрүшү

2) аралык продукты менен экинчи компоненттин аракеттенишүүсүнүн натыйжасында активдештирилген комплекс пайда болот:



3) активдештирилген комплекс ажыраганда акыркы продукт пайда болот жана катализатор регенерацияланат:



Каталитикалык процесстерде активдештирүү энергиясынын төмөндөшүн көрсөткөн схема 13.1-сүрөттө келтирилген.

Катализатор катышпаган процесстин активдештирүү энергиясына салыштырмалуу каталитикалык процесстердин активдештирүү энергиясы болжол менен 40 кДж / моль го жана андан көпкө төмөндөйт. Катализатор катышпаган реакциянын ылдамдыгына караганда каталитикалык реакциянын ылдамдыгы миллион эсе жогору болот.

### ***13.2. Гетерогендик каталитикалык реакциялар***

Гетерогендик каталитикалык процесстерде катализатор катуу зат болот, ал эми реакцияга катышуучу заттар газ абалында же эритмеде болушу мүмкүн.

Гетерогендик каталитикалык процесстердин механизми гомогендик каталитикалык процесстердикинен принципиалдуу айырмаланбайт. Катуу катализатордун бетиндеги атомдор же атомдордун группасы реакцияга кирүүчү заттар менен активдештирилген комплексти же туруктуу эмес аралык кошулманы пайда кылат. Ошол себептен активдештирүү

энергиясы төмөндөйт. Гетерогендик каталитикалык процесстердин механизми гомогендик каталитикалык процесстердикине салыштырганда татаал. Гетерогендик каталитикалык процесс учурунда катализатордун бетине реакцияга катышуучу заттар адсорбцияланат, ал эми реакциянын продуктысы анын бетинен десорбцияланып бөлүнөт.

Гетерогендик катализатордун эң маанилүү касиети алардын таасиринин тандалмалуулугу. Ал төмөнкүдөй түшүндүрүлөт. Бирдей баштапкы заттар үчүн кандайдыр бир катализатор, мүмкүн болгон реакциялардын ичинен, бир эле реакциянын ылдамдыгын жогорулатат, ал эми калган реакциялардын ылдамдыгына таасир этпейт. Калган катализаторлор башка продукталарды пайда кылган процесстердин ылдамдыгын күчөтөт. Катализаторлордун таасиринин тандалмалуулугун көрсөткөн мисал катарында этил спиртинин каталитикалык айлануусун карап көрөбүз:

	Продуктылар	Катализатор жана температура
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	→ CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub>	Cu же Ni, 200-250°C
	→ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> же Th, 350°C
	→ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> же Th, 250°C
	→ CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Активдүү Cu
	→ CH <sub>2</sub> = CH - CH = CH <sub>2</sub>	ZnO же Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 400 - 450°C

Катализатордун бетинин тегиз эместиги, анын бетинде каныкпаган валенттүүлүккө ээ болгон ак-

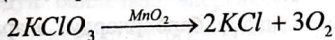
тивдүү борборлордун (кырлардын, дефектилердин) болушу чоң ролду ойнойт. Ар түрдүү борборлор ар түрдүү реакциялардын жүрүшүн катализдейт.

Аз санда алынган кээ бир заттар катализатордун активдүүлүгүн төмөндөтөт же толугу менен жок кылат. Мындай заттар каталитикалык уу, ал эми кубулуш катализатордун ууланышы деп аталат. Каталитикалык уулардын катарына күкүрттүн, фосфордун, мышьяктын кошулмалары ж.б. кирет. Катализатордун ууланышы, көпчүлүк учурда, уунун адсорбцияланышынын жана катализатордун бетиндеги активдүү борборлордун блокировкаланышынын натыйжасы болот.

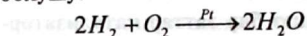
Кандайдыр бир процесс үчүн өзү каталитикалык касиетке ээ болбогон заттын аз сандагы санын катализаторго кошкондо, катализатордун активдүүлүгү өсөт. Мындай заттар промоторлор деп аталат. Алардын таасири катализатордун бетинде жаңы активдүү борборлордун пайда болушу менен байланышкан. Промоторлор катарында металлдар, металлдардын оксиддери, туздар колдонулат.

Гетерогендик каталитикалык процесстерге төмөнкү реакциялар мисал боло алат.

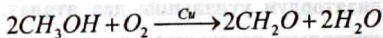
Марганецтин оксидинин (IV) таасири астында калийдин хлоратынын ажыроосу:



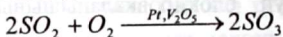
Көңдөй платинанын таасири астында суутек менен кычкылтектин аралашмасынан суунун пайда болушу:



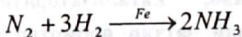
Жездин таасири астында метанолдун формальдегидке каталитикалык кычкылданышы:



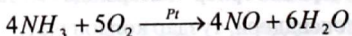
Күкүрт кислотасын өндүрүүдө платина жана ванадий катализаторлорунун таасири астында күкүрттүн диоксидинин (IV) күкүрттүн триоксидине (VI) кычкылданышы колдонулат:



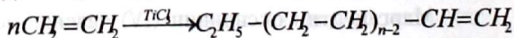
Азоттук жер семирткичтерди өндүрүүнүн негизинде суутектен жана азоттон аммиакты каталитикалык синтездөө жатат:



Азот кислотасын өндүрүүдө колдонулган аммиактын азоттун оксидине кычкылдануу процесси платина катализаторунун жардамы менен ишке ашат:



Этилендин полиэтиленге полимеризацияланышы да гетерогендик каталитикалык процесс болот:



Катуу заттардын каталитикалык таасирлеринин теориялары активдүү борборлордун жаратылышы жөнүндөгү суроого жооп берет. Катализатордун



жалпы бетинен көтөрүлүп турган атомдор жана атомдордун группалары каталитикалык активдүү борборлорду түзөт.

Активдүү борборлордун жаратылышы А.А. Баландиндин мультиплеттик теориясында жана Н.М. Кобозевдин активдүү ансамблдер теориясында каралат.

Мультиплеттик теория боюнча реакцияга катышкан заттардын молекулалары, активдүү борборго кирген, белгилүү геометриялык жана энергетикалык касиеттерге ээ болгон мультиплеттер (двуплеттер, триплеттер, квадруплеттер) деп аталган катализатордун бир нече атомдору менен химиялык байланышты пайда кылат. Мультиплеттик теорияда геометриялык жана энергетикалык туура келүүнүн принциптери каралат. Геометриялык туура келүү принциби боюнча, катализатор катарында каралган катуу заттын бетиндеги активдүү бөлүкчөлөрдүн орун алышы реакцияга катышкан заттын молекуласынын атомдорунун орун алышына геометриялык жактан туура келүү керек. Энергетикалык туура келүү принциби боюнча, катуу зат каралып жаткан реакциянын катализатору болуш үчүн, геометриялык туура келүүдөн башка да, реакцияга катышуучу заттардын молекуласындагы атомдордун байланыш энергиялары менен мультиплет комплексинин энергиясы туура келүүсү зарыл.

Активдүү ансамблдер теориясы боюнча активдүү борборлор катарында, кристаллдык заттын (алып жүрүүчүнүн) бетинде баш аламан орун алган атомдор каралат. Алып жүрүүчү, геометриялык жана энергетикалык барьерлер менен бөлүнгөн, көп сандагы эң майда участкалардан - блоктордон же миграция областарынан турат. Алып жүрүүчү катарында инерттүү заттар - алюмогель, силикагель, циолит ж.б. колдонулат. Алып жүрүүчүнүн ар бир миграция областына металлдын бир нече атому туура келет. Жылуулук кыймылынын таасири астында металлдын атомдору бир миграция областынын ичинде жылышы мүмкүн, бирок атомдордун бир миграциялык областан экинчи миграциялык областка өтүшүнө, миграциялык областтардын ортосунда болгон геометриялык жана энергетикалык барьерлер тоскоолдук кылат. Бир миграция областынан орун алган металл-катализаторлордун атомдорунун тобу ансамблдер деп аталат.

### *13.3. Ферментативдик каталитикалык реакциялар*

Жаныбарлардын жана өсүмдүктөрдүн өсүшүндө каталитикалык процесстер чоң мааниге ээ. Бул процесстерде катализатордун ролун белоктук жаратылышка ээ болгон полимердик заттар - ферменттер ойнойт.

Ферменттер жогорку тандалмалуулукка ээ. Ар бир фермент белгилүү химиялык процессти же белгилүү айлануу группасын катализдейт. Мисалы, суутек пероксидин каталаз ферменти ажыратат, бирок белокко таасир этпейт; белокту пепсин ажыратат, бирок ал кычкылдануу процесстеринин ылдамдыгына таасир этпейт. Ар турдүү углеводдордун (крахмал, кант) гидролизи ар бир углевод үчүн өзүнчө карбогидраз группасынын ферменттери менен ишке ашат. Ферменттер ажыроо процесстерин гана катализдебестен синтездөө процесстеринин (белоктордун синтезине) жүрүшүнө шарт түзөт.

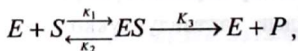
Ушул убакытка чейин таза түрдө 150 жакын ферменттер бөлүнүп алынды. Ферменттер же толугу менен, же негизинен белоктордон турат, мындайча айтканда аминокислоталардан жана мейиндиктеги белгилүү структурага ээ полипептиддик чынжырчалардан пайда болгон полимерлер болот. Ферменттин белок эмес бөлүгүнө металлдардын иондору жана кээ бир органикалык заттар кириши мүмкүн.

Каталитикалык активдүүлүккө ферменттин толук молекуласы эмес, анын активдүү борбор деп аталган белгилүү бир бөлүгү гана ээ болот. Активдүү борбор реакцияга кирүүчү заттардын молекуласы менен кошулуп, андан ары айланууга жөндөмдүү болгон, бекем эмес аралык кошулманы пайда кылат. Ошол эле учурда активдүү борбор структурасы ак-

тивдүү борбордун структурасына окшош болгон молекулалар менен гана кошулат. Ферменттердин таасиринин тандалмалуулугу, мүмкүн, ушуну менен түшүндүрүлөт.

Ферменттердин активдүүлүгү чөйрөнүн рН, ферменттин концентрациясынан, температурадан көз каранды. Ар бир фермент активдүүлүктүн максимумуна рН тын белгилүү бир маанисинде жетет. Ферменттин концентрациясы жогорулаганда реакциянын ылдамдыгы сызыктуу өсөт. Температуранын жогорулашы ферменттин активдүүлүгүнүн жогорулашына алып келет, бирок 40-50°C ал максимумга жетет. Температура андан ары жогорулаганда ферменттин таасири начарлайт, анткени анын жылуулук денатурациясы башталат.

Катализатордун (ферменттин) E катышуусу менен P продуктысына айланган бир баштапкы заттан (субстраттан) S турган ферментативдик реакциянын теңдемесин жалпы түрдө төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот



ES - аралык кошулма.

Ферментативдүү реакциянын кинетикасын сүрөттөө үчүн Михаэлис-Ментендин теңдемеси колдонулат:

$$g = \frac{g_{\max} \cdot C_S}{C_S + K_M}, \quad (13.1)$$

$g$ -субстраттын берилген концентрациясындагы  $C_S$  реакциянын ылдамдыгы;  $g_{\max}$ -реакциянын максималдуу ылдамдыгы;  $K_M$  - Михаэлистин константасы.

$$K_M = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1} \quad (13.2)$$

Михаэлистин константасы  $K_M$  аралык кошулманын концентрациясын баалоого мүмкүндүк берет. Михаэлистин константасынын  $K_M$  чоңдугу ар түрдүү системалар үчүн 1 ден  $10^8$  моль/л чейин өзгөрөт.  $K_M$  мааниси субстраттын жаратылышынан башка, рН тын чоңдугунан, температурадан ж.б. факторлордон көз каранды болот. Ошондуктан фермент-субстраттык системаны мүнөздөө үчүн  $K_M$  дин белгилүү шарттагы мааниси келтирилет.

Ферменттердин түзүлүшүн жана таасир этүү механизмин биокатализ деп аталган биохимиянын атайын бөлүгү изилдейт. Ферментативдик процесстерди изилдөө химия үчүн чоң мааниге ээ, анткени ферменттердин таасир этүү механизмин түшүнүү кадимки органикалык эмес катализаторлорду өркүндөтүүгө мүмкүндүк берет. Көпчүлүк ферменттер айыл чарба сырьесун кайра иштетүү өнөр жайында кеңири колдонулат.

Акыркы жылдары иммобилизацияланган ферменттердин, м.а. катуу алып жүрүүчүлөрдө бекитилген ферменттердин касиеттерин ургаалдуу изилдөө

жүргүзүлүүдө, анткени бул учурда катализатор реакциянын продуктысынан оңой бөлүнөт жана аны көп жолу колдонууга болот.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Катализ жана катализатор деп эмнени айтабыз?

2. Гомогендик жана гетерогендик каталитикалык процесстердин негизги белгилерин жана өзгөчөлүктөрүн келтиргиле.

3. Химиялык тең салмактуулукка катализатор кандай таасир этет?

4. Катализатор катышканда химиялык реакциянын ылдамдыгынын өзгөрүшүнүн себеби эмнеде?

5. Катализатордун тандалмалуулугу эмнеде?

6. Гетерогендик каталитикалык процесстерде катализатордун бетинин ролу эмнеде?

7. Катализатордун ууланусу деген эмне?

8. Мультиплеттик теориясынын маңызы эмнеде?

9. Активдүү ансамблдер теориясынын маңызы эмнеде?

10. Ферменттер деген эмне?

11. Ферменттердин активдүүлүгү кандай параметрлерден көз каранды?

12. Ферментативдик реакциялардын кинетикасынын өзгөчөлүктөрү эмнеде?

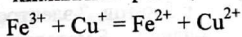
## ТӨРТҮНЧҮ БӨЛҮМ ЭЛЕКТР-ХИМИЯ

### *Кириш сөз*

Электр-химия - 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 же балкып эриген электролит болот.

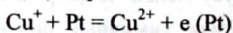
Электр-химия энергиянын электрдик жана химиялык формаларанын өз ара айланышынын закон ченемдүүлүктөрүн изилдейт.

Электр-химия жөнүндөгү түшүнүк так болсун үчүн химиялык жана электр-химиялык реакциялардын ортосундагы айырмачылыкты карап көрөбүз. Реакцияга катышуучу бөлүкчөлөрдүн кагылышуусу жана электрондун калыбына келтиргичтен кычкылдандыргычка түздөн-түз өтүшү химиялык реакциянын жүрүшүнүн негизги шарты. Мисалы, төмөнкү химиялык реакция эритмеде жүрөт

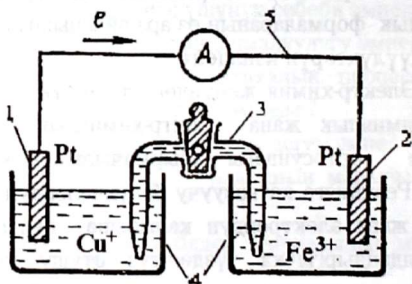
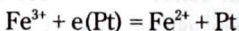


$\text{Cu}^+$  иону калыбына келтиргич, ал эми  $\text{Fe}^{3+}$  иону кычкылдандыргыч.

Ушул эле реакцияны электр-химиялык жол менен ишке ашырууга болот. Бул учурда кычкылдандыргыч жана калыбына келтиргич бири-биринен бөлүнүп турат, ал эми электрондорду берүү металлдык өткөргүчтөрдүн жардамы менен ишке ашат (1-сүрөт). Анод электродунда  $\text{Cu}^+$  иону кычкылданат жана ал электронду металл электродко (Pt) берет:



Тескерисинче катод электродунда  $\text{Fe}^{3+}$  иону калыбына келет жана ал электронду металл электроддон кабыл алат:



1-сүрөт. Электр-химиялык реакциянын жүрүү схемасы: 1-анод; 2-катод; 3-электролиттик көпүрөчө; 4-идиш; 5-металлдык өткөргүчтөр



Электрод менен эритменин ортосунда бөлүнүү чегинен болушу, электрондук агымдын багытталышы, жана реакцияга катышуучулардын бөлүнүшү электр-химиялык реакциялардын өзгөчөлүгү болот.

Электр-химиялык реакцияларды ишке ашыруу үчүн I тектеги өткөргүчтөрдөн (металлдык өткөргүчтөр) жана II тектеги өткөргүчтөрдөн (электролиттер, балкып эриген эритинди, катуу электролиттер) турган электр-химиялык чынжыр талап кылынат.

Электр-химия эки бөлүктөн турат:

1. Электролиттердин эритмесинин теориясы - электролиттердин тең салмактуу эмес абалдарынын касиеттеринин закон ченемдүүлүктөрүн изилдейт.

2. Электр-химиялык термодинамика жана кинетика фазалардын заряддалган чегинин тең салмактуулугунун жалпы шарттарын, ал чектин түзүлүшүн, фазалар аралык бет аркылуу заряддалган бөлүкчөлөрдүн өтүшүнүн кинетикалык закон ченемдүүлүктөрүн жана механизмдин изилдейт.

Электр-химиянын илим катарында өнүгүшү Гальвани, Вольта жана Петровдун ысымдары менен байланыштуу. А. Вольта биринчи жолу электр энергиясынын химиялык булагын "вольтанын мамычасын" жасаган. Анын өнүгүшүнүн негизги этаптарынын бири гальваникалык элементтин электрдик кыймылдаткыч күчүнүн (ЭКК) пайда болуу

механизмин жана электр энергиясынын булагын аныктоо болгон. Вольта боюнча гальваникалык элементте электр энергиясы эки түрдүү металл тийишкен кезде бир металл оң, ал эми экинчи металл терс заряддалышынын негизинде пайда болот. Бирок Вольтанын теориясы гальваникалык элемент иштегенде электр энергиясынын пайда болушун түшүндүрө алган эмес. Нернстин химиялык теориясы боюнча электр энергиясынын булагы гальваникалык элементте жүргөн химиялык реакция. Вольта менен Нернстин теорияларынын синтези болгон Фрумкиндин теориясы боюнча ЭКК чоңдугу эки металлдын чегиндеги контакттык потенциалдын айырмасынан жана электролиттин эритмеси менен электроддун чегиндеги электрдик кош катмарлардын потенциалдарынын айырмаларынын суммасынан турат.

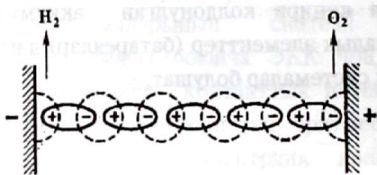
XIX кылымдын башында электролиттердин эритмеси аркылуу ток өткөндө электроддордо химиялык айлануунун негизинде реакциянын продуктылары пайда болуп, электролиз процесси жүрөрү аныкталган. Электролиз процесси электр-химиянын практикада колдонулушуна кеңири жол ачкан. Электролиз процесси металлургияда, химия өнөр жайында жана гальванотехникада кеңири колдонулат. Металлургияда металлдардын кошулмаларынын балкып эриген эритмелеринин же суудагы

эрит-мелеринин электролизинин натыйжасында металлдар (алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций) өндүрүлөт жана кээ бир металлдар кошулмалардан тазаланат. Химия өнөр жайында электролиз жолу менен фтор, хлор, натрий жеги-чи, жогорку даражадагы таза суутек, көпчүлүк кычкылдандыргычтар жана органикалык кошулмалар алынат. Металлдарды коррозиядан коргоо үчүн электр-химия ыкмасы, гальванотехника, менен алынган металлдардын катмары колдонулат. Техникада кеңири колдонулган аккумуляторлор, гальваникалык элементтер (батареялар) дагы электр-химиялык системалар болушат.

## 14-ГЛАВА. ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДИН ЭРИТ-МЕЛЕРИНИН ТЕОРИЯСЫ

### 14.1. Электролиттердин эритмелеринин түзүлүшү жөнүндө түшүнүк

II тектеги өткөргүчтөрдүн электр өткөрүмдүүлүк кубулушун түшүндүргөн биринчи моделди 1805-ж. литва окумуштуусу Х. Гротгус суунун суутекке жана кычкылтекке электр-химиялык ажыроо процессинин мисалында сунуш кылган (14.1-сүрөт).



14.1-сүрөт. Гротгус боюнча суунун электр өткөрүмдүүлүгүнүн механизми.

Гротгус суунун молекуласын диполь түрүндө карап, аларды катод менен аноддун ортосуна, биринин артынан бирин чынжыр тибинде жайгаштырган. Электролиз учурунда суунун диполунун оң заряддалган, катодго караган чети ажырайт жана андан суутек, ал эми анодду караган диполдун терс заряддалган четинен кычкылтек пайда болот деген.

Бул моделди (эстафеталык) көпчүлүк электролиттер үчүн колдонууга мүмкүн эмес.

Электролиттердин эритмелеринин түзүлүшү жөнүндөгү азыркы түшүнүккө М.Фарадей чоң салым кошкон. Ал биринчилерден болуп электролиттердин иондорго диссоциациялануу мүмкүндүгүн көрсөткөн. Бирок, Фарадейдин ою боюнча, бул кубулуш электр тогунун таасири астында жүрөт. Электр талаасынын таасири астында иондордун пайда болушу жөнүндөгү Фарадейдин түшүнүгү, электр талаасынын аябай чоң чыңалуусунда, начар электролиттердин эритмелеринде туура болот. Электр талаасынын чыңалуусу  $E=50$  мВ/м болгондо начар электролит, практика жүзүндө толугу менен диссоциацияланат. Бирок, электролиттин эритмедеги толук же жарым-жартылай диссоциацияланышы сырткы электр талаасынын катышуусусуз эле жүрөт. Аны, электролиттерди изилдөөдө табылган, төмөнкү кубулуштар далилдейт.

**1. Осмостук басым.** Суюлтулган эритмеде осмостук басым  $\Pi$  төмөнкү теңдеме менен аныкталат

$$\Pi = CRT, \quad (14.1)$$

$C$  - эритменин молярдык концентрациясы;  $R$  - универсалдык газ турактуулугу;  $T$  - абсолюттук температура.

Электролит эместердин эритмелери үчүн (канттын суудагы эритмеси) (14.1) теңдеме эксперименталдык маалыматтар менен дал келет. Электродиттердин эритмелери үчүн (NaCl эритмеси) осмостук басымдын (Π) эксперименталдык мааниси (14.1) теңдеме боюнча эсептелгенге караганда бир топко жогору болот. Бул кубулушту эсепке алуу үчүн Вант-Гоффтун изотоникалык коэффициенти  $i$  киргизилген:

$$\Pi = iCRT, \quad (14.2)$$

$$i > 1.$$

(14.2) теңдеме боюнча электролиттердин эритмелериндеги бөлүкчөлөрдүн жалпы саны, бирдей молярдык концентрацияда, электролит эместердин эритмелерине салыштырганда жогору болот.

**2.Эритмелердин бетиндеги буунун басымы.**  
Эритилген зат эритменин бетиндеги суюктуктун буусунун басымын, таза эриткичке салыштырмалуу, төмөндөтөт ( $\Delta P$ ). Суюлтулган эритмелер үчүн  $\Delta P$  төмөнкү формула менен эсептелинет:

$$\Delta P = \frac{P_0 M_0}{1000} C, \quad (14.3)$$

$P_0$  - таза эриткичтин бетиндеги буунун басымы;  $M_0$  - эриткичтин молекулалык массасы.

$\Delta P$  нын эксперименталдык мааниси электродиттердин эритмелеринде (14.3) формуласы боюнча эсептелгенден жогору болот. Эгерде (14.3)

формуласына  $i > 1$  коэффициенти киргизилсе, м.а. электролиттин эритмесинде бөлүкчөлөрдүн саны көп деп божомолдонсо, анда жогоруда айтылган карама-каршылык жоюлат.

**3. Криоскопиялык жана эбулиоскопиялык кубулуштар.** Таза эриткичке салыштырмалуу, эритмелер төмөнкү температурада ( $\Delta T_T$ ) тоңот, ал эми жогорку температурада ( $\Delta T_K$ ) кайнайт. Суюлтулган эритмелерде  $\Delta T_T$  жана  $\Delta T_K$  төмөнкү теңдемелер боюнча аныкталат:

$$\Delta T_T = K_K \cdot m, \quad (14.4)$$

$$\Delta T_T = K_E \cdot m, \quad (14.5)$$

$K_K$ ,  $K_E$  - криоскопиялык жана эбулиоскопиялык турактуулуктар (константалар);  $m$  - эритменин мольдык концентрациясы.

Электролиттердин эритмелеринин кайноо жана тоңуу температураларын өлчөгөндө,  $\Delta T_T$  жана  $\Delta T_K$  мааниси, (14.4) жана (14.5) теңдемелери боюнча аныкталганга караганда бир топ жогору экендиги далилдеген.

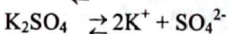
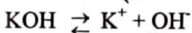
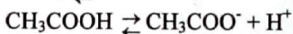
Каралган эксперименталдык фактылар электролиттик диссоциация теориясын түзүү үчүн негиз болушкан.

#### 14.2. Аррениустун электролиттик диссоциация теориясы

1887-ж. С.Аррениус электролиттик диссоциация теориясынын формулировкасын сунуш кылган.

Ал теория төмөнкү жоболордон турат:

1. Органикалык эмес жана органикалык кислоталардын, негиздердин жана туздардын молекулалары эриткичтерде эригенде же балкып эригенде иондорго диссоциацияланат:



Эригенде же балкып эригенде иондорго ажыраган заттар электролиттер деп, ал эми эригенде электролиттердин иондорго ажыроосу электролиттик диссоциация процесси деп аталат.

Электролиттин бир молекуласы диссоциацияланганда пайда болгон иондордун саны  $\nu$ , ал иондордун зарядынын  $Z$  белгиси жана чоңдугу электролиттин жаратылышынан көз каранды.

Электролиттердин төмөнкүдөй түрлөрүн айырмалашат.

Эки ионго ажыраган электролиттер бинардык электролиттер деп аталат. Эгерде электролиттин эки ионунун валенттүүлүгү бирдей болсо, мисалы, натрийдин хлориди  $\text{NaCl}$  диссоциацияланганда, анда



мындай электролит бир-бир валенттүү деп аталат жана 1-1 электролит деп белгиленет. Эгерде электролиттин иондорунун заряды эки валенттүү болсо ( $ZnSO_4$ ), анда алар 2-2 электролит болот. Бинардык электролиттер симметриялуу электролиттер болот.

Тернардык электролиттер үч ионго ажырашат. Аларга бир-эки валенттуу ( $Na_2SO_4$ ) жана эки-бир валенттүү ( $CaCl_2$ ) электролиттер кирет жана алар 1-2 же 2-1 электролиттер деп белгиленет.

Квартернардык электролиттердин молекулалары төрт ионго диссоциацияланат. Аларга бир-үч валенттүү (1-3 электролиттер,  $K_3PO_4$ ) жана үч-бир валенттүү (3-1 электролиттер,  $Al(NO_3)_3$ ) электролиттер кирет. Тернардык жана квартернардык электролиттер симметриялуу болбойт.

Иондор бир атомдон же атомдордун группасынан турган заряддалган бөлүкчөлөр болот. Он заряддалган иондор катиондор, ал эми терс заряддалган иондор аниондор деп аталат.

2.Эригенде электролиттер толугу менен иондорго ажырабайт, эриген электролиттин молекулаларынын кандайдыр бир бөлүгү гана иондорго ажырайт. Ионго ажыраган молекулалардын үлүшү электролиттик диссоциация даражасы деп аталат жана ал  $\alpha$  менен белгиленет. Электролиттик диссоциация даражасы, ионго ажыраган молекулалардын

санынын  $n$ , эритилген молекулалардын жалпы санына  $N$  болгон катышына барабар:

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \text{же} \quad \alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\% \quad (14.6)$$

Диссоциация даражасы эритилген заттын жана эриткичтин жаратылышынан, ошондой эле эритменин концентрациясынан көз каранды. Электролиттик диссоциация даражасы  $\alpha$  нөлдөн бирге чейин өзгөрө алат:  $0 < \alpha < 1$

Электролиттик диссоциация даражасы эритменин сандык мүнөздөмөсү катарында каралат. Эгерде  $\alpha = 0$  болсо, анда зат эригенде иондорго ажырабайт жана ал электролит эмес. Эгерде  $\alpha$  мааниси бирге жакын болсо, анда зат күчтүү электролит. Эгерде  $\alpha$  мааниси бирден аябай аз болсо, анда зат начар электролит. Эритмеде начар электролиттердин молекулаларынын бир аз гана бөлүгү иондорго диссоциацияланат. Начар электролиттерге көпчүлүк органикалык (карбон) кислоталар, фенолдор, аммиак жана аминдер, көмүр кислотасы жана кээ бир туздар [ $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ] кирет.

Күчтүү электролиттер эригенде алардын молекулаларынын көпчүлүк бөлүгү иондорго диссоциацияланат. Аларга күчтүү кислоталар, күчтүү негиздер жана көпчүлүк туздар кирет.

Эгерде  $\alpha$  ионго ажыраган молекулалардын үлүшү болсо, анда диссоциацияланбаган молекула-

лардын үлүшү  $(1 - \alpha)$  барабар. Эгерде электролиттин бир молекуласы диссоциацияланганда  $\nu$  иондор пайда болсо, анда эритмедеги иондордун концентрациясы  $\nu\alpha C$ , ал эми диссоциацияланбаган молекулалардын концентрациясы  $(1 - \alpha)C$ . Демек, эритмедеги бөлүкчөлөрдүн жалпы молярдык концентрациясы төмөнкүгө барабар болот:

$$(1 - \alpha)C + \nu\alpha C = c[1 + \alpha(\nu - 1)] \quad (14.7)$$

Туянтма  $[1 + \alpha(\nu - 1)]$ , электролиттин диссоциациясынын негизинде, эритмедеги бөлүкчөлөрдүн жалпы молярдык концентрациясы канча эсе көбөйгөнүн көрсөтөт жана ал Вант-Гоффтун изотоникалык коэффициенти  $i$  деп аталат:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

$\nu > 1$ , ал эми  $\alpha > 0$  болгондуктан,  $i > 1$  жана (14.7) теңдеме осмостук басымдын жогорулашын, эритменин бетиндеги буунун басымынын өзгөрүшүн, ошондой эле молекулалык эритмелерге салыштырмалуу электролиттердин эритмелеринде тоңуу температурасынын көбүрөөк төмөндөшүн жана кайноо температурасынын көбүрөөк жогорулашын түшүндүрөт. Бул көбөйүү электролиттердин эритмелеринде бөлүкчөлөрдүн концентрациясынын жогорулашы менен байланышкан.

**3. Электролиттик диссоциация процессине массалардын таасир этүү законун колдонууга болот, мисалы, диссоциация реакциясы үчүн тең**

салмактуулуктун константасынын туюнтулушун жазууга болот. Төмөнкү реакция боюнча диссоциацияланган МА бинардык электролит үчүн



тең салмактуулуктун константасы төмөнкүдөй туюнтулат

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}, \quad (14.8)$$

$[M^+]$ ,  $[A^-]$  - катиондордун жана аниондордун концентрациясы;  $[MA]$  - диссоциацияланбаган молекулалардын концентрациясы.

Эгерде берилген жалпы концентрация  $C$  де электролиттин диссоциация даражасы  $\alpha$  барабар болсо, анда

$$[MA] = (1 - \alpha)C; [M^+] = [A^-] = \alpha C \quad (14.9)$$

(14.8) жана (14.9) теңдемелерден электролиттик диссоциация константасынын  $K_d$  туюнтулушун алабыз.

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (14.10)$$

(14.10) теңдемедеги  $C = \frac{1}{v}$  менен алмаштыруудан ( $v$  - суюлтуу) Оствальддын суюлтуу закону келип чыгат

$$K_d = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} \quad (14.11)$$

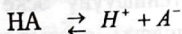
Берилген электролит үчүн  $K_d$  турактуу жана ал электролиттин эритмесинин концентрациясынан көз каранды болбойт, ал электролиттин жаратылышы менен аныкталат.

$\alpha \ll 1$  болгондо диссоциация даражасы  $\alpha$  менен диссоциация константасынын  $K_d$  ортосунда төмөнкүдөй катыш болот:

$$K_d \approx \alpha^2 C \text{ же } \alpha \approx \sqrt{K_d / C} \quad (14.12)$$

(14.10), (14.11) жана (14.12) теңдемелер, берилген концентрацияда  $C$ , диссоциация даражасынын  $\alpha$  чоңдугу боюнча диссоциация константасын аныктоого мүмкүндүк берет. Ошол эле учурда диссоциация константасы белгилүү болсо ар бир концентрациядагы  $\alpha$  ны эсептөөгө болот. Эгерде концентрация  $C$  жогоруласа диссоциация даражасы  $\alpha$  азаят. Тескерисинче,  $C \rightarrow 0$ , анда электролит толугу менен иондорго ажырайт жана  $\alpha \rightarrow 1$ .

Аррениустун теориясынын негизинде кислоталардын жана негиздердин теориясы сунуш кылынган. Ал теория боюнча суутектин ( $H^+$ ) жана кислота калдыгынын ( $A^-$ ) иондоруна диссоциацияланган кошулма ( $HA$ ) кислота болот



Металлдын катионуна ( $M^+$ ) жана гидроксилдин анионуна ( $OH^-$ ) диссоциацияланган кошулма ( $MOH$ ) негиз деп аталат



Кислоталар жана негиздер үчүн электролиттик диссоциация константасынын туюнтулушун төмөнкү түрдө жазууга болот:

$$K_K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (14.13)$$

$$K_H = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (14.14)$$

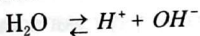
$K_K$ ,  $K_H$  - кислотанын жана негиздин электролиттик диссоциация константалары.

Аррениустун теориясынын, жогоруда каралган оң жактары менен бирге, жетишпеген жактары бар. Биринчиден, бул теория иондор менен суунун же башка эриткичтердин диполдорунун ортосундагы аракеттенишүүнү, м.а. ион-диполдук аракеттенишүүнү эске албайт. Ошондуктан Аррениустун теориясы электролиттик диссоциациянын себебин көрсөтпөйт. Экинчиден, Аррениустун теориясы иондор аралык аракеттенишүүнү, м.а. кулон күчтөрүнүн таасири астында катиондор менен аниондордун ортосундагы тартылууну жана бирдей зарядка ээ болгон иондордун ортосундагы түртүлүүнү эске албайт. Ион-иондук аракеттенишүүнү эске албагандык Аррениустун теориясындагы сандык катыштардын бузулушуна алып келет. Мисалы, диссоциация даражасын  $\alpha$  ар түрдүү методдор менен аныктаганда бири-бирине дал келбеген маанилер алынган.

### 14.3. Эритмелердеги иондук тең салмактуулук.

#### Буфердик эритмелер

Электролиттердин суудагы эритмелерин изилдөөдө таза суунун, аз болсо да, өздүк электр өткөрүмдүүлүгүн эске алуу зарыл. Суу начар электролит катарында төмөнкү иондорго диссоциацияланат:



Ошондуктан анын диссоциация константасын төмөнкү теңдеме менен туюнтууга болот

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (14.15)$$

Суунун диссоциация даражасы өтө аз болгондуктан, суунун концентрациясын  $[\text{H}_2\text{O}]$  туруктуу чоңдук катарында карап, аны диссоциация константасынын маанисине киргизүүгө болот:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (14.16)$$

$K_w$  - суу иондорунун көбөйтүүндүсү.

25°C да  $K_w = 10^{-14}$ , анткени суунун диссоциация константасы  $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ , ал эми 1 литр суунун ионго ажырабаган концентрациясы  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 : 18 = 55,55$  моль го барабар:

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 \approx 10^{-14}$$

же  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  болгондо эритме нейтралдуу жана  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ . Нейтралдуу эритмелер

суутек жана гидроксил иондорунун бирдей концентрациясына ээ. Кычкыл эритмелерде  $[H^+] > [OH^-]$ , ал эми щелочтуу эритмелерде тескерисинче  $[H^+] < [OH^-]$ . Бирок  $[H^+]$  жана  $[OH^-]$  концентрацияларынын катышына карабастан алардын суу эритмелериндеги көбөйтүндүсү туруктуу болуп кала берет. Ошондуктан эритменин кычкылдуулугун жана щелочтуулугун мүнөздөө үчүн эки концентрацияны көрсөтүүнүн зарылдыгы жок. Эритмелерди мүнөздөө үчүн суутек иондорунун концентрациясы кабыл алынган.

Концентрациянын ордуна, суутек иондорунун концентрацияларынын ондук логарифмасынын терс мааниси болгон, суутектик көрсөткүчтү рН ты колдонууга болот:

$$pH = - \lg [H^+] \quad (14.17)$$

Нейтралдуу эритмелердин рН = 7, кычкыл эритмелердин рН < 7, ал эми щелочтуу эритмелердин рН > 7 болот.

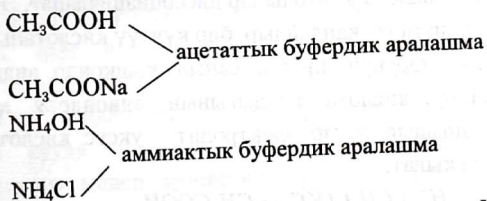
Суутек иондорунун концентрациясы (рН) көпчүлүк кубулуштар жана процесстер үчүн чоң ролду ойнойт. Кээ бир физикалык-химиялык жана биохимиялык кубулуштарды рН тын, туруктуу кармалган, белгилүү маанисинде байкоого болот.

Эритмеге кислотанын же щелочтун кошулганына карабастан, анын белгилүү чекте рН тын маанисин туруктуу кармоо жөндөмү анын буфердүү-



лүгү деп аталат. Буфердик эритмелер же аралашмалар рН тын маанисин белгилүү чекте туруктуу кармоо жөндөмдүүлүгү менен айырмаланышат. Буфердик таасирдин бул интервалы, көпчүлүк учурда, эки бирдиктен ашпайт, ал суутектин иондорунун концентрациясынын эки катарга өзгөрүшүнө туура келет. Ошондуктан рН тын ар түрдүү областары үчүн ар түрдүү буфердик аралашмаларды колдонууга туура келет. Ошону менен бирге кеңири диапазондогу буфердик таасири бар аралашмалар белгилүү. Мисалы, Бриттондун универсалдык буфердик аралашмасы:  $0,04 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,04 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0,04 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + X \text{ NaOH}$  рН тын 2 ден 12 чейинки интервалын камтыйт.

Составы боюнча жөнөкөй буфердик аралашма начар кислота менен анын туздарынан же начар негиз менен анын туздарынан пайда болот. Мисалы,



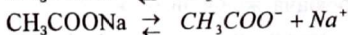
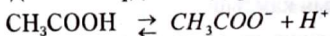
Начар кислота НА менен анын тузуна МА турган буфердик аралашманын рН нын теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат:

$$pH = pK_{\text{кисл}} + \lg \frac{[туз]}{[кислота]}, \quad (14.18)$$

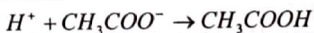
$pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{д}}$  - начар кислотанын диссоциация константасынын терс логарифми;  $[туз]$ ,  $[кислота]$  - буфердик эритмедеги туздун МА жана кислотанын НА аналитикалык концентрациялары.

Буфердик аралашманын буфердик таасири сакталган pH тын маанисинин интервалы  $pK_{\text{кисл}}$ , мааниси менен аныкталат жана ал  $pK_{\text{кисл}} \pm 1$  барабар.

Буфердик эритмелердин таасирин уксус кислотасы менен анын натрий тузунун аралашмасынын мисалында карап көрөбүз. Ал заттар эритмеде төмөнкүдөй иондорго ажырайт

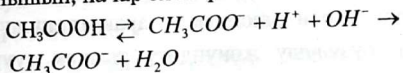


Толугу менен диссоциацияланган туз болгондо уксус кислотасы өтө начар диссоциацияланат. Эгерде бул эритмеге кандайдыр бир күчтүү кислотаны, м.а.  $\text{H}^+$  иондорунун бир топ санын кошкондо, анда  $\text{H}^+$  иондору кислота калдыгынын аниондору менен байланышып начар электролит - уксус кислотасын пайда кылат:



Эгерде каралып жаткан эритмеге кандайдыр бир күчтүү негиз (NaOH) кошулса, анда эритмеге  $\text{OH}^-$  ионунун бир топ саны кошулган болот. Кошулган гидроксил иондору  $\text{H}^+$  иондору менен

байланышып, начар электролит - сууну пайда кылат:



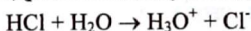
Ошентип, биз караган эритменин буфердүүлүгү, кошулган суутек иондорунун туздун аниондору менен байланышынан, ал эми кошулган гидроксил иондору кислотанын молекулаларын нейтралдаштыруунун негизинде жоюлушунан көз каранды болот. Натыйжада, туз менен кислотанын концентрацияларынын кандайдыр бир катышында, системанын рН, кислотаны же щелочту, белгилүү чекке чейин, кошкондо, анчалык деле өзгөрбөйт.

#### **14.4. Электролиттердин эритмелеринин пайда болуу механизми**

Эригенге чейин электролиттер иондордон же нейтралдуу молекулалардан түзүлүшү мүмкүн. Эгерде зат эриткичте эригенге чейин иондордон турса, анда эрүү процесси учурунда ал заттын кристаллдык торчосу бузулат. Мисалы,  $\text{NaCl}$   $\text{Na}^+$  жана  $\text{Cl}^-$  иондорунан түзүлгөн кристалл, ошондуктан  $\text{NaCl}$  сууда эригенде, иондордун эриткичтин диполдору менен аракеттенишүүсүнүн негизинде, кристалл бузулат. Бул кубулушту далилдөө үчүн кристаллдык торчону бузуу үчүн жумшалган энергияны эсептеп, аны сольватташтыруу энергиясы менен салыштыруу керек. Эгерде ал энергиялар

бири-бирине жакын болсо, анда туздун кристаллдык торчосунун ион-диполдук аракеттенишүүсүнүн негизинде бузулушу жөнүндөгү тыянак туура деп эсептелинет.

Кээ бир учурларда электролиттин эритмеси нейтралду молекулалардан турган заттарды ( $\text{HCl}_{\text{газ}}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{суюк}}$ ) эриткенде пайда болот. Мисалы, газ абалындагы  $\text{HCl}$  эриткенде күчтүү электролит - туз кислотасы пайда болот. Бул учурда  $\text{HCl}$  суунун молекуласы менен химиялык аракеттенишет жана протон  $\text{HCl}$  молекуласынан суунун молекуласына өтүп гидроксоний ионун пайда кылат:



Андан сырткары, пайда болгон иондор  $\text{H}_3\text{O}^+$  жана  $\text{Cl}^-$  суунун ашыкча молекулалары менен ион-диполдук аракеттенишүүгө катышат. Ошентип, туз кислотасынын эритмеси пайда болгондо,  $\text{H-Cl}$  химиялык байланышын үзүү үчүн жумшалган энергияны (432 кДж/моль) протон менен суунун молекуласы байланышканда бөлүнгөн энергия жана  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  иондорунун гидратация энергиялары компенсациялайт.

#### **14.5. Кристаллдык торчонун энергиясы**

Кристаллдык торчонун энергиясы торчону бузууга жумшалган жумушту көрсөтөт. Кристаллдык

торчонун энергиясы изилденип жаткан заттын молуна эсептелинет.

Кристаллдык торчонун энергиясын эсептөө үчүн М.Борн сунуш кылган моделдик ыкманы колдонобуз.

Кристалл валенттүүлүктөрү  $Z_k$  жана  $Z_a$ , заряддары  $Z_k \cdot e$  жана  $Z_a \cdot e$  ( $e$ -электрондун заряды) болгон катиондор менен аниондордон пайда болсун. Эгерде мындай эки заряд бири-биринен  $r$  аралыкта болсо, анда заряддардын өз ара тартылуу күчү Кулондун закону боюнча аныкталат

$$F_{\text{тар}} = - \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (14.19)$$

$\epsilon_0$  - вакуумдун диэлектрикалык өткөрүмдүүлүгү.

Иондордун ортосунда, тартылуу күчтөрүнөн башка, иондордун электрондук катмарларынын өтө жакындашына тоскоолдук кылган, түртүлүү күчтөрү таасир этет. Түртүлүү күчтөрү аралыктын өсүшү менен, тартылуу күчтөрүнө караганда, тезирээк азаят

$$F_{\text{тыр}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad (14.20)$$

$B$  жана  $n$  - константалар, ал эми  $8 \leq n \leq 12$

Иондордун суммардык аракеттенишүү күчү  $F$  төмөнкүдөй туюнтулат

$$F = F_{\text{тар}} + F_{\text{тыр}} = -\frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (14.21)$$

Белгилүү болгондой

$$F = -\frac{dU}{dr} \quad (14.22)$$

U - системанын потенциалдык энергиясы.

Эки иону чексиз чоң аралыкка алыстаган системанын потенциалдык энергиясынын өзгөрүшүнүн ( $\Delta U$ ) чондугун, кристаллдык торчодогу иондордун ортосундагы тең салмактуу аралыктан  $r_0$  дөн  $r = \infty$  чейинки интервалда, интегралдоонун негизинде аныктоого болот:

$$\begin{aligned} \Delta U &= - \int_{r_0}^{\infty} F dr = - \int_{r_0}^{\infty} \left( \frac{-Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \\ &= \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n} \end{aligned} \quad (14.23)$$

(14.21) теңдеме боюнча B константасын эсептоого болот, анткени тең салмактуулук абалда,  $r = r_0$  болгондо,  $F=0$ .

Ошондуктан

$$\begin{aligned} \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} + \frac{B}{r_0^{n+1}} &= 0 \\ B &= \frac{Z_k Z_a e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0} \end{aligned} \quad (14.24)$$

(14.24) теңдеменин негизинде (14.23) теңдемени төмөнкүдөй жазып алууга болот

$$\Delta U = \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{Z_k Z_a e^2}{n 4\pi\epsilon_0 r_0} = \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (14.25)$$

(14.25) теңдеме иондордун бир жубу үчүн алынган. Заттын молуна эсептелген кристаллдык торчонун энергиясына өтүү үчүн  $\Delta U$  Авагадронун санына  $N_A$  көбөйтүлөт жана бардык иондордун ортосундагы, торчонун көлөмүндө алардын өз ара орун алышы менен аныкталган, аракеттенишүү эске алынат. Бул аракеттенишүүнү эске алуу үчүн, катарлардын суммасы катарында эсептелген жана кристаллдык торчонун түрүнө көз каранды болгон, Маделунгдун константасы (A) (14.25) теңдемеге киргизилет

$$\Delta G = N_A \cdot A \cdot \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (14.26)$$

Грандык борборлошкон кубдук торчого ээ болгон NaCl үчүн  $A = 1,7476$ .

A жана  $r_0$  маанилерин рентгеноструктуралык анализдин негизинде аныктоого болот, ал эми  $n$  кристаллдардын кысылышынын негизинде төмөнкү формула боюнча эсептелет

$$n = 1 + \frac{18 r_0^4}{\beta A e^2}, \quad (14.27)$$

$\beta$  - кысылуунун коэффициенти.

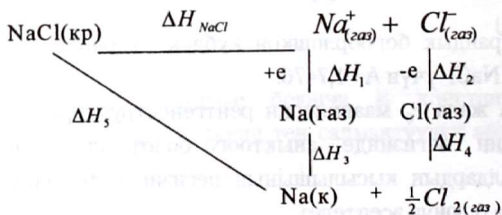
NaCl үчүн  $n=7,5$ , башка туздар үчүн  $n$  мааниси 5 тен 12 чейин болот.

Эгерде кристаллдык торчонун энергиясын эсептөө үчүн А.Ф.Капустинский сунуш кылган формула колдонулса, анда Маделунгдун коэффициентин аныктоонун кереги жок болот:

$$\Delta G = 287,2 \frac{Z_k Z_a}{r_0} v \left( 1 - \frac{0,345}{r_0} \right), \quad (14.28)$$

$v$ -туздун "химиялык молекуласынын" составына кирген катиондордун жана аниондордун суммасы (NaCl үчүн  $v = 2$ ).

Кристаллдык торчонун энергиясын термодинамикалык маалыматтардын негизинде аныктоо үчүн төмөнкү термодинамикалык циклди карап көрөбүз:



Каралган циклдин ар бир стадиясынын энергиясы төмөнкүдөй аныкталат.  $\Delta H_1$ , жакындатылган түрдө, терс белгиси менен алынган натрийдин



иондошуу потенциалына барабар деп алынат.  $\Delta H_2$  дагы жакындатылган түрдө хлордун атомунун электронго ынактыгы менен аныкталат.  $\Delta H_3$  газ абалындагы натрийдин конденсациясынын жылуулук эффектисине туура келет, ал эми  $\Delta H_4$  хлордун атомдорунун рекомбинацияланышынын жылуулук эффектиси.  $\Delta H_5$  - металлдык натрийдин газ абалындагы хлордо күйүшүнүн жылуулук эффектисине барабар. Анда натрийдин хлоридинин кристаллдык торчосунун энергиясы ( $\Delta H_{NaCl}$ ) төмөнкү формула менен туюнтулат:

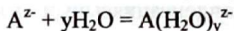
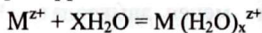
$$\Delta H_{NaCl} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) \quad (14.29)$$

Кристаллдык торчо бузулганда чоң энергия сарп болорун эксперименталдык маалыматтар көрсөтөт. Эгерде бул энергия сольватташуу энергиясы менен компенсацияланбаганда, анда диссоциация даражасы практика жүзүндө нөлгө барабар болмок.

#### **14.6. Сольватташуу энергиясы**

Электролиттин молекуласындагы байланыштарды үзүүгө жумшалган энергия ошол электролиттин составындагы иондор, гидратташкан иондорду пайда кылуу менен, эриткичтин молекулалары менен аракеттенишкенде бөлүнөт. Эгерде электролит  $M^{z+}$  катиондон жана  $A^{z-}$  аниондон турса (MA), анда иондор менен суунун молеку-

лаларынын ортосундагы аракеттенишүүнү төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот



Бул реакциялардын энергетикалык эффектилери гидратташуу же сольватташуу энергиясы деп аталат.

Сольватташуу энергиясын төмөнкү теңдеменин негизинде эсептөөгө болот

$$-\Delta G_s = N_A \frac{Z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (14.30)$$

$\Delta G_s$  - катиондун же аниондун сольватташуу энергиясы;  $Z_i$ ,  $r_i$  - иондун валенттүүлүгү жана радиусу;  $\epsilon$  - чөйрөнүн диэлектрикалык өткөрүмдүүлүгү.

Жалгыз иондун гидратташуу энергиясын биринчи жолу Борн теориялык жол менен эсептеген. Борндун теориясы боюнча иондун сольватташуу энергиясы анын заряды жана өлчөмү, ошондой эле эриткичтин диэлектрикалык турактуулугу менен аныкталат.

Борндун теңдемеси боюнча эсептелген гидратташуу энергиясы чоң мааниге ээ, анткени ал, электролиттердин эритмеси пайда болгондо, кристаллдык торчонун бузулушун камсыз кылат.

Эгерде (14.26) жана (14.30) теңдемелердеги  $\frac{1}{n}$  жана  $\frac{1}{\varepsilon}$  бирге салыштырмалуу эске алынбаса,  $z_k = z_a (z_1 = z_2)$ ,  $A \approx 2$  жана  $r_0 \approx \frac{r_1}{2}$  деп алынса, анда жалгыз иондун сольватташуу энергиясы кристаллдык торчонун энергиясынын жарымына барабар болот. Ошентип эки иондун - катиондун жана аниондун сольватташуу энергиясынын суммасы кристаллдык торчону бузууга кеткен энергияны компенсациялайт. Бир ион менен бекем байланышкан эриткичтин молекулаларынын орточо саны сольватташуу саны  $h_s$  (суу эритмелеринде - гидратташуу саны  $h_h$ ) деп аталат.

#### **14.7. Электродиттердин эритмелериндеги тең салмактуулукту термодинамикалык мүнөздөө**

Гидратация (сольватация), м.а. ион - диполдук аракеттенишүү электродиттердин эритмелеринин пайда болушун жана туруктуулугун физикалык жактан түшүндүрөт. Бирок, эритмелердин бул касиеттерин сандык мүнөздөө үчүн ион-иондук аракеттенишүүнү да эсепке алуу зарыл.

Иондору бири-биринен алыс аралыкта болгон суюлтулган эритмелерде иондордун аракеттенишүүсү негизинен электростатикалык болот. Эритменин концентрациясынын жогорулашы менен, иондордун

жакындашынын негизинде, иондордун сольваттык катмарларынын бири-бирин жабышы башталат жана иондордун электростатикалык аракеттенишүүсү ион-диполдук аракеттенишүү менен татаалданат. Кээ бир учурда, катиондор жана аниондор жакындашканда алардын ассоциациялары пайда болот жана иондордун ортосундагы аракеттенишүү күчүн жалгыз эле электр-статикалык деп эсептөөгө болбойт. Мындан да күчтүү электр-статикалык эмес аракеттенишүүлөр, электролиттин эритмесинде, комплекстик иондор жана диссоциацияланбаган молекулалар пайда болгондо келип чыгат.

Электролиттердин эритмелериндеги бардык аракеттенишүүлөрдү концентрациянын ордуна иондордун активдүүлүгүн колдонуу менен формалдуу түрдө мүнөздөөгө болот.

$i$  бөлүкчөсү үчүн химиялык потенциалдын жалпы туюнтулушун төмөнкүдөй жазып алабыз

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j}, \quad (14.31)$$

$G$  - Гиббстин эркин энергиясы;  $N_i$  -  $i$  бөлүкчөсүнүн молдук үлүшү;  $N_j$  - башка бөлүкчөлөрдүн молдук үлүшү;  $T$  - температура;  $P$  - басым.

Катиондордун жана аниондордун химиялык потенциалы төмөнкү теңдеме менен аныкталат

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i, \quad (14.32)$$

$\mu_i^0$  катиондун же аниондун стандарттык химиялык потенциалы;  $\alpha_i$  - катиондун же аниондун активдүүлүгү.

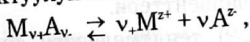
Жалгыз иондун (катиондун же аниондун) активдүүлүгүн эксперименталдык жол менен аныктоого мүмкүн эмес.

Катиондор менен аниондордун химиялык потенциалдарынан туздун химиялык потенциалы  $\mu_s$  аддитивдүү аныкталат

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \alpha_s, \quad (14.33)$$

$\mu_s^0$  - туздун стандарттык химиялык потенциалы ( $\alpha_s = 1$ );  $\alpha_s$  - туздун активдүүлүгү.

Эгерде эритмеде төмөнкүдөй тең салмактуулук болсо



анда туздун химиялык потенциалы төмөнкүгө барабар болот

$$\mu_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-, \quad (14.34)$$

$$\mu_s^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0, \quad (14.35)$$

$v_+$ ,  $v_-$  - катиондордун жана аниондордун саны;  $z_+$ ,  $z_-$  - катиондордун жана аниондордун заряды.

(14.31), (14.32), (14.34) жана (14.35) теңдемелерден төмөнкүнү алабыз

$$RT \ln \alpha_s = v_+ RT \ln \alpha_+ + v_- RT \ln \alpha_- \quad (14.36)$$

же

$$\alpha_s = \alpha_+^{v_+} \cdot \alpha_-^{v_-} \quad (14.37)$$

Электролиттердин эритмелеринин касиеттерин мүнөздөө үчүн орточо активдүүлүк -  $\alpha_{\pm}$  түшүнүгү киргизилген

$$\alpha_{\pm} = \sqrt{a_{\pm}} = \sqrt{a_{+}^{v_{+}} a_{-}^{v_{-}}}, \quad (14.38)$$

$$v = v_{+} + v_{-}$$

Жалгыз иондун активдүүлүгү иондун концентрациясынын активдүүлүк коэффициентине болгон көбөйтүндүсү катарында туюнтулат. Концентрация молялдуулук ( $m$ ), молярдуулук ( $c$ ) жана молдук үлүш ( $N$ ) менен туюнтулгандыктан, активдүүлүктү төмөнкүдөй туюнтууга болот:

$$\alpha_{\pm}(m) = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}, \quad \alpha_{\pm}(c) = f_{\pm} \cdot c_{\pm} \quad \text{жана} \quad \alpha_{\pm}(N) = f_{\pm} N_{\pm}, \quad (14.39)$$

$\gamma_{\pm}$ ,  $f_{\pm}$  - активдуулук коэффициенттери.

(14.32) жана (14.39) теңдемелерден төмөнкү алынат

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln m_{\pm} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (14.40)$$

Акыркы теңдеме боюнча активдүүлүк коэффициенти иондун идеалдык эритмеден реалдык эритмеге которуу жумушун мүнөздөйт.

Электролиттердин эритмелеринин концентрациясы көпчүлүк учурда молялдуулук менен туюнтулат, ошондуктан иондордун активдүүлүгү төмөнкүдөй жазылат

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{+} &= \gamma_{+} m_{+} = \gamma_{+} v_{+} m \\ \alpha_{-} &= \gamma_{-} m_{-} = \gamma_{-} v_{-} m \end{aligned} \right\} \quad (14.41)$$

(14.38), (14.41) катыштардан туздун активдүүлүгү  $\alpha_s$  жана орточо активдүүлүк  $\alpha_{\pm}$  үчүн төмөнкү формулаларды алабыз

$$\alpha_s = L^v \gamma_{\pm}^v \cdot m^v, \quad (14.42)$$

$$\alpha_{\pm} = L \gamma_{\pm} m, \quad (14.43)$$

$\gamma_{\pm}$  - орточо активдүүлүктүн коэффициенти;  $L$  - электролиттин валенттик тибинен көз каранды болгон коэффициент.

Орточо активдүүлүктүн коэффициенти төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}} \quad (14.44)$$

$L$  - коэффициенти төмөнкү формула менен туюнтулат

$$L = \sqrt{Z_+^{v_+} Z_-^{v_-}} \quad (14.45)$$

Эритме чексиз суюлтулганда орточо активдүүлүктүн коэффициенти бирге умтулат, анткени бул учурда ион-иондук аракеттенишүү жокко эсе болуп калат жана эритме идеалдык касиетке ээ болот.

Электролиттердин активдүүлүгүн жана активдүүлүк коэффициенттерин аныктоонун бир нече ыкмалары бар (эритменин бетиндеги эриткичтин буусунун басымы боюнча, криоскопиялык жана эбулиоскопиялык ыкмалар менен, осмостук басым боюнча, электр-химиялык чынжырдын ЭКК өлчөө боюнча). Ар түрдүү ыкмалар менен алынган активдүүлүктөр жана активдүүлүктүн коэффициенттери

эксперименттин тактык чегинде дал келишет. Бул электролиттердин эритмелериндеги аракеттенишүүнү мүнөздөгөн термодинамикалык ыкманын тууралыгын көрсөтөт. Бирок, термодинамикалык ыкма иондордун аракеттенишүүсүнүн механизмин ачпайт. Ошондуктан ион-иондук аракеттенишүүнү моделдик кароо керектиги пайда болот.

#### *14.8. Дебай жана Хюккелдин теориясы*

Ион-иондук аракеттенишүүнү сүрөттөө үчүн эритмедеги иондордун бөлүнүшүн (таралышын) жана иондордун ортосунда таасир эткен күчтөрдүн жаратылышын билүү зарыл. Эритмедеги иондор ассоциаттарды, комплекстерди жана диссоциацияланбаган молекулаларды пайда кылышы мүмкүн, ошондуктан иондордун бөлүнүшү (таралышы) татаал болот.

Электролиттердин эритмелеринде иондордун өз ара аракеттенишүү маселесин П.Дебай менен Э.Хюккель (1923 ж.) алардын аты менен аталган теориянын негизинде чечкен.

Дебай менен Хюккель теориясын иштеп чыгууда төмөнкүлөргө жол койгон:

1. Электролит толугу менен диссоциацияланган,  $m \cdot a \cdot \alpha = 1$ .



2.Эриткич диэлектрикалык туруктуулугу  $\epsilon$  болгон үзгүлтүксүз чөйрө болот, ал эми андагы иондор Кулондун закону боюнча аракеттенишет.

3.Эритмедеги иондордун ичинен бир, борбордук ион деп аталган, ион тандалып алынат, ал ион кыймылсыз деп каралат.

4.Борбордук ион иондук атмосфера менен курчалгансып турат.

Борбордук ион шарттуу тандалат, м.а. ар бир ионду борбордук ион катарында кароого болот жана ошол эле учурда ал ион башка иондун иондук атмосферасынын составына кирет. Иондук атмосферанын жалпы зарядынын абсолюттук чоңдугу, электронейтралдуулуктун негизинде, борбордук иондун зарядына барабар, ал эми белгиси боюнча ага карамакаршы болот (14.2-сүрөт).

Дебай жана Хюккелдин теориясында реалдык эритменин идеалдык эритмеден четтеши иондор менен иондук атмосферанын аракеттенишүү энергиясы менен шартталат деп божомолдолгон.

Борбордук иондун иондук атмосфера менен аракеттенишүүсүнүн негизинде анын энергиясынын өзгөрүшү төмөнкү формула менен туюнтулат

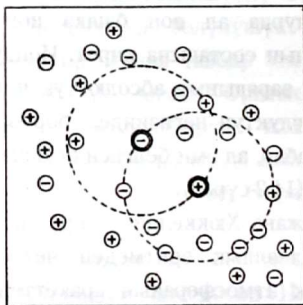
$$\Delta U = - \frac{Z_1^2 e^2 x}{8\pi\epsilon\epsilon_0}, \quad (14.46)$$

$\frac{1}{\chi}$  - иондук атмосферанын радиусу.

$\chi$  төмөнкү теңдеме менен туюнтулат

$$\chi = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum n_{i0} Z_i^2}, \quad (14.47)$$

$Z_i$  -  $i$  ионунун заряды;  $e$  - электрондун заряды;  $\epsilon$  - эриткичтин диэлектрикалык өткөрүмдүүлүгү;  $n_{i0}$  -  $i$  ионунун көлөм бирдигиндеги концентрациясы;  $k$  - Больцмандын туруктуулугу;  $T$  - абсолюттук температура.



14.2-сүрөт. Дебай жана Хюккелдин теориясы боюнча иондук атмосферанын модели

$i$  ионунун химиялык потенциалынын теңдемесин төмөнкүдөй туюнтууга болот

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln f_i \quad (14.48)$$

Анда

(14.49) теңдемеден, (14.47) формуланы жана  $k = \frac{R}{N_A}$  катышын эске алып, бир иондун активдүүлүк коэффициенти үчүн Дебай-Хюккелдин теориясынын биринчи жакындатылышынын негизги теңдемесин алабыз

$$\begin{aligned} \lg f_i &= - \frac{Z_i^2 e^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum n_{i0} Z_i^2} = \\ &= - \frac{Z_i^2 e^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A \cdot I} \end{aligned} \quad (14.50)$$

$I$  - эритменин иондук күчү, ал төмөнкү формула менен аныкталат

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (14.51)$$

Иондордун саны  $n$  төмөнкүдөй туюнтулат

$$n_{i0} = \frac{C \cdot N_A}{1000} \quad (14.52)$$

1-1 валенттүү электролиттер үчүн алардын иондук күчү концентрацияга барабар

$$I = \frac{1}{2} (C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C$$

Константаларды бириктирип жана ондук логарифмага өтүүнүн негизинде (14.50) теңдеме жөнөкөйлөтүлгөн түрдө төмөнкүдөй көрсөтүлөт

$$\lg f_i = - z_i^2 h \sqrt{I}, \quad (14.53)$$

$$h = \frac{e^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A}$$

(14.50) жана (14.53) теңдемелер, эксперимент жолу менен аныктоого мүмкүн болбогон, бир иондун активдүүлүк коэффициентин эсептөөгө мүмкүндүк берет. Ал эми орточо активдүүлүктүн коэффициенти төмөнкү формула менен туюнтулат

$$\lg f_{\pm} = -|Z_+ \cdot Z_-| \cdot h \sqrt{I} \quad (14.54)$$

1 - 1 валенттүү электролит үчүн 20°C орточо активдүүлүктүн коэффициентинин төмөнкүдөй теңдемесин алабыз

$$\lg f_{\pm} = -0,507 \sqrt{C} \quad (14.55)$$

(14.54) теңдеме боюнча иондук күчтөрү бирдей болгон эритмелер үчүн активдүүлүк коэффициенти бирдей болот.

Дебай-Хюккелдин теориясы суюлтулган эритмелердеги активдүүлүктүн коэффициентинин электролиттин валенттик тибинен жана температурадан болгон көз карандылыгын туура көрсөтөт.

Дебай-Хюккелдин теориясы суюлтулган электролиттер үчүн колдонулат, анткени төмөнкүлөргө жол коюлган:

$1.\alpha = 1$  жана иондор материалдык чекит катарында каралат, м.а. иондордун өздүк өлчөмдөрү эске алынбайт.

2. Иондордун борбордук иондун айланасында таралышы Больцмандын таралуу законуна баш ийет.

3. Эриткичтин диэлектрикалык өткөрүмдүүлүгүнө салыштырмалуу эритменин диэлектрикалык өткөрүмдүүлүгүнүн өзгөрүшү эске алынбайт.

4. Кулондук ион-иондук аракеттенишүү гана эске алынат.

Төмөндө  $NaCl$  дун суудагы эритмеси үчүн орточо активдүүлүктүн коэффициентинин маанилери  $25^{\circ}C$  келтирилген.

$m$	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$-\lg f_{\pm(\text{экспер.})}$	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
$-\lg f_{\pm(\text{эсептөө})}$	0,0162	0,0362	0,0511	0,1162	0,1614

Жогоруда келтирилген маалыматтар көрсөткөндөй, Дебай-Хюккелдин теориясы боюнча эсептелген орточо активдүүлүктүн коэффициентинин мааниси эксперименталдык жол менен аныкталганга суюлтулган эритмелерде дал келет, ал эми электролиттин концентрациясы жогорулаган сайын алардын ортосундагы айырмачылык күчөйт. Ошондуктан, теориянын колдонуу чегин көбөйтүү үчүн, иондордун өлчөмдөрү эске алынган. Бул учурда орточо активдүүлүктүн коэффициентинин теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат

$$\lg f_{\pm} = \frac{|Z_+ Z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad (14.56)$$

$\alpha, B$  - параметрлер

$\alpha$  чоңдугу, физикалык мааниси боюнча, эки иондун электрдик борборлору жакындоого мүмкүн болгон аралыкка туура келет, бирок иондордун сольватациясы бул чоңдукту анык кылбайт. Ошондуктан  $\alpha$  нын мааниси, (14.56) теңдеме боюнча аныкталган  $f_{\pm}$  мааниси эксперименталдык маалыматтарга мүмкүн болушунча тагыраак дал келиши боюнча, тандалып алынат. Ошентип (14.56) теңдеме жарым эмпирикалык болот.

#### ***14.9. Электроддун эритмелеринин электр өткөрүмдүүлүгү***

Электроддун эритмесиндеги электр өткөрүмдүүлүк эритмедеги иондордун агымынын миграциясынын, м.а. иондордун багытталган кыймылдарынын эсебинен ишке ашат.

Кадимки металлдык өткөрүмдүүлүктөрдөй эле, эритмелердин каршылыгы  $R$  төмөнкү формула менен аныкталат

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (14.57)$$

$\rho$  - салыштырмалуу каршылык;  $l$  - өткөргүчтүн узундугу (электроддордун ортосундагы аралык);  $S$  - өткөргүчтүн туурасынан кесилишинин аянты (эритмелер үчүн - электроддордун аянты).

Салыштырмалуу каршылыкка тескери болгон чондук  $\chi = \frac{1}{\rho}$  салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүк деп аталат.

$$\chi = \frac{l}{S \cdot R} \quad (14.58)$$

(14.58) теңдеме боюнча салыштырма электр өткөрүмдүүлүктүн СИ системасындагы бирдиги  $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{cm/m}$ .

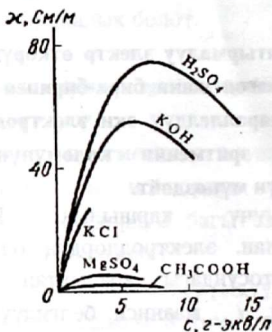
Салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүк, аянттары  $1 \text{ m}^2$  болгон жана бири-биринен  $1 \text{ m}$  аралыкта орун алган параллелдүү эки электроддун ортосунан орун алган эритменин көлөмүнүн электр өткөрүмдүүлүгүн мүнөздөйт.

Өлчөнүүчү каршылык  $R_x$  уячанын геометриясынан, электроддордун өлчөмүнөн жана алардын ортосундагы аралыктан көз каранды болгондуктан,  $\chi$  мааниси белгилүү болгон стандарттык эритмелерди колдонуу менен уячанын константасын  $\frac{l}{S}$  аныктайт.

Эритмелерде электр тогун иондор алып өтөт. Ошондуктан эритменин салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгү анын концентрациясынан көз каранды. Электролиттин концентрациясынын өсүшү менен  $\chi$  башында жогорулайт, анткени эритмедеги иондордун саны көбөйөт. Бирок эритмедеги иондордун саны

канчалык көп болсо, ошончолук иондордун кыймылын басаңдаткан жана алардын ассоциацияланышына алып келген, ион-иондук аракет-тенишүү күчөйт.

Ошондуктан салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгүнүн электролиттин концентрациясынан болгон көз карандылыгы максимум аркылуу өтөт (14.3-сүрөт).



14.3-сүрөт. Салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгүнүн электролиттин концентрациясынан көз карандылыгы

Эритменин электр өткөрүмдүүлүгү электр-химиялык уячанын каршылыгын  $R_x$  магазиндин каршылыгына  $R_m$  салыштыруунун негизинде өзгөрүлмө токту көпүрөчөсүнүн жардамы менен аныкталат (14.4-сүрөт).



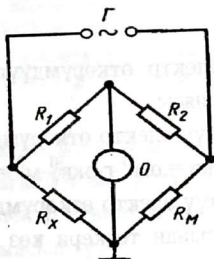
Эгерде көпүрөчө баланстык абалда болсо, м.а. осциллограф аркылуу ток өтпөсө, анда төмөнкү катыштар аткарылат:

$$\frac{R_x}{R_m} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (14.59)$$

$R_1, R_2$  - реостаттардын каршылыктары, ом.

Мындан

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_m \quad (14.60)$$



14.4-сүрөт. Электр өткөрүмдүүлүктү өлчөөчү өзгөрүлмө токтун көпүрөчөсү.  $R_1, R_2, R_x, R_m$  - каршылыктар;  $\Gamma$  - өзгөрүлмө токтун генератору; O - осциллограф

Электродиттердин касиеттерин түшүнүү үчүн салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүк ыңгайсыз чоңдук болот. Бирок бул чоңдук түздөн түз өлчөөнүн негизинде алынат. Мындан, ой жүгүртүүгө ыңгайлуу

болгон чоңдукту, эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүктү аныктоого болот.

Эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүк 1 г-экв эритилген заты бар, бири-биринен 1 м аралыкта жайгашкан, эки параллелдүү электроддордун ортосунан орун алган электролиттин көлөмүнүн электр өткөрүмдүүлүгү болот.

Эквиваленттүү жана салыштырма электр өткөрүмдүүлүктөрдүн ортосунда төмөнкүдөй катыш болот

$$\lambda = \frac{\chi}{C}, \quad (14.61)$$

$\lambda$ -эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүк;  $C$ -электролиттин концентрациясы.

Эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүктүн бирдиктери  $\text{м}^2 / \text{ом} \cdot \text{г-экв} = \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{м}^2 = \text{м}^2 \cdot \text{см} / \text{г-экв}$ .

Эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүк эритменин концентрациясынан тескери көз каранды. Концентрациянын төмөндөшү менен  $\lambda$  жогорулап кандайдыр бир чектүү мааниге жетет (14.5-сүрөт).

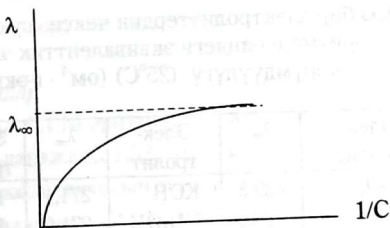
Эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүктүн акыркы мааниси чексиз суюлтулган электр өткөрүмдүүлүк деп аталат жана  $\lambda_{\infty}$  же  $\lambda_0$  менен белгиленет.

Начар электролиттер үчүн эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүктүн эритменин концентрациясынан болгон көз карандылыгы диссоциация даражасынын өзгөрүшү менен аныкталат

$$\lambda = \alpha \lambda_{\infty} \quad (14.62)$$

Мындан

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (14.63)$$



14.5-сүрөт. Эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүктүн эритмени суюлтуудан болгон көз карандылыгы

Диссоциация даражасы бирге барабар болгон, чексиз суюлтулган 1-1 валенттүү электролит үчүн эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүк иондук кыймылдуулуктун суммасын түзөт:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}, \quad (14.64)$$

$\lambda_{\infty}^{+}$ ,  $\lambda_{\infty}^{-}$  - чексиз суюлтулган эритмедеги катиондун жана аниондун эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүгү же кыймылдуулугу.

(14.64) тендеме Кольрауштун законун туюнтат. Кольрауштун закону боюнча электролиттин эритмесинде катиондор жана аниондор электр тогун бири-биринен көз карандысыз алып өтөт.

Электролиттердин эритмелеринин электр өткөрүмдүүлүгү электролиттин жаратылышынан көз каранды (14.1-таблица).

14.1-таблица

Кээ бир электролиттердин чексиз суюлтулган суу эритмелериндеги эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгү (25<sup>0</sup>С) ( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{м}^2$ )

Элек- тролит	$\lambda_{\infty}$	Элек- тролит	$\lambda_{\infty}$	Элек- тролит	$\lambda_{\infty}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	429,8	KOH	271,1	KCl	149,9
HCl	426,2	NH <sub>4</sub> OH	271,0	KNO <sub>3</sub>	145,0
HNO <sub>3</sub>	421,2	NaOH	247,8	NaCl	126,4
CH <sub>3</sub> COOH	391,6				

Чексиз суюлтулган эритмелердеги кээ бир иондордун эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүктөрү 14.2-таблицада келтирилген.

14.2-таблица

Чексиз суюлтулган эритмелердеги кээ бир иондордун кыймылдуулугу (25<sup>0</sup>С) ( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{м}^2$ )

Катион	$\lambda_{\infty}$	Анион	$\lambda_{\infty}$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	197,6
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,3
K <sup>+</sup>	73,5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,7	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80,0
		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41,8

Суутек жана гидроксил иондорунун кыймылдуулугу аномалдуу жогорку мааниге ээ. Алардын чексиз суюлтулган эритмелердеги эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүктөрү башка иондордун кыймылдуулугунан 3-8 эсе жогору.

### **Мисалдар**

**1-мисал.** 0,1 М эритмедеги уксус кислотасынын диссоциация даражасы  $1,32 \cdot 10^{-2}$  барабар. Кислотанын диссоциация константасын тапкыла.

**Чыгарылышы.** Оствальддын теңдемесин колдонобуз:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

$K_d$  - электролиттин диссоциация константасы;  $\alpha$  - электролиттин диссоциация даражасы;  $C$  - электролиттин эритмесинин концентрациясы.

Маселеде берилген чоңдуктардын маанисин теңдемеге коюп төмөнкүнү алабыз:

$$K_d = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0132} = \frac{1,74 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,9868} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

**2-мисал.** Дебай-Хюккелдин теориясынын биринчи жакындатылышынын теңдемеси боюнча  $25^{\circ}\text{C}$  0,005 моль/л эритмедеги KCl орточо активдүүлүк коэффициентин эсептегиле.

**Чыгарылышы.**  $25^{\circ}\text{C}$  1-1 валенттүү күчтүү электролиттин орточо активдүүлүк коэффициентин эсеп-

төө үчүн Дебай-Хюккелдин теориясынын биринчи жакындатылышын төмөнкүдөй теңдемесин жазып алабыз

$$\lg f_{\pm} = 0,507 \sqrt{C},$$

$f_{\pm}$  - электролиттин орточо активдүүлүк коэффициенти;  $C$  - электролиттин концентрациясы.

$$\lg f_{\pm} = -0,507 \sqrt{0,005} = -0,507 \cdot 0,071 = -0,036$$

$$\text{анда } f_{\pm} = 0,920$$

**3-мисал.** Натрийдин хлориди үчүн Борндун модели боюнча анын кристаллдык торчосунун энергиясын эсептегиле. Маделунгдун константасы  $A = 1,748$ .  $n$  константасын  $7,50$ , ал эми иондордун радиустарын Полинг боюнча  $r_{Na^+} = 0,950 \cdot 10^8$  жана  $r_{Cl^-} = 1,810 \cdot 10^8$  см ге барабар деп алгыла.

**Чыгарылышы.** Кристаллдык торчонун энергиясынын теңдемеси Борндун модели боюнча төмөнкүдөй жазылат

$$\Delta G = N_A \cdot A \frac{Z_k Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

$\Delta G$  - кристаллдык торчонун энергиясы;  $N_A$  - Авогадро саны;  $A$  - Маделунгдун константасы;  $Z_k, Z_a$  - катиондордун жана аниондордун валенттүүлүктөрү;  $e$  - абсолюттук электрдик заряд;  $\epsilon_0$  - вакуумдун диэлектрик өткөрүмдүүлүгү;  $n$  - константа;  $r_0$  - иондордун тең салмактуулук аралыгы,  $r_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-}$

$$\Delta G = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,478 \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-14} (0,950 + 1,810) \cdot 10^{-8}} \left(1 \frac{1}{7,5}\right) =$$

$$= 10,523 \cdot 10^{23} \frac{2,566 \cdot 10^{-38}}{306,93 \cdot 10^{-22}} \cdot 0,867 = \frac{23,41 \cdot 10^7}{306,93} =$$

$$= 0,0762 \cdot 10^7 = 762 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 762 \text{ кДж/моль}$$

**4-мисал.** рН ы 4,60 болгон эритмедеги суутектин иондорунун концентрациясын аныктагыла.

**Чыгарылышы.** Суутектик көрсөткүчтүн төмөнкү теңдемесин колдонобуз

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

$[\text{H}^+]$  - суутек иондорунун концентрациясы.

Жогорку теңдемеден төмөнкүнү алабыз.

$$\text{pH} = 4,60$$

$$\text{же } \lg[\text{H}^+] = -4,60$$

Логарифмалардын таблицасынан суутек иондорунун концентрациясын аныктайбыз

$$[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

**5-мисал.** 18°C 0,0109 Н  $\text{NH}_4\text{OH}$  эритмесинин салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгү  $1,02 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  ге, ал эми 0,0219 Н эритменики  $1,5 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  ге

барабар. Эгерде  $\lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+} - 63,6 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ;  $\lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} - 174 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  болсо, анда жогоруда көрсөтүлгөн

эритмелер үчүн  $\text{NH}_4\text{OH}$  диссоциация даражасын жана гидроксил иондорунун концентрациясын эсептегиле.

**Чыгарылышы.** Эритменин эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгүн чыгаруу үчүн төмөнкү теңдемени колдонобуз

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C},$$

$\chi$  - эритменин салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгү;  $C$  - эритменин концентрациясы

$$\lambda_1 = \frac{\chi_1 \cdot 1000}{C_1} = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{1,09 \cdot 10^{-2}} = 9,38 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \frac{\chi_2 \cdot 1000}{C_2} = \frac{1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0219} = \frac{1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{2,19 \cdot 10^{-2}} = 6,85 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$$

Кольрауштун закону боюнча

$$\lambda_{\infty}^{\text{NH}_4\text{OH}} = \lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} = 63,6 + 174 = 237,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Диссоциация даражасынын маанисин төмөнкү формула менен аныктайбыз

$$\alpha = \frac{\lambda_C}{\lambda_{\infty}},$$

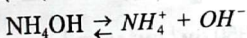


$\lambda_c$  - берилген концентрациядагы электролиттин эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгү;  $\lambda_\infty$  - чексиз эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүк.

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_{c1}}{\lambda_\infty} = \frac{9,38}{237,6} = 0,039$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_{c2}}{\lambda_\infty} = \frac{6,85}{237,6} = 0,029$$

$\text{NH}_4\text{OH}$  тын молекуласы төмөнкүдөй диссоциацияланат



Диссоциациянын негизинде бир катион жана бир анион пайда болот, ошондуктан гидроксиль иондорунун концентрациясы, жогоруда каралган эритмелер үчүн, төмөнкүгө барабар болот

$$C_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] = C \cdot \alpha$$

Мындан төмөнкүнү алабыз

$$C_{\text{OH}^-,1} = C \cdot \alpha_1 = 0,0109 \cdot 0,039 = 0,0004251 =$$

$$= 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$$

$$C_{\text{OH}^-,2} = C \cdot \alpha_2 = 0,0219 \cdot 0,029 = 0,0006351 =$$

$$= 6,35 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$$

**6-мисал.** Эгерде  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$  жана  $\text{CH}_3\text{COOK}$  үчүн  $\lambda_\infty$  төмөнкүлөргө 380, 130 жана  $100 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  барабар болсо, анда уксус кислотасы үчүн  $\lambda_\infty$  ди эсептегиле.

**Чыгарылышы.** Кольрауштун законунун негизинде төмөнкүлөрдү жазып алабыз

$$\lambda_{\infty}^{HCl} = \lambda_{\infty}^{H^+} + \lambda_{\infty}^{Cl^-}$$

$$\lambda_{\infty}^{KCl} = \lambda_{\infty}^{K^+} + \lambda_{\infty}^{Cl^-}$$

$$\lambda_{\infty}^{CH_3COOK} = \lambda_{\infty}^{K^+} + \lambda_{\infty}^{CH_3COO^-}$$

$$\lambda_{\infty}^{CH_3COOH} = \lambda_{\infty}^{H^+} + \lambda_{\infty}^{CH_3COO^-}$$

Мындан төмөнкүнү алабыз

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty}^{CH_3COOH} &= \lambda_{\infty}^{HCl} - \lambda_{\infty}^{KCl} + \lambda_{\infty}^{CH_3COOK} = \\ &= 380 - 130 + 100 = 350 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1} \end{aligned}$$

### **Өз алдынча чыгарууга маселелер**

1. Концентрациясы 0,1 М болгон эритмедеги аммонийдин гидроксидинин диссоциация даражасы 1,2 % барабар. Диссоциация константасын эсептегиле.

Жообу:  $1,44 \cdot 10^{-5}$

2. Эгерде берилген температурада аммонийдин гидроксидинин диссоциация константасы  $1,6 \cdot 10^{-5}$  барабар болсо, аммиактын 0,01 Н эритмесинин диссоциация даражасын тапкыла.

Жообу: 0,04

3. Диссоциация даражаларынын мааниси төмөнкүдөй болгон 1; 0,5; 75 % бинардык электролиттердин эритмелери үчүн изотоникалык коэффициент эмнеге барабар болот ?

Жообу: 2; 1,5; 1,75.

4. Составында, концентрациясы 0,01 жана 0,05 моль/л болгон, кальцийдин нитраты жана хлориди бар эритменин иондук күчүн тапкыла.

Жообу: 0,16

5. 25°C концентрациясы 0,001 моль/л болгон HCl дун жана концентрациясы 0,01 моль/л болгон KCl дун эритмелеринин орточо активдүүлүк коэффициенттерин Дебай-Хюккелдин теориясынын биринчи жакындатылышынын теңдемеси боюнча эсептегиле.

Жообу: 0,966; 0,902.

6. Кристаллдык торчосу NaCl тибинде болгон литийдин фторидинин кристаллдык торчосунун энергиясын Борндун модели боюнча эсептегиле. Маделунгдун константасы 1,748 барабар.  $\epsilon$  константасын 5,50 барабар деп алгыла. Иондордун радиустарын Полинг боюнча колдонгула.

Жообу: 1014 кДж/моль.

7. 25°C  $\text{Li}^+$  жана  $\text{F}^-$  иондорунун гидратация энергиясын Борндун модели боюнча аныктагыла. Иондордун радиустарынын маанилерин Полинг боюнча алгыла.

Жообу: 1143; 504 кДж/моль<sup>-1</sup>

8. Суутек иондорунун кандай концентрациясына pH тын төмөнкү маанилери 3; 7; 12 туура келет?

Жообу:  $10^{-3}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-12}$  г - экв /л.

9. Эгерде  $\text{HNO}_3$  түн эритмесинин pH=2, ал эми NaOH тын эритмесинин pH=13 болсо, анда ал эрит-

мелердин молярдык концентрациялары эмнеге барабар болот ?

Жообу: 0,01 жана 0,1 моль/л.

10. HCl дун массалык үлүшү 0,01 % болгон эритмедеги суутек иондорунун концентрациясын жана ал эритменин рН ын тапкыла.

Жообу:  $2,74 \cdot 10^{-3}$  г-эquiv/л; 2,56.

11.  $18^{\circ}\text{C}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  түн 4 % эритмесинин салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгү  $0,168 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  ге жана ал эритменин тыгыздыгы  $1,026 \text{ г/см}^3$  барабар. Ошол эритменин эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгүн тапкыла.

Жообу:  $200 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-эquiv}^{-1}$ .

12. Эгерде электроддордун ортосундагы аралык 5 см жана ар бир электроддун аянты  $2 \text{ см}^2$  болсо,  $291 \text{ К}$  концентрациясы 0,1 моль/л болгон  $\text{AgNO}_3$  түн эритмесинин электр өткөрүмдүүлүгү эмнеге барабар болот ? Ошол эритменин эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгү  $94,3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2/\text{г-эquiv}$ .

Жообу:  $3,77 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1}$ .

13.  $25^{\circ}\text{C}$  концентрациясы  $1,59 \cdot 10^{-4}$  моль/л болгон уксус кислотасынын эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгү  $12,77 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  ге барабар. Эгерде  $\lambda_{\infty}^{\text{H}^+} = 349,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ;  $\lambda_{\infty}^{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  болсо, эритменин диссоциация константасын жана рН ын эсептегиле.

Жообу:  $1,79 \cdot 10^{-7}$  моль/л; 5,29.

14.  $18^{\circ}\text{C}$  концентрациясы  $0,135$  моль/л болгон пропион кислотасынын  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгү  $4,79 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  барабар. Эгерде  $\lambda_{\infty}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-} = 37,2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ;  $\lambda_{\infty}^{\text{H}^+} = 349,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  болсо, анда ошол эритменин эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгүн, диссоциация даражасын, суутек иондорунун концентрациясын жана диссоциация константасын эсептегиле.

Жообу:  $3,55 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ;  $0,009$ ;

$1,2 \cdot 10^3 \text{ моль/л}$ ;  $9,72 \cdot 10^8 \text{ моль/л}$ .

15. Эгерде  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  эритмелеринин чексиз суюлтулган шарттагы эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүктөрү  $76,9$ ;  $78,16$ ;  $88,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$  барабар болсо, анда  $\text{AgIO}_3$  түн эритмесинин чексиз суюлтулган шарттагы эквиваленттик электр өткөрүмдүүлүгүн аныктагыла.

Жообу:  $87,54 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ .

### *Текшерүү суроолору*

1. Аррениустун электролиттик диссоциация теориясынын негизги жоболорун келтиргиле.
2. Кислоталардын, негиздердин жана туздардын диссоциациясына мисал келтиргиле.
3. Кандай заттар начар электролиттерге тиешелүү?
4. «Электролиттик диссоциация даражасы» деген термин эмнени түшүндүрөт?

5. Оствальддын суюлтуу законунун формуласын жазгыла.

6. Эритменин  $pH$  эмнени түшүндүрөт ?

7. «Суу иондорунун көбөйтүндүсү» деген термин эмнени түшүндүрөт?

8. Буфердүү деп кандай эритмелер аталат ?

9. «Кристаллдык торчонун энергиясы» деген термин эмнени түшүндүрөт?

10. Борндун теңдемесин жазгыла.

11. Борн-Хабер циклинин негизинде кристаллдык торчонун энергиясы кандай аныкталат ?

12. «Сольватташуу энергиясы» деген термин эмнени түшүндүрөт ?

13. Электролиттердин орточо активдүүлүгү эмнени түшүндүрөт ?

14. Дебай-Хюккельдин теориясынын негизги жоболорун келтиргиле.

15. Дебай-Хюккель теориясынын биринчи жакындагылышынын теңдемесин жазгыла.

16. «Салыштырмалуу электр өткөрүмдүүлүгү» деген термин эмнени түшүндүрөт ?

17. «Эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүгү» деген термин эмнени түшүндүрөт ?

18. Эритменин концентрациясынан электролиттердин салыштырмалуу жана эквиваленттүү электр өткөрүмдүүлүктөрү кандай көз каранды ?

## 15-ГЛАВА. ЭЛЕКТР-ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ НЕГИЗДЕРИ

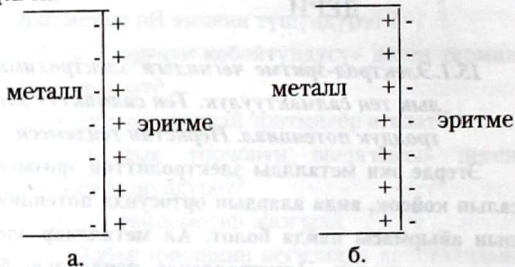
### 15.1. Электрод-эритме чегиндеги электрохимиялык тең салмактуулук. Тең салмактуу электроддук потенциал. Нернстин теңдемеси

Эгерде эки металлды электролиттин эритмесине салып койсок, анда алардын ортосунда потенциалдардын айырмасы пайда болот. Ал металлдар электроддор деп аталат. Электроддорду кандайдыр бир сырткы каршылыкка туташтырсак, анда электр тогунун өтүлүшү байкалат. Мындай системалар гальваникалык элементтер деп аталат.

Гальваникалык элементтерди изилдөөнүн алдынан, контактта болгон эки фазанын: металл (I тектеги өткөргүч) менен электролиттин эритмесинин (II тектеги өткөргүч) чегинде потенциалдардын айырмасынын пайда болушуна себеп болгон кубулуштарды карап көрөбүз.

Азыркы көз караштар боюнча металлдын кристаллдык торчосу иондордон түзүлөт. Ошондой эле металлдын иондору электролиттин эритмесинде болот. Эгерде металлдын иондору эритмеге өтсө, анда эритме ашыкча оң зарядка, ал эми металлдын өзү чоңдугу боюнча ага барабар болгон терс зарядка ээ болот. Бул учурда пайда болгон электрдик заряддар

дын кош катмарынын схемасы 15.1. а -сүрөттө көрсөтүлгөн.



15.1-сүрөт.Металл-эритме чегиндеги кош электрдик катмардын түзүлүшү

Кош электрдик катмардын сырткы бетин эритмеге өткөн катиондор пайда кылат, алардын заряды кулондук күчтөр менен бөлүнүү чегине тартылган электрондордун заряды менен теңдештикте болот. Тескерисинче, эритмедеги иондор металлдын бетинде заряддалса, анда деле электрдик заряддардын кош катмары пайда болот, бирок анын сырткы бетин аниондор түзөт, ошондуктан терс зарядка ээ болот (15.1.б-сүрөтү).

Ошентип фазалардын бөлүнүү чегинде потенциалдардын айырмасынын пайда болушу кош электрдик катмардын пайда болушу менен байланышкан. Кош катмардын каптамаларынын (беттеринин) орто



сундагы заряддардын айырмасы потенциалдын кескин өзгөрүшүнө (секиришине) алып келет.

Кош электрдик катмар, заряддалган бөлүкчөлөр бир фазадан экинчи фазага өтпөй эле пайда болушу мүмкүн. Бул учурда, катмар бир фазадан экинчи фазанын бетине иондордун тандалма адсорбцияланышынын негизинде пайда болушу мүмкүн. Мисалы, туздун суудагы эритмесинен кандайдыр бир инерттүү металлдын бетине хлордун иондорунун адсорбцияланышы. Металлдын бетинде ашыкча терс заряд, ал эми эритменин ага жакын катмарында ашыкча оң заряд пайда болот.

Иондордун бир фазадан экинчи фазага өтүшү кайталанма процесс, ошондуктан кош электрдик катмар пайда болгондон кийин бир канча убакыт өткөн соң тең салмактуулук орнотулат.

Фазалардын (электрод-эритме) чегинде заряддалган бөлүкчөлөр катышкан тең салмактуулукту термодинамикалык мүнөздөө үчүн электр-химиялык потенциал түшүнүгү чоңдугу киргизилген:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (15.1)$$

$\mu_i$ ,  $\bar{\mu}_i$  -  $i$  бөлүкчөсүнүн химиялык жана электр-химиялык потенциалы;  $z_i$  -  $i$  бөлүкчөсүнүн заряды;  $F$  - Фарадей саны;  $\phi$  - электрдик потенциал.

Эгерде  $M$  металлы ошол металлдын  $M^{z+}$  иондору бар эритмеге салынса, анда тең салмактуулук шартта эритмедеги жана металлдын кристаллдык

торчосундагы  $M^{z+}$  иондорунун электр-химиялык потенциалдары теңдешет:

$$M^{z+}_{(металл)} \rightleftharpoons M^{z+}_{(эритме)}$$

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^{эритм.} \quad (15.2)$$

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}^M + zF\varphi^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^{эритм.} + zF\varphi^{эритм.} \quad (15.3)$$

«М» жана «эрит» индекстери металл жана электролиттин эритмеси фазаларын көрсөтөт.

(15.3) теңдемесинен төмөнкүнү алабыз

$$\Delta^M_{эрит}\varphi = \varphi^M - \varphi^{эрит} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{эрит} - \mu_{M^{z+}}^M}{zF}, \quad (15.4)$$

$\Delta^M_{эрит}\varphi$  - гальвани потенциалы.

Металл (электрод) - эритме чегинде пайда болгон потенциалдардын айырмасы гальвани потенциалы деп аталат.

$M^{z+}$  иондорунун ар бир фазадагы химиялык потенциалдары төмөнкүдөй туюнтулат:

$$\mu_{M^{z+}}^{эрит} = \mu_{M^{z+}}^{0(эрит)} + RT \ln a_{M^{z+}}, \quad (15.5)$$

$$\mu_{M^{z+}}^M = \text{const}, \quad (15.6)$$

$\mu_{M^{z+}}^{0(эрит)}$  - эритмедеги  $M^{z+}$  ионунун стандарттык химиялык потенциалы;  $a_{M^{z+}}$  -  $M^{z+}$  ионунун активдүүлүгү.

(15.5) жана (15.6) теңдемелерди эске алып (15.4) теңдемени төмөнкүдөй жазып алабыз

$$\Delta^M_{эрит}\varphi = \text{const} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (15.7)$$

Акыркы теңдемени төмөнкү түрдө көрсөтөбүз:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (15.8)$$

$\varphi$  - тең салмактуу электроддук потенциал же электроддук потенциал;  $\varphi^0$  - стандарттык же нормалдык электроддук потенциал.

(15.8) теңдеме Нерстин теңдемеси деп аталат. Нерстин теңдемеси тең салмактуу электроддук потенциалды аныктоого мүмкүндүк берет.

Стандарттык электроддук потенциал иондордун активдүүлүгү бирге барабар болгондогу электроддук потенциалга туура келет.

Эгерде  $a_{M^{ze}} = 1$  болсо, анда  $\varphi = \varphi^0$ .

Нерстин теңдемесиндеги натуралдык логарифманы ондук логарифмага алмаштырабыз

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg a_{M^{z+}} \quad (15.9)$$

$T = 298 \text{ K}$  (15.9.) теңдемедеги логарифм алдындагы көбөйтүндүнүн чоңдугу төмөнкүгө барабар

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,0592$$

Ошондуктан (15.9) теңдеме төмөнкүдөй жазылат

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (15.10)$$

Электроддук потенциалы шарттуу шкалада туюнтулат. Ошондуктан анын чоңдугу шкаланын негизи катарында тандалып алынган электроддун жара-

тылышынан көз каранды. Азыркы учурда Нернст сууш кылган суутектик деп аталган шкала кеңири колдонулат. Бул шкала боюнча эритмедеги суутек иондорунун концентрациясы бирге, ошондой эле газ абалындагы суутектин басымы 1 атм болгондо, суутек электродунун потенциалы нөлгө барабар деп кабыл алынат.

15.1-таблица

T=298K дегі стандарттык электроддук потенциалдардын маанилери

Электрод	Электроддук реакция	$\varphi^0$ , В
K <sup>+</sup> /K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,925
Na <sup>+</sup> /Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,714
Al <sup>3+</sup> /Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662
Zn <sup>2+</sup> /Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,763
Fe <sup>2+</sup> /Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250
Pb <sup>2+</sup> /Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , Pt	$H^+ + e \rightleftharpoons 1/2H_2$	0,000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
OH <sup>-</sup> /O <sub>2</sub> , Pt	$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$	+0,401
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> , Pt	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
Ag <sup>+</sup> /Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> , Pt	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359

Ушул шартка туура келген электрод стандарттык суутектик электрод деп аталат. Суутек шкаласынын киргизилиши ар түрдүү электроддордун потенциалдарына белгилүү сандык маанилерди берүүгө жана аларды салыштырууга мүмкүндүк берген.

Кээ бир электроддордун стандарттык электроддук потенциалдарынын  $T = 298 \text{ K}$  деги маанилери 15.1-таблицада келтирилген.

### *15.2. Электроддордун классификациясы*

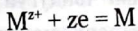
Электроддордун классификациясы электроддук процесске катышкан заттардын химиялык жаратылышына жараша жүргүзүлөт. Электроддор биринчи жана экинчи тектеги, газдык, кычкылдануу-калыбына келүү жана ион селективдүү (мембрандык) болуп бөлүнүшөт.

Биринчи тектеги электроддор - өзүнүн туздарынын эритмесине салынган металл электроддору жана ошол металлдын иондоруна салыштырмалуу кайталанма болот (15.2-сүрөт).

Биринчи тектеги электродду схемалуу түрдө төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот



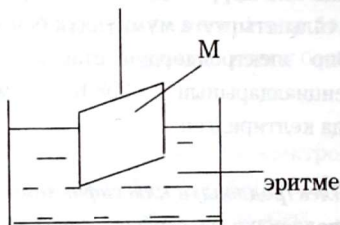
ал эми электроддук реакция төмөнкүдөй жазылат



Биринчи тектеги электроддор үчүн Нерстин теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}, \quad (15.11)$$

$a_M$  - катуу металлдын активдүүлүгү.



15.2-сүрөт. Биринчи тектеги электрод

Таза катуу заттын активдүүлүгүн берилген температурада турактуу жана шарттуу түрдө бирге барабар деп (15.11) теңдемени төмөнкүдөй жазып алууга болот

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (15.12)$$

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{M^{z+}} \quad (15.13)$$

(15.12), (15.13) теңдемелер көрсөткөндөй биринчи тектеги электроддордун потенциалдары металлдардын катиондорунун активдүүлүгүнөн көз каранды. Электроддун потенциалынын чоңдугун аныктоочу иондор потенциалды аныктоочу иондор деп аталат. Биринчи тектеги электроддор үчүн потен-

циалды аныктоочу иондор металлдардын катиондору болот.

Биринчи тектеги электроддорго күмүштүн нитратынын ( $\text{AgNO}_3$ ) эритмесине салынган күмүш, же жездин сульфатынын ( $\text{CuSO}_4$ ) эритмесине салынган жез типтүү мисал боло алат.

Күмүш электроду төмөнкүдөй жазылат

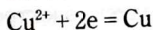


Ал электроддун реакциясы  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ , ал эми электроддук потенциалы (Нернстин теңдемеси) төмөнкүдөй туюнтулат ( $z=1$ )

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (15.14)$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (15.15)$$

Жез электроду үчүн ( $z=2$ )



$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (15.16)$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (15.17)$$

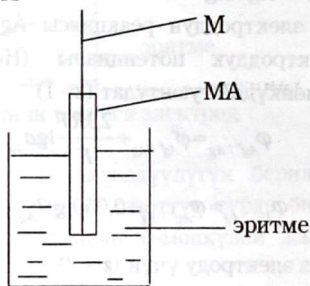
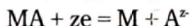
Экинчи тектеги электроддор. Экинчи тектеги электрод деп, өзүнүн начар эрүүчү кошулмасынын (туздары, оксиддери же гидроксиддери) катмары менен капталган металл, начар эрүүчү кошулма менен

бирдей аниону бар эритмеге салынган, система аталат (15.3-сүрөт).

Экинчи тектеги электродду схемалуу түрдө төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот (МА - металлдын начар эрүүчү тузу).



ал эми анда жүргөн реакция төмөнкүдөй жазылат



15.3-сүрөт. Экинчи тектеги электрод

Экинчи тектеги электроддор үчүн Нернстин теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат

$$\varphi_{A^z/MA, M} = \varphi^0_{A^z/MA, M} + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_{MA}}{a_M \cdot a_{A^z}} \quad (15.18)$$



$a_{MA}, a_M, a_{A^{z-}}$  - начар эрүүчү туздун, металлдын жана аниондун активдүүлүктөрү.

Бул системада кычкылданган формада начар эрүүчү кошулма (туз MA), ал эми калыбына келген формада металл M жана анион  $A^{z-}$  болот.

Металлдын M жана кошулманын MA активдүүлүктөрүнүн туруктуулугун эске алып, экинчи тектеги электроддун потенциалынын теңдемесин жөнөкөйлөтүүгө болот

$$\varphi_{A^{z-}/MA,M} = \varphi_{A^{z-}/MA,M}^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{A^{z-}} \quad (15.19)$$

Ошентип экинчи тектеги электроддун потенциалы аниондордун активдүүлүктөрү менен аныкталат.

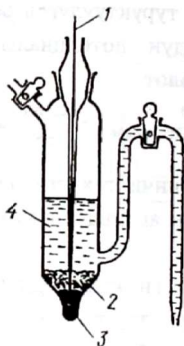
Экинчи тектеги электроддордун потенциалдарынын чоңдугу туруктуу жана кайрадан жеңил аныкталат. Ошондуктан бул электроддор салыштырма электроддору катарында колдонулат. Буларга салыштырмалуу башка электроддордун потенциалдары өлчөнөт.

Мындан ары экинчи тектеги электроддордун потенциалынын теңдемесин жөнөкөйлөтүү үчүн потенциалдардын индекстерин жазбайбыз

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{A^{z-}} \quad (15.20)$$

Экинчи тектеги электроддордун ичинен практикалык чоң мааниге каломель жана хлордуу күмүш электроддору ээ.

Каломель электроду, калийдин хлоридинин эритмеси менен контакта болгон, каломель менен сымаптан турган паста менен капталган сымаптан турат (15.4-сүрөт).



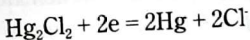
15.4-сүрөт. Каломель электродунун схемасы: 1-металл контакты; 2-каломельдин ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) катмары; 3-сымап; 4-КCl дун эритмеси.

Каломель электродунун формуласы төмөнкүдөй көрсөтүлөт:



Электроддук реакция учурунда, сымаптын начар эрүүчү тузу болгон, каломель ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) металлдык

сымапка жана хлордун анионуна чейин калыбына келет



Каломель электродунун потенциалы хлор иондорунан салыштырмалуу кайталанма болот

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (15.21)$$

же

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (15.22)$$

Көпчүлүк учурда калий хлоридинин концентрациясы же каныккан, же 1,0 жана 0,1 г-экв/л болгон каломель электроддору колдонулат. Суутек шкаласы боюнча  $T=298 \text{ K}$  де, калий хлоридинин эритмесинин концентрациясына жараша, каломель электродунун потенциалы төмөнкү маанилерге ээ болот:

$$\varphi_{0,1} = 0,334 \text{ В}$$

$$\varphi_{1,0} = 0,280 \text{ В}$$

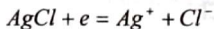
$$\varphi_{\text{кан}} = 0,243 \text{ В}$$

**Хлордуу күмүш электроду, күмүштүн начар эрүүчү тузу болгон, күмүштүн хлоридинин катмары менен капталган күмүш зымы хлор иондору бар эритмеге салынган система (15.5-сүрөт).**

Хлордуу күмүш электродунун формуласы төмөнкүдөй туюнтулат

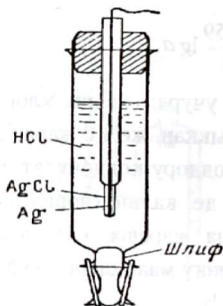


Хлордуу күмүш электродунда төмөнкүдөй электроддук реакция жүрөт



Электроддук потенциал төмөнкү теңдеме менен туюнтулат

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{Cl^-} \quad (15.23)$$



15.5-сүрөт. Хлордуу күмүш электродунун схемасы

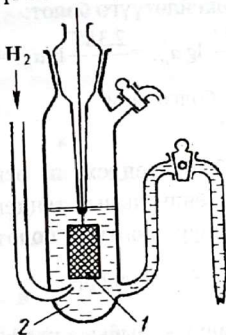
Хлордуу күмүш электродунун потенциалы суутек шкаласы боюнча  $T=298K$  де хлор анионунун концентрациясына салыштырмалуу төмөнкү маанилерге ээ болот:

$$\varphi_{0,1} = 0,290 \text{ В } (C_{Cl^-} = 0,1 \text{ г / экв / л})$$

$$\varphi_{1,0} = 0,238 \text{ В } (C_{Cl^-} = 1,0 \text{ г / экв / л})$$

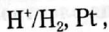
**Газ электроддору.** Газ электроду бир эле учурда газ менен жана ошол газдын иондору бар эритме менен

контакта болгон инерттүү металлдан (платина же платиналанган платинадан) турат. Газдын молекулалары металлдын бетинде, атомдорго ажыроо менен, адсорбцияланат, ал эми адсорбцияланган газдын атомдору электроддук процесске катышат. Катионго кайталанма болгон газ электродуна суутек электроду мисал боло алат. Суутек электродун төмөнкү схема түрүндө көрсөтүүгө болот (15.6-сүрөт).

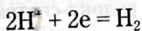


15.6-сүрөт. Суутек электродунун схемасы: 1- платиналанган платина пластинкасы; 2 - кислотанын эритмеси

Суутек электроду схемалуу түрдө төмөнкүдөй жазылат:



ал эми электроддо төмөнкүдөй реакция жүрөт:



Нернстин теңдемеси суутек электроду үчүн төмөнкүдөй туюнтулат

$$\varphi = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} \quad (15.24)$$

анткени  $\varphi_{H_2}^0 = 0$ ,  $P_{H_2}$  - газ абалындагы суутектин парциалдык басымы.

Эгерде  $P_{H_2} = 1$  атм болсо, анда (15.24) теңдемени жөнөкөйлөтүүгө болот:

$$\varphi = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F} \lg a_{H^+}^2 = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} = 0,059 \lg a_{H^+} \quad (15.25)$$

Мурда белгилүү болгондой

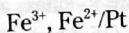
$$-\lg a_{H^+} = \text{pH} \quad (15.26)$$

Ошондуктан (15.26) теңдемени эске алып суутек электродунун потенциалынын теңдемесин суутектик көрсөткүчү аркылуу туюнтууга болот

$$\varphi = -\frac{2,3RT}{F} \text{pH} = -0,059 \text{pH} \quad (15.27)$$

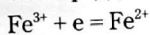
**Кычкылдануу-калыбына келүү же редокс электроддору.** Ар бир электроддук реакция ага катышкан заттардын кычкылдануу - калыбына келүү абалдарынын өзгөрүшү менен байланышкан, ошондуктан бардык электроддор редокс-системалар болот. Эгерде металл электрод электроддук реакцияга катышпаса жана ал кычкылдандыргыч ( $O_x$ ) жана калыбына келтиргич (Red) заттарынын ортосунда электрондорду берүүчү болсо, анда мындай система кычкылдануу - калыбына келүү электроду же редокс-система деп

аталат. Кычкылдануу - калыбына келүү электроддо-  
ру, металлдын ар түрдүү валенттүүлүктөгү иондору  
же башка кычкылдануу - калыбына келүү системасы  
бар эритмеге салынган инерттүү металлдан - плати-  
надан же алтындан турат. Мындай электроддорго  
ферро - ( $\text{Fe}^{3+}$ ) жана ферри - ( $\text{Fe}^{2+}$ ) иондору бар эритме-  
ге салынган платина электроду мисал боло алат:



$\text{Fe}^{3+}$  - кычкылдандыргыч ( $\text{O}_x$ );  $\text{Fe}^{2+}$  - калыбына келтир-  
гыч (Red).

Электроддо төмөнкүдөй реакция жүрөт:



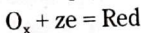
Мындай электроддор үчүн Нернстин  
теңдемеси төмөнкүдөй жазылат

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = \varphi^0 + 0,059g \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (15.28)$$

Жалпысынан редокс-электроддорун схемалуу  
түрдө төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот:



ал эми электроддук реакция төмөнкүдөй жазылат

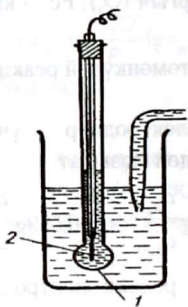


Электроддук потенциалдын теңдемеси тө-  
мөнкүдөй туюнтулат

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{O}_x}}{a_{\text{Red}}} \quad (15.29)$$

**Ионселективдуу (мембрандык) электроддор.**  
Ионселективдуу же мембрандык электроддорго ай-

нек электроду мисал болот. Айнек электродунда айнек менен эритменин ортосунда потенциалдардын айырмасы пайда болот жана ал эритмедеги суутек иондорунун концентрациясынан көз каранды. Айнек электроду жука, кичине айнек сферасы менен аяктаган айнек түтүкчөсүнөн турат. Сферанын ичине рН ы белгилүү болгон стандарттык эритме куюлат, ал эми эритмеге металл электроду салынат (15.7-сүрөт).



15.7-сүрөт. Айнек электроду: 1 - стандарттык эритмеси бар айнек сферасы; 2 - күмүш зымы

Көпчүлүк учурда стандарттык эритме катарында туз кислотасынын 0,1 Н эритмеси, ал эми металл электроду катарында күмүштүн хлоридинин катмары менен капталган күмүш зымы колдонулат.

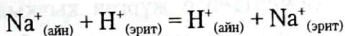
Айнек электроду үчүн Нернстин теңдемеси төмөнкү түрдө жазылат:



$$\varphi_{\text{айн}} = \varphi_{\text{айн}}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad (15.30)$$

$a_{\text{H}^+}$  - изилденүүчү эритмедеги суутек иондорунун активдүүлүгү.

Айнек электродунун теориясы, айнек электродунун потенциалы, айнектин ион алмашуу касиеттеринин натыйжасында пайда болгон, мембрандык потенциал деген түшүнүккө негизделген. Айнектеги щелочтуу металлдардын катиондору, мисалы  $\text{Na}^+$  иондору, эритмедеги катиондор (суутек иондору) менен алмашат



Тең салмактуулук айнек мембранасынын эки жагында тең орнотулат, бирок бул процеске айнектин анчалык калың эмес катмары катышат. Бул катмарлардын ортосундагы мейкиндиктин электр өткөрүмдүүлүгүн  $\text{Na}^+$  иондору камсыз кылат. Электроддун ичиндеги эритменин составы туруктуу болот. Ошондуктан мембрананын сырткы жагындагы тең салмактуулук каралат.

Айнек электроду, белгилүү ионго сезгич болгон, ионселективдүү электроддордун группасына таандык. Кычкыл жана нейтралдуу чөйрөлөрдө айнек электроду суутек иондоруна селективдүү, ал эми щелочтуу чөйрөдө электрод щелочтуу металлдардын катиондоруна селективдүү болот. Айнектин составын тандоо менен анын катиондук функциясын жогорула-

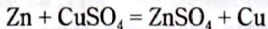
тууга жана  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  иондорунун активдүүлүгүн аныктоого мүмкүндүк берүүчү катионго сезгич айнек электроддорун түзүү мүмкүн.

### *15.3. Электр-химиялык чынжырлардын (гальваникалык элементтердин) классификациясы*

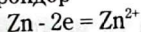
Электр-химиялык чынжыр же гальваникалык элемент - кычкылдануу-калыбына келүү реакцияларынын химиялык энергиясын түздөн түз электрдик энергияга айландыруучу электр-химиялык система. Гальваникалык элементтерде жүргөн кычкылдануу-калыбына келүү процесси мейкиндикте бөлүнгөн, эки, кычкылдануу жана калыбына келүү актыларынан турат, м.а. кычкылдануу жана калыбына келүү, ар бири өзүнчө эки электроддо жүрөт. Ал электроддор тийиштүү электролиттерге салынат жана сырткы чынжыр аркылуу туташтырылат. Мисалы, Якоби-Даниэлдин гальваникалык элементи эки электроддон, цинк жана жез электроддорунан турат:



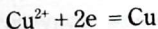
Бул гальваникалык элементте электр тогу төмөнкү химиялык реакциянын натыйжасында пайда болот:



Цинк электроду элементтин терс полюсун пайда кылат. Цинктин иондошунун негизинде бошогон электрондор



сырткы чынжыр аркылуу жез электродуна (оң полюс) өтөт жана жез электродунда жездин иондору металлга чейин калыбына келет



Ошентип, гальваникалык элементтин электрдик энергиясы эки электроддо жүргөн электр-химиялык процесстердин натыйжасы болот.

**Сырткы чынжыр аркылуу туташтырылган электроддордун тең салмактуу потенциалдарынын айырмасы электр-химиялык чынжырдын же гальваникалык элементтин электр кыймылдаткыч күчү (ЭКК) деп аталат жана ал  $E$  менен белгиленет:**

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (15.31)$$

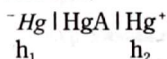
$\varphi_+, \varphi_-$  - оң жана терс электроддордун тең салмактуу потенциалдары.

Электр-химиялык системалардын үч негизги типтерин айырмалашат:

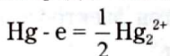
**1. Физикалык чынжыр.** Физикалык чынжыр, бирдей электроддук реакция жүргөн, химиялык бирдей эки электроддон турат, бирок электроддор физикалык касиеттери боюнча айырмаланышат. Физикалык чынжырларда электр энергиясынын булагы болуп, электроддун туруксуз абалынан туруктуу абалы-

на өтүшүнүн эркин энергиясы кызмат кылат. Физикалык чынжырлар гравитациялык жана аллотропиялык болуп бөлүнөт.

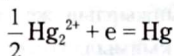
Гравитациялык чынжыр бир эле металлдан даярдалган, бийиктиги ар түрдүү, суюк эки электроддон турат. Мисалы,



Сол электроддо сымап эрийт, м.а. кычкылданат

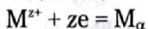
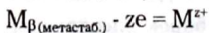


ал эми оң электроддо, тескерисинче,  $\text{Hg}_2^{2+}$  иондору разряддалып калыбына келет



Гравитациялык чынжырдын ЭКК си (E) аз болгондуктан, ал практикалык мааниге ээ болбойт.

Аллотропиялык чынжырларда электрод катарында, өзүнүн тузунун эритмесине салынган бир эле металлдын эки түрдүү модификациясы ( $M_\alpha$  жана  $M_\beta$ ) алынат. Берилген температурада металлдын бир модификациясы ( $M_\alpha$ ) туруктуу келет, ал эми экинчиси метастабильдүү ( $M_\beta$ ) болот.

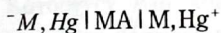


**2. Концентрациялык чынжырлар.** Концентрациялык чынжырдын эки электроду, физикалык абалы

жана кычкылдануу-калыбына келүү процесстерине катышкан заттардын химиялык жаратылышы боюнча, бирдей болот, бирок алар реакцияга катышкан заттардын концентрациясы боюнча айырмаланышат.

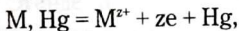
Концентрациялык чынжырлар которуусуз (которуу жок) жана которуу менен болуп бөлүнөт. Которуусуз концентрациялык чынжырларга, эки электродунун жаратылышы бирдей болгон, бирок сандык составы боюнча айырмаланган жана эки электрод бир эритмеге салынган гальваникалык элементтер кирет. Амальгамдык чынжырлар жана газдын басымы боюнча гана айырмаланган бирдей эки газ электроддорунан түзүлгөн чынжырлар которуусуз концентрациялык чынжырларга өкүл боло алат.

Амальгамдык чынжыр төмөнкүдөй жазылат:

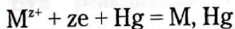

 $\alpha_1$ 
 $\alpha_2$ 

$\alpha_1, \alpha_2$  - амальгамадагы М металлынын активдүүлүгү.

Эгерде  $\alpha_1 > \alpha_2$  болсо, анда сол электроддо металл кычкылданып, ион түрүндө эритмеге өтөт:


 $\alpha_1$ 

ал эми оң электроддо металл калыбына келет:


 $\alpha_2$

Суммардык процесс концентрациясы жогору болгон амальгамадан суюлтулган амальгамага металлдын өтүшү болот.

Бул системанын ЭКК төмөнкү теңдеме менен аныкталат

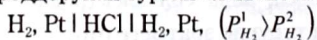
$$E = \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (15.32)$$

Амальгамдык чынжырларда электрод катарында колдонгон амальгамалардын концентрациясындагы айырмачылык жоголгуча которуу боло берет.

Калийдин хлоридинин эритмесинен жана ар түрдүү активдүүлүктөгү калийдин амальгамасынан турган элемент амальгамдык чынжырларга мисал боло алат:



Газ чынжырларына мисал катарында суутек электроддорунан турган элементти келтирүүгө болот



$P_{H_2}^1, P_{H_2}^2$  -биринчи жана экинчи электроддогу суутектин парциалдык басымдары.

Газ концентрациялык чынжырларынын ЭКК сынын теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат:

$$E = \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{P_{H_2}^1}{P_{H_2}^2} \quad (15.33)$$

Сол электроддо суутектин кычкылдануу, ал эми оң электроддо суутек иондорунун калыбына келүү процесстери жүрөт.

Которуусу бар концентрациялык чынжырлар, активдүүлүктөрү ар түрдүү бир эле электролиттин эритмесине салынган, бирдей, эки электроддон турат:

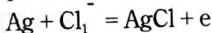


Мындай чынжырда ЭКК ка концентрациясы жогору болгон эритмеден суюлтулган эритмеге электролиттин өз алдынча өтүшүнүн негизинде пайда болот.

Которуусу бар концентрациялык чынжырда ЭКК нын пайда болушун төмөнкү мисалда карап көрөбүз:



Эгерде  $\alpha_1 > \alpha_2$  болсо, анда сол электроддо төмөнкү реакция жүрөт



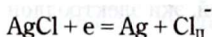
Бул реакциянын натыйжасында күмүштүн хлоридинин молекуласы пайда болуш үчүн 1 г-ион хлор сарпталат. Ошол эле убакытта, электроддук реакциянын негизинде, хлор иондорунун азайышын компенсациялоо үчүн электродко t г-ион хлор жа-

кындайт. Электроддук аркылуу бир фарадей электр саны өткөндө хлордун г-ионунун санынын суммардуу азайышы төмөнкү түзөт

$$-(1-t)Cl_1^- = -t_+ Cl_1^-$$

Электроддук мейкиндиктен  $t_+$  г-ион суутек кетет.

Оң электроддо тескерисинче күмүш калыбына келет



Ошондуктан ал электроддун жанында хлордуу суутек  $t_+$  г-экв көбөйөт

$$t_+ H_{II}^+ - t_+ Cl_{II}^-$$

Бардык электроддук процесстерди суммаллоо менен реакциянын жалпы теңдемесин алабыз

$$t_+ H_1^+ + t_+ Cl_1^- = t_+ H_{II}^+ + t_+ Cl_{II}^- \quad (15.34)$$

Ошентип, бул концентрациялык чынжырдагы электр энергиясынын булагы, концентрациясы жогору эритмеден концентрациясы төмөн болгон эритмеге  $t_+$  г-экв HCl ду которуу болот.

Которуусу бар концентрациялык чынжыр үчүн ЭКК нын теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат

$$E = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{H_1^+} \cdot a_{Cl_1^-}}{a_{H_{II}^+} \cdot a_{Cl_{II}^-}} \quad (15.35)$$

же

$$E = t_+ \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{H_1^+} \cdot a_{Cl_1^-}}{a_{H_{II}^+} \cdot a_{Cl_{II}^-}} \quad (15.36)$$



Электролиттин орточо активдүүлүгү менен иондордун активдүүлүктөрүнүн ортосундагы катышты колдонуу менен төмөнкүнү жазып алууга болот

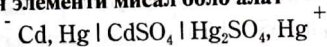
$$\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-} = a_{\pm \text{HCl}}^2 \quad (15.37)$$

(15.37) теңдеменин негизинде (15.36) теңдеме төмөнкүдөй жазылат

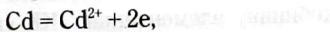
$$E = 2t_+ \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\pm \text{HCl}}}{a_{\pm \text{HCl}_0}} \quad (15.38)$$

(15.38) теңдемеге ылайык, которуусу бар концентрациялык чынжырдын ЭКК сын электролиттин ар түрдүү концентрациясында өлчөөнүн негизинде, ошол электролиттин иондорунун которуу санын аныктоого болот.

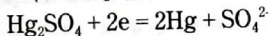
**3. Химиялык чынжырлар.** Химиялык чынжырлардагы электр энергиясынын булагы, электр-химиялык системада жүргөн, химиялык реакциянын эркин энергиясы болот. Химиялык чынжырларга Вестондун элементи мисал боло алат



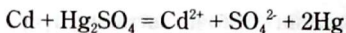
Бул элементтин терс электроду кадмий иондоруна салыштырмалуу кайталанма болот



ал эми оң электроддо сымап калыбына келет



Системада жүргөн жалпы реакциянын теңдемеси төмөнкүдөй туюнтулат:



Бул элементтин ЭКК си кадмийдин сульфатынын эритмесинин активдүүлүгү менен аныкталат

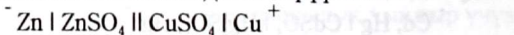
$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg \alpha_{\pm \text{CdSO}_4} \quad (15.39)$$

Вестондун элементинин ЭКК си убакыт ичинде туруктуулугу жана температуралык коэффициентинин төмөндүгү менен өзгөчөлөнөт. Электролити каныккан Вестондун элементинин ЭКК си 293 К температурада төмөнкүгө барабар:

$$E = 1,0183 \text{ В}$$

Ошондуктан, электролити кадмийдин сульфатынын каныккан эритмеси болгон Вестондун элементи компенсациялык метод менен электрхимиялык системалардын ЭКК син аныктоодо колдонулат. Бул элементтин амальгамдык электроду 12,5 % кадмийден турат.

Химиялык чынжырга мисал катарында Даниэль-Якобинин элементин да келтирүүгө болот:



Бул элементте төмөнкүдөй реакция жүрөт



Даниэль-Якобинин элементинин ЭКК си жез жана цинк иондорунун активдүүлүктөрүнүн катыштары менен аныкталат

$$\begin{aligned}
E &= E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \\
&- \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \\
&+ \frac{2,3RT}{2F} (\lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \lg a_{\text{Zn}^{2+}}) = \\
&= E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (15.40) \\
E^0 &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0
\end{aligned}$$

#### **15.4. Токтун электр-химиялык (химиялык) булактары**

Ар бир электр-химиялык чынжыр, жалпысынан алганда, электр тогунун булагы болуп кызмат кыла алат. Бирок көпчүлүк системалардын электрдик сыйымдуулугу аз, алардын химиялык реакцияларынын ылдамдыгы төмөн жана реакциялардын көпчүлүгү кайталанбас болгондуктан, аларды электр тогун алуу үчүн колдонууга болбойт. Ошондуктан аз сандагы электр-химиялык чынжырлар электр энергиясынын химиялык булагы боло алат.

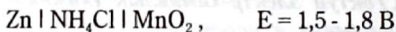
Электр энергиясынын химиялык булактары бир жолу (гальваникалык элементтер) жана көп жолу (аккумуляторлор) аракеттүү булактар болуп бөлүнөт.

Токтун электр-химиялык булактары - химиялык энергияны түздөн-түз электр энергиясына айландырууга мүмкүндүк берген аспап болот.

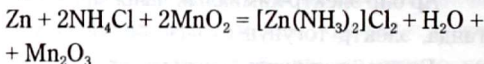
Токтун электр-химиялык булактары ЭКК нын чоң маанисине ( $E = 2,0-2,2$  В), чоң салыштырмалуу сыйымдуулукка, м.а. массанын жана көлөмдүн бирдигине туура келген электрдин чоң запасына, максималдуу чоң салыштырмалуу кубаттуулукка жана максималдуу төмөнкү өздүк разрядка ээ болуу керек.

**Бир жолу аракеттүү булактар токтун биринчилик булактары деп аталат жана аларга кургак элементтер (батареялар) кирет.**

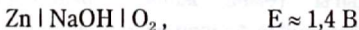
Кургак элементтерге Лекланшенин элементи мисал боло алат:



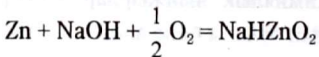
Бул элементте төмөнкү реакция жүрөт:



«Крона ВЦ» элементи да кургак элементтерге кирет жана ал аба-цинк элементи болот:

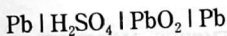


Бул элементтин ЭКК си төмөнкү реакциянын негизинде пайда болот:



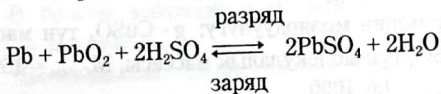
**Көп жолу колдонулуучу гальваникалык элементтер аккумуляторлор деп аталат.**

Коргошун аккумуляторун схемалуу түрдө төмөнкүдөй көрсөтүүгө болот:



25-30 %

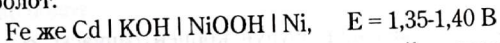
Аккумулятор разряддалганда жана заряддалганда төмөнкүдөй суммардык реакция жүрөт



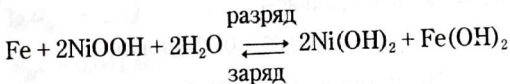
Коргошун аккумуляторунун ЭККси төмөнкүгө барабар:

$$E = 2,1 \text{ В}$$

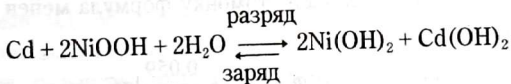
Щелочту аккумуляторлор (темир-никель же кадмий-никель) заряддалган абалда төмөнкүдөй система болот:



Реакциялардын суммасын төмөнкүдөй жазууга болот:



же



### *Мисалдар*

**1-мисал.** 25°C 1,6 г CuSO<sub>4</sub> эритилген 200 см<sup>3</sup> эритмедеги жез электродунун потенциалын эсептегиле. Туздун диссоциация даражасы 40 % барабар.

**Чыгарылышы:** Эритменин молярдуу концентрациясын эсептейбиз:

$$C = \frac{g \cdot 1000}{200 \cdot M},$$

$C$  - эритменин молярдуулугу;  $g$  -  $\text{CuSO}_4$  түн массасы;  $M$  -  $\text{CuSO}_4$  түн молекулалык массасы,  $M_{\text{CuSO}_4} = 159,6$

$$C = \frac{1,6 \cdot 1000}{200 \cdot 159,6} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$\text{CuSO}_4$  бир катионго жана бир анионго диссоциациялангандыктан, эритмедеги жез иондорунун концентрациясы төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \alpha \cdot C,$$

$C_{\text{Cu}^{2+}}$  - жез иондорунун концентрациясы;  $\alpha$  - электролиттин диссоциация даражасы;  $C$  - эритменин молярдуу концентрациясы.

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,4 \cdot 0,05 = 0,02 \text{ г-ион/л}$$

Нернстин теңдемесинин негизинде жез электродунун потенциалы төмөнкү формула менен аныкталат:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

Жез электродунун стандарттык потенциалынын мааниси химиялык маалыматтагычтарда (справочниктерде) келтирилген жана ал төмөнкүгө барабар:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 = 0,336 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,336 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = 0,336 + \frac{0,059}{2} (1,699) = 0,336 - 0,050 = 0,286 \text{ В}$$

**2-мисал.** Суутек электродунун потенциалы - 0,082 В болгон эритмедеги  $\text{H}^+$  иондорунун активдүүлүгүн эсептегиле.

**Чыгарылышы:** Нернстин теңдемеси боюнча суутек электродунун потенциалынын туюнтулушун төмөнкүдөй жазып алабыз:

$$\varphi = 0,059 \lg a_{\text{H}^+},$$

$a_{\text{H}^+}$  - суутек иондорунун активдүүлүгү.

Мындан суутек иондорунун активдүүлүгү төмөнкүгө барабар болот:

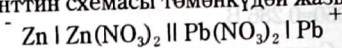
$$\lg a_{\text{H}^+} = \frac{\varphi}{0,059} = - \frac{0,082}{0,059} = -1,39$$

$$\lg a_{\text{H}^+} = -1,39 = -\bar{2},61$$

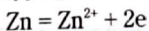
$$a_{\text{H}^+} = 0,041 \text{ моль/л}$$

**3-мисал.** Гальваникалык элемент, цинктин нитратынын 0,1 М эритмесине салынган, металлдык цинктен жана коргошундун нитратынын 0,02 М эритмесине салынган, металлдык коргошундан турат. Эгерде стандарттык электроддук потенциалдардын мааниси  $\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$  барабар болсо, анда элементтин схемасын түзгүлө, электроддук процесстердин теңдемесин жазгыла жана элементтин ЭКК син эсептегиле.

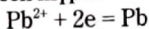
**Чыгарылышы:** Каралып жаткан гальваникалык элементтин схемасы төмөнкүдөй жазылат:



Цинк электроду анод болот жана ал электроддо кычкылдануу процесси жүрөт



Коргошун электродунда (катоддо) калыбына келүү процесси жүрөт



Элементтин ЭКК си төмөнкү формула менен аныкталат:

$$E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} -$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 +$$

$$+ \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

$a_{\text{Pb}^{2+}}$ ,  $a_{\text{Zn}^{2+}}$  - эритмедеги  $\text{Pb}^{2+}$  жана  $\text{Zn}^{2+}$  иондорунун активдүүлүктөрү.

Суюлтулган эритмелер үчүн иондордун активдүүлүктөрүн алардын концентрациялары менен алмаштырабыз:

$$a_{\text{Pb}^{2+}} \approx c_{\text{Pb}^{2+}} \approx c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}; a_{\text{Zn}^{2+}} \approx$$

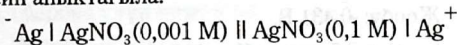
$c_{\text{Zn}^{2+}} \approx c_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ . Анда ЭКК синин теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:

$$E = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{Pb}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} = -0,126 -$$



$$\begin{aligned}
 & -(-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,02}{0,1} = -0,126 + 0,763 + \\
 & + \frac{0,059}{2} \lg 0,2 = -0,637 + \frac{0,059}{2} (-0,699) = 0,637 - \\
 & 0,020 = 0,617 \text{ В}
 \end{aligned}$$

**4-мисал.** Төмөнкү гальваникалык элементтин ЭКК син аныктагыла:



**Чыгарылышы:** Бул гальваникалык элементтин ЭКК син эсептөө үчүн анын формуласын туюнтабыз:

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 \\
 & - 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+} = 0,059 \lg \frac{C_{\text{Ag}^+}}{C_{\text{Ag}^+}} = 0,059 \lg \frac{0,1}{0,001} = \\
 & = 0,059 \lg 100 = 0,059 \cdot 2 = 0,118 \text{ В}
 \end{aligned}$$

### **Өз алдынча чыгарууга маселелер**

1.  $25^\circ\text{C}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  нин  $0,005 \text{ M}$  эритмесине салынган жез электродунун потенциалы  $0,266 \text{ В}$  барабар.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  нин диссоциация даражасы бирге барабар. Жез электродунун нормалдуу электроддук потенциалын эсептегиле.

Жообу:  $0,333 \text{ В}$ .

2. Эгерде  $\text{AgNO}_3$  диссоциация даражасы бирге барабар болсо,  $\text{AgNO}_3$  түн  $1 \text{ M}$  эритмесиндеги күмүш электродунун потенциалын  $25^\circ\text{C}$  эсептегиле.

Жообу:  $0,799 \text{ В}$ .

3.  $25^{\circ}\text{C}$  жана  $a_{\text{H}^+} = 0,1$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1\text{атм}$   $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+$  электродунун потенциалы эмнеге барабар болот?

Жообу:  $-0,059\text{ В}$ .

4.  $25^{\circ}\text{C}$   $\text{CdSO}_4$  түн  $0,1\text{ М}$  эритмесиндеги кадмий электродунун потенциалын эсептегиле. Бул электроддун нормалдуу потенциалы  $-0,402\text{ В}$  барабар.

Жообу:  $-0,431\text{ В}$ .

5.  $\text{pH} = 3,5$  жана  $\text{pH} = 10,7$  болгон эритмелердеги суутек электродунун потенциалын эсептегиле.

Жообу:  $-0,206\text{ В}$ ;  $-0,631\text{ В}$ .

6. Эгерде электроддордун нормалдуу потенциалы  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763\text{ В}$  жана  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,403\text{ В}$  болсо, төмөнкү элементтин ЭКК син эсептегиле.

$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$

$\alpha = 5,11 \cdot 10^{-4}$      $\alpha = 0,2$

Жообу:  $0,436\text{ В}$ .

7. Эгерде  $\varphi_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}}^{\circ} = 0,04\text{ В}$  жана  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^{\circ} = 0,15\text{ В}$  болсо, төмөнкү элементтин ЭКК син эсептегиле жана элементе жүргөн реакциянын теңдемесин жазгыла

$\text{Pt} \mid \text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+} \parallel \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \mid \text{Pt}$

$a_{\text{Ti}^{4+}} = 1$ ,  $a_{\text{Ti}^{3+}} = 1$      $a_{\text{Sn}^{4+}} = 1$ ,  $a_{\text{Sn}^{2+}} = 1$

Жообу:  $0,11\text{ В}$ .

8. Элемент нормалдуу каломель жана ферроферрит электроддоруна түзүлгөн

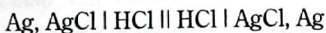
$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} \parallel \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{HCl} \mid \text{Pt}$

$$c_{KCl} = 1,0 \quad c_{FeCl_2} = c_{FeCl_3} = 0,01$$

Бул элементтин ЭКК си 298 К де 0,446 В барабар,  $Fe^{2+}$  жана  $Fe^{3+}$  иондорунун активдүүлүк коэффициенттерин 0,75 жана 0,87 деп кабыл алып, ферро-феррит электродунун  $\varphi^0$  эсептегиле. Туз кислотасы гидролизге жол бербөө үчүн кошулган.

Жообу: 0,776 В.

9. Төмөнкү концентрациялык чынжырдын ЭКК син эсептегиле



$$\alpha = 0,1 \quad \alpha = 1$$

Жообу: -0,059 В.

10. 25<sup>0</sup>Сда жез электродунун потенциалы нөлгө барабар болуш үчүн эритмедеги жез иондорунун концентрациясы кандай болот?

$$\varphi_{Cu^{2+} / Cu}^0 = 0,336 \text{ В.}$$

Жообу:  $4,076 \cdot 10^{-12}$  г-экв/л.

### **Текшерүү суроолору**

1. Электрод-эритме бөлүнүү чегинин түзүлүшүнүн кандай өзгөчөлүктөрү бар?

2. Фазалардын чегинде потенциалдын кескин өзгөрүшүнүн себептерин келтиргиле.

3. Нернстин теңдемесин жазгыла.

4.Стандарттык (нормалдык) электроддук потенциалдын мааниси эмнеде ?

5.Биринчи тектеги электроддор үчүн Нернстин теңдемесин жазгыла жана бул электроддун түзүлүшүн түшүндүргүлө.

6.Экинчи тектеги электроддордун түзүлүшүн түшүндүргүлө жана бул электроддор үчүн Нернстин теңдемесин жазгыла.

7.Айнек электродунун түзүлүшүн түшүндүргүлө.

8.Гальваникалык элементтер деп кандай аспаптар аталат ?

9.«ЭКК» термини эмнени түшүндүрөт ?

10.Гальваникалык элементтердин (электр-химиялык чынжырлардын) классификациясын келтиргиле.

11.Химиялык чынжырларга мисал келтиргиле жана алар үчүн ЭККнин теңдемесин жазгыла.

12.Концентрациялык чынжырларга мисал келтиргиле жана алар үчүн ЭККнин теңдемесин жазгыла.

13.«Аккумулятор» деген термин эмнени түшүндүрөт?

14.Кургак гальваникалык элементтердин иштөө принцибин түшүндүргүлө.

## 16-ГЛАВА. ТЕҢ САЛМАКТУУ ЭМЕС ЭЛЕКТРОДДУК ПРОЦЕССТЕР

### 16.1. Электроддордун поляризациясы жана анын себептери

Электр-химиялык системаларды практикада колдонуу (электролиз, токту химиялык булактары) бир багытта жүрүүчү электр-химиялык реакциялар менен байланышкан. Бул учурда электр-химиялык системалар тең салмактуулук абалда болбойт жана алардын касиеттери тең салмактуу системалардын касиеттеринен бир топ айырмаланат. Электр-химиялык системадагы реакциялар электроддук реакциялардын суммасы болгондуктан, кайталанбас шарттагы электроддордун абалы тең салмактуулук шарттагыдан айырмаланып турат.

Электроддун тең салмактуулук абалы төмөнкү белгилер менен мүнөздөлөт: 1) аноддук жана катоддук электр-химиялык реакциялардын ылдамдыктары бирдей болот  $M^{z+} + ze = M$ ; 2) системанын сапаттык жана сандык составында өзгөрүүлөр болбойт, м.а. электроддун жаратылышы жана массасы, электролиттин составы өзгөрбөйт; 3) электроддун потенциалы убакыттын функциясы болбойт, ал электролиттин составы жана анын температурасы менен аныкталат жана кайталанма же тең салмактуу электроддук потенциал деп аталат.

Электр-химиялык реакциясы бир багытта жүргөн тең салмаксыз электр-химиялык система төмөнкү белгилери менен айырмаланат:

1) аноддук жана катоддук электр-химиялык реакциялардын ылдамдыктары бирдей болбойт;

2) реакциянын бир багытта жүрүшүнүн натыйжасында электроддун массасы жана анын айланасындагы электролиттин составы өзгөрөт;

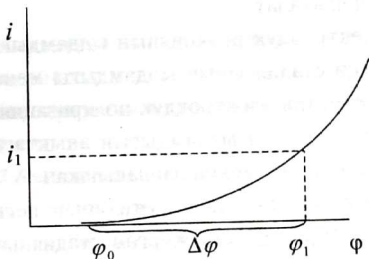
3) жалпысынан алганда, ток таасири астындагы электроддук потенциал  $\phi_1$  тең салмактуу электроддук потенциалга  $\phi_0$  дал келбейт жана анын чоңдугу токту күчүнөн көз каранды болот.

Электр-химиялык система аркылуу электр тогунун өтүшү химиялык айлануу менен гана байланышта болбостон, анын электрдик мүнөздөмөсүнүн, ток жок учурундагы баштапкы маанилерине салыштырмалуу, электрдик потенциалдардын жана ЭККнын чоңдуктарынын өзгөрүшүнө алып келет.

Электр тогу өткөндө электроддук потенциалдын маанисинин тең салмактуу маанисине салыштырмалуу өзгөрүшү электроддук поляризация деп аталат. Электроддук поляризация  $\Delta\phi$  ток таасири астындагы электроддук потенциал  $\phi_1$  менен тең салмактуу электроддук потенциалдын  $\phi_0$  айырмасына барабар

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_0 \quad (16.1)$$

$\varphi_1$  жана  $\Delta\varphi$  ток күчүнүн функциясы болушат. Электроддук потенциалдын ток күчүнөн  $I$  (же токту тун тыгыздыгынан  $i = \frac{I}{S}$ ) болгон көз карандылыгын поляризациялык ийри сызыктар көрсөтөт (16.1-сүрөт).



16.1-сүрөт. Поляризациялык ийри сызык

Электроддук реакциялардын жаратылышын түшүнүү үчүн поляризациялык ийри сызыктардын өзгөчөлүктөрүн изилдөө керек. Электр-химиялык процесстердин кинетикасын изилдөөнүн негизги методу поляризациялык ийри сызыктарды түшүрүү болот.

Ар кандай электроддук процесс, электрод менен эритменин бөлүнүү чегинде жүргөн жана бир нече иреттүү стадиялардан: реакцияга кирүүчү заттарды электродко жеткирүү; фазалардын бөлүнүү чеги аркылуу электрондорду жана иондорду которуу менен

байланышкан электр-химиялык реакциянын өзү (разряддашуу же нондошуу стадиясы); реакциянын продукталарын алып кетүүдөн турган татаал гетерогендик реакция болот. Электроддук реакциянын биринчи жана үчүнчү стадиялары масса которуу стадиялары деп аталат.

Электроддук реакциянын ылдамдыгы анын эң жай жүргөн стадиясынын ылдамдыгы менен аныкталат. Ошондуктан электроддук поляризациянын пайда болушу, процесстин ылдамдыгын аныктаган, м.а. эң жай жүргөн стадия менен байланышкан.

Электр-химиялык кинетиканын негизги маселелеринин бири эң жай жүргөн стадиянын жаратылышын аныктоо.

Процесстин ылдамдыгын аныктоочу стадия эң жай жүргөн же лимиттөөчү стадия деп аталат.

Эгерде жай жүргөн стадиянын жаратылышы, м.а. поляризациянын пайда болуу себеби белгилүү болсо, анда «поляризация» терминин ордуна «электрдик өтө чыңалуу» же жонокөй «өтө чыңалуу» (η) деген термин колдонулат. Ошентип, өтө чыңалуу, электроддук процесстин белгилүү стадиясынын жай жүрүшүнө милдеттүү болгон, электроддун поляризациясы.

Жай жүргөн стадиянын жаратылышына жараша өтө чыңалуунун ар түрдүү түрлөрү болот. Эгерде жай жүргөн стадия реакцияга катышуучуларды



транспортировка (жеткирүү же алып кетүү) болсо, анда электроддун жанында реакцияга кирүүчү заттардын концентрациясы өзгөрөт, м.а. поляризация пайда болот. Транспортировка менен байланышкан поляризация концентрациялык поляризация деп аталат.

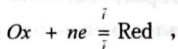
Электр-химиялык реакциянын жай жүрүшү менен байланышкан электроддук поляризация электр-химиялык поляризация же өтө чыңалуу деп аталат.

### *16.2. Басаңдаган (акырындаган) разряд теориясы. Суутектин бөлүнүшүнүн өтө чыңалуусу*

Фазалардын бөлүнүү чеги аркылуу заряддалган бөлүкчөлөрдү которуунун кинетикалык закон ченемдүүлүктөрүн сүрөттөгөн теория акырындаган разряд теориясы деп аталат. Ток таасири астындагы электроддук потенциалды токтун тыгыздыгы менен байланыштырган формуланы чыгарып 1930 ж. Эрдей-Груз жана Фальмер биринчи жолу акырындаган разряд теориясын сандык туюнтууга аракет жасаган. 1935 ж. бул теория А.А.Фрумкин тарабынан өрчүтүлгөн, ал электр-химиялык процесстердин кинетикасына кош электрдик катмардын таасирин биринчи жолу эсепке алган.

Акырындаган разряд теориясы биринчи жолу суутектин катоддук бөлүнүү процесси үчүн иштелип чыккан.

Төмөнкү электроддук процесстин ылдамдыгы электр-химиялык реакциянын ылдамдыгы менен аныкталат деп божомолдойбуз



Ox, Red - заттардын кычкылданган жана калыбына келген формалары; n - электрондордун саны;  $\vec{i}$ ,  $\overleftarrow{i}$  - түз жана тескери реакциялардын ылдамдыгы.

Процесстин жалпы ылдамдыгы түз жана тескери реакциялардын ылдамдыктарынын айырмасына барабар

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} \quad (16.2)$$

Тең салмактуу потенциалда, м.а.  $i = 0$  болгондо

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 , \quad (16.3)$$

$i_0$  - алмашуу тогу.

Электр-химиялык реакция стадиясынын акырындап жүрүшү менен шартталган потенциалдын жылышы электр-химиялык өтө чыңалуу деп аталат жана ал  $\eta$  тамгасы менен белгиленет:

$$\eta = \varphi_r - \varphi_0 \quad (16.4)$$

Акырындаган разряд теориясы электр-химиялык өтө чыңалууну аныктоого мүмкүндүк берет

$$\eta = a + b \lg i \quad (16.5)$$

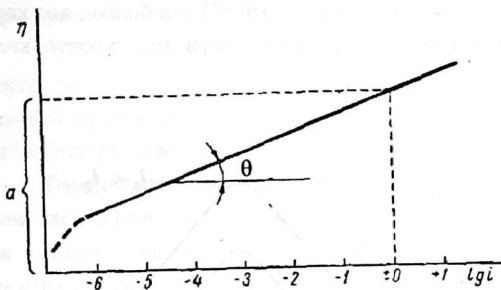
$a = - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$ ,  $b = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$ ;  $\alpha$  - которуу коэффициенти.

Бул коэффициент төмөнкү маанилерге ээ боло алат:

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

(16.5) теңдемени, биринчи жолу И. Тафель (1905) кислоталардын суудагы эритмелеринен суутектин бөлүнүшүн изилдөөдө алган, ошондуктан ал теңдеме Тафельдин теңдемеси деп аталат.

Тафельдин теңдемеси өтө чыналуунун токтун тыгыздыгынан болгон көз карандылыгын көрсөтөт жана түз сызыктын жантайышы боюнча ( $\eta$ -lg*i* координатасында)  $\alpha$ ,  $b$  коэффициенттерин, алмашуу тогун  $i_0$  аныктоого мүмкүндүк берет (16.2-сүрөт).



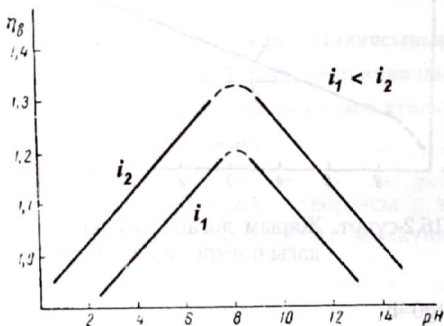
16.2-сүрөт. Жарым логарифмалык координатадагы поляризациялык ийри сызык

$$\operatorname{tg}\theta = b \quad (16.6)$$

$\eta$  металлдын жаратылышынан (электроддун материалынан) көз каранды, анткени  $\alpha$  жана  $b$  константалары металлдын жаратылышынан көз каранды.

$\alpha$  константасы  $i = 1 \text{ A/cm}^2$  болгондогу  $\eta$  га туура келет, ал эми  $b$  константасы  $i$  нин он эсе өзгөрүшүндөгү  $\eta$  өзгөрүшүн берет,  $\alpha$  константасы катод болгон металлдын жаратылышынын өзгөрүшү менен кеңири чекте өзгөрөт: Pt үчүн - 0,1 В, Pb үчүн - 1,5 В чейин. Көпчүлүк металлдар үчүн  $b$  константасынын чоңдугу 0,12 жакын болот.

Суутектин бөлүнүшүнүн өтө чыңалуусу эритменин суутектик көрсөткүчүнөн (pH) көз каранды. Суутектин бөлүнүшүнүн өтө чыңалуусунун эритменин pH нан көз карандылыгы сымап катоддору үчүн толугураак изилдеген.  $\eta$  нын pH тан болгон көз карандылыгы сымап электроду үчүн 16.3-сүрөттө келтирилген.



16.3-сүрөт.  $\eta$  нын эритменин pH нан көз карандылыгы

Суутектин бөлүнүшүнүн өтө чыңалуусу максималдуу мааниге нейтралдуу эритмелерде ээ болот жана рН тын нейтралдуу чекиттин эки жагына жылышы менен ал сызыктуу азаят.  $\eta$  температуранын жогорулашы менен да азаят.

### **16.3. Электролиз. Фарадейдин закондору**

Электр тогу электр-химиялык система аркылуу өткөндө электроддордо калыбына келүү жана кычкылдануу процесстери жүрөт. Электр тогунун таасири менен жүргөн калыбына келүү жана кычкылдануу процесстери электролиз деп аталат.

Электр-химиялык система аркылуу өткөн электр саны менен реакцияга катышкан заттардын санынын ортосундагы көз карандылыкты Фарадейдин закондору аныктайт.

Фарадейдин биринчи закону система аркылуу өткөн электр саны менен реакцияга катышкан заттардын санынын ортосундагы түз пропорциялуулукту көрсөтөт. Фарадейдин биринчи законунун математикалык туюнтулушун төмөнкү түрдө жазууга болот:

$$\Delta m = K_3 I t = K_3 \cdot q, \quad (16.7)$$

$\Delta m$  - реакцияга кирген заттын массасы, г;  $K_3$  - пропорционалдуулуктун коэффициенти;  $I$  - ток күчү;  $t$  - процесс жүргөн убакыт;  $q$  - электр саны,  $q = I \cdot t$ .

Эгерде  $q = 1$  болсо, анда  $\Delta m = K_3$ . Ошондуктан  $K_3$ , система аркылуу бирдик электр саны өткөндө, ре-

акцияга кирген заттын санын көрсөтөт жана электр-химиялык эквивалент деп аталат.  $K_3$  нин чоңдугу заттын жаратылышынан жана электр санынын бирдигинен көз каранды болот.  $K_3$  нин маанилери маалыматтагычтарда келтирилген.

Фарадейдин экинчи закону белгилүү электр саны өткөндө реакцияга кирген заттын саны менен анын жаратылышынын ортосундагы байланышты аныктайт. **Фарадейдин экинчи закону төмөнкүдөй окулат: өткөн электр саны турактуу учурда реакцияга кирген заттардын массалары бири-бири менен алардын химиялык эквиваленттеринин катышындай катышта болот.**

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = \text{const} \quad (16.8)$$

Эгерде электр санынын бирдиги катарында фарадей алынса, анда

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= F \cdot K_{3,1} = A_1; \quad \Delta m_2 = F \cdot K_{3,2} = A_2; \\ \Delta m_3 &= F \cdot K_{3,3} = A_3 \end{aligned} \quad (16.9)$$

$q = 1 F$  болгондо  $F \cdot K_3$  аныктамасы боюнча төмөнкүчү алабыз:

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = \text{const} = 1 \quad (16.10)$$

Акыркы теңдеме Фарадейдин эки законун бир жалпы закон түрүндө бириктирүүгө мүмкүндүк берет. **Биргелешкен закон боюнча, бир фарадейге (95000 К) бара-**

бар болгон электр саны ар кандай заттын 1 г-экв тин электр-химиялык өзгөртөт.

Бирок, көпчүлүк учурда, Фарадейдин закондорунун негизинде күткөнгө караганда, берилген заттын аз саны электр-химиялык өзгөрүүгө учурайт, анткени электр тогунун кандайдыр бир бөлүгү жардамчы (кошумча) реакциялардын жүрүшүнө сарпталат.

Ошондуктан кошумча реакциялардын таасирин эсепке алуу үчүн токтук чыгыш  $V_T$  түшүнүгү киргизилген. Токтун чыгышы каралып жаткан электроддук реакциянын үлүшүнө туура келген электр санынын бөлүгүн көрсөтөт:

$$V_T = \frac{q_i}{\sum q_i} \quad (16.11)$$

$q_i$ -каралган реакцияга сарпталган электр саны;  $\sum q_i$  - система аркылуу өткөн жалпы электр саны.

Токтук чыгышты процент менен туюнтууга болот:

$$V_T = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100\% \quad (16.12)$$

Токтук чыгышты, өзгөргөн заттын санынын  $\Delta m_n$ , ток толугу менен ошол реакцияны ишке ашыруу үчүн жумшалганда реакцияга кирген заттын санына  $\Delta m_p$  болгон катышы катарында аныктоого болот:

$$V_T = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_p} \cdot 100\% \quad (16.13)$$

Эгерде мүмкүн болгон бир нече электроддук реакциялардын ичинен керектүүсү бирөө болсо, анда ошол реакция боюнча токтук чыгыш эң жогору болуу керек.

#### ***16.4.Металлдардын коррозиясы жана коррозиядан сактоо методдору***

Сырткы чөйрөнүн таасири астында металлдардын өз алдынча бузулуу процесси коррозия деп аталат. Металлдардын химиялык, биохимиялык жана электр-химиялык коррозиясын айырмалашат.

Металлдардын химиялык коррозиясы кургак газдардын, органикалык заттардын таасири астында, металлдардын өз алдынча бузулушу болот. Химиялык коррозия кадимки гетерогендик химиялык реакциянын закондоруна таянат.

Биохимиялык коррозия же биокоррозия, металлдарды тамак-аш чөйрөсү катарында колдонгон же металлга терс таасир этүүчү продуктыларды болуп чыгарган, ар түрдүү микроорганизмдердин таасири менен жүрөт. Биокоррозия көпчүлүк учурда коррозиянын башка түрлөрү менен бирге болот. Анын өрчүшүнө белгилүү составдагы кыртыш, балчык суулары жана кээ бир органикалык продуктылар ыңгайлуу болот.

Коррозиянын түрлөрүнүн ичинен электр-химиялык коррозия көп жолугат жана металлдар



үчүн өтө коркунучтуу болот. Ал суунун буусу бар газ атмосферасында (атмосфералык коррозия), жер кыртышында (кыртыштык коррозия) жана эритмелерде (суюктук коррозия) жүрүшү мүмкүн. Электр-химиялык коррозия электр-химиялык кинетиканын закондоруна баш ийет. Анын ылдамдыгын Фарадейдин законунун негизинде аныктоого болот.

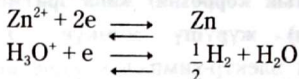
Кеңири таралган атмосфералык коррозия, металлдардын бетине суунун адсорбцияланышынын, конденсацияланышынын же түз эле тийишинин негизинде жана анда коррозияга активдүү болгон газдар жана туздар ( $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NaCl$  ж.б.) эригенде пайда болгон, электролиттердин жука катмарында жүрөт.

Электр-химиялык коррозиянын жүрүшүн цинктин кислотада эрүү мисалында карап көрөбүз. Цинкти  $HCl$  дун эритмесине салганда анын бетинде суутектин иондорунун разряды жүрөт. Анткени цинктин тең салмактуу потенциалы  $\varphi_{Zn^{2+} / Zn}$ , суутектин тең салмактуу потенциалына  $\varphi_{H^+ / H_2}$  салыштырмалуу терс болот. Суутек иондорунун разряды электронду металлдан алуу менен жана цинктин потенциалын аноддук областка жылдыруу менен жүрөт. Суутектин бөлүнүшүнүн ылдамдыгы төмөндөйт, ал эми цинктин эрүү ылдамдыгы жогорулайт.

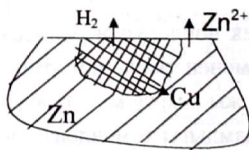
Ошентип, цинктин туз кислотасында эрүү процесси



эритмеде жүргөн электр-химиялык реакциялардын натыйжасы болот:



Жогорку мисалда таза металлдардын коррозиясын карадык. Практикада металлдардын составында ар турдүү кошулмалар болот, алар коррозиянын ылдамдыгына таасир этет. Составында жез болгон цинктин коррозиясын карап көрөбүз. Жездин тең салмактуу потенциалы, цинктин потенциалына караганда оң болот. Ошондуктан негизги элемент менен аралашма микроскопиялык гальваникалык элементти түзөт жана ток пайда болот. Металлдын ичинде электрон цинктен жезге өтөт, ал эми эритмеде тескерисинче болот. Цинктин потенциалы аноддук областька жылат, ошондуктан цинктин аноддук эрүүсү күчөйт, ал эми суутектин цинкте бөлүнүп чыгуусу азаят. Ошол учурда кошулманын (жездин) бетинде суутектин бөлүнүп чыгуусу жогорулайт (16.4-сүрөт).



16.4-сүрөт. Электр-химиялык коррозиянын схемасы

Коррозиядан сактоонун негизги методдорунун бири металлды катоддук поляризациялоо. Металлдын потенциалы терс мааниге жылганда анын аноддук эрүүсүнүн ылдамдыгы азаят, ал эми суутектин бөлүнүүсү көбөйөт. Ошондуктан катоддук поляризациялоо коррозиянын ылдамдыгын басаңдатат. Катоддук поляризациялоону сырткы ток булагынын жардамы менен түзүүгө болот. Бул метод катоддук коргонуу (сактануу) методу деп аталат.

Керектүү металлды коррозиядан сактоо үчүн протектордук деп аталган методду колдонууга болот. Бул метод боюнча негизги металл, чыңалуу катарында сол жактан орун алган металл (протектор) менен туташтырылат. Көпчүлүк учурда протектордук коргоо методунда протектор катарында магний же алюминий колдонулат. Алардын жардамы менен рельстерди, мачталарды ж.б. конструкцияларды коррозиядан сактоого болот. Темирден жасалган буюмдарды цинк менен каштоо протектордук коргоо методуна мисал болот. Бул учурда темир-катод, ал эми цинк - анод болот.

Металлдарды коррозиядан (сактоо) коргоо үчүн, металлдардын аноддук эрүүсүнүн, суутектин бөлүнүүсүн же бул эки процесстин ылдамдыгын төмөндөткөн заттарды - ингибиторлорду колдонууга болот. Ингибитор катарында молекуласында амин-, имин-, тио- ж.б. группалары бар органикалык заттар

колдонулат. Бул заттардын ингибиторлук таасири алардын металлдын бетинде адсорбцияланышы менен байланышкан.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Электролиз кубулушун түшүндүргүлө.
2. Фарадейдин закондорунун формулировкасын бергиле.
3. Фарадейдин закондорунун математикалык туюнтулушун жазгыла.
4. Электроддордун поляризацияланышынын себеби эмнеде ?
5. Акырындаган разряд теориясын түшүндүргүлө.
6. «Өтө чыңалуу» термини эмнени билдирет ?
7. Тафельдин теңдемесин жазгыла.
8. Суутектин бөлүнүшүнүн өтө чыңалуусу кандай параметрлерден көз каранды ?
9. Металлдардын коррозия кубулушун түшүндүргүлө.
10. Коррозиянын кандай түрлөрү бар ?
11. Электр-химиялык коррозия менен химиялык коррозиянын айырмачылыктары эмнеде ?
12. Коррозиядан сактоонун кандай методдору бар?

## *БЕШИНЧИ БӨЛҮМ*

### **КОЛЛОИДДИК ХИМИЯ**

#### *Кириш сөз*

Дисперстик системалардын жана беттик кубулуштардын физикалык химиясын үйрөтүү - коллоиддик химиянын милдети.

Физикалык химия сыяктуу эле, коллоиддик химия физикага жана химияга чектеш илим. Ошондуктан ал физиканын жана химиянын закондоруна жана закон ченемдүүлүктөрүнө негизделет.

Коллоиддик химиянын изилдөө объектилери коллоиддик системалар болот. ХХ кылымдын башталышына чейин коллоиддер жөнүндөгү илим, негизинен, жогорку дисперстүү системалардын касиеттерин жана коллоиддик эритмелерди даярдоо методдорун сүрөттөөдөн турган.

Коллоиддердин касиеттеринин изилдениши жана көп сандагы эксперименталдык материалдардын чогулушу, коллоиддик системалардын кадимки физиканын жана химиянын чегине туура келбегендигин көрсөткөн. Ошондуктан чогулган материалдарды түшүндүү үчүн ар түрдүү гипотезалар жана теориялар сунуш кылынган, ошондой эле жогорку дисперстүү системаларды изилдөө үчүн атайын методдор (ультрамикроскопия, нефелометрия, ультрафильтрация, электрондук микроскопия, ж.б.) иште-

лип чыгылган. Алар коллоиддик окууну өзүнчө атайын илим катарында бөлүүгө мүмкүндүк берген. Башында коллоиддик химия физикалык химиянын бөлүгү болгон.

Иш жүзүндө коллоиддик процесстер байыркы Кытайда, Индияда, Египетте, Римде тамак даярдоодо, терини иштетүүдө, кездемелерди боедо ж. б. кеңири колдонулган.

Коллоиддик химия илим катарында XIX кылымдын ортосунда пайда болгон. Анын пайда болушу англиялык окумуштуу Г.Грэмдин иштери менен байланышкан. Ал жаныбарлардан алынган мембраналар аркылуу ар кандай заттардын диффузиясынын ылдамдыгын изилдөөдө кээ бир заттар мембрана аркылуу тез өтүп, оңой кристаллдашканын, ал эми башкалары мембрана аркылуу өтпөгөнүн жана кристаллдашпаганын байкаган. Мембрана аркылуу өткөн заттарды кристаллоиддер, ал эми өтпөгөндөрү коллоиддер (клейге окшоштор) деп атаган. Кристаллоиддер (кант, аш тузу, ж.б.) анык эритмелерди, ал эми коллоиддер (клей, казеин, кремний кислотасы, ж.б.) коллоиддик эритмелерди пайда кылат. Бирок бир эле зат шартка жараша кристаллоиддик да жана коллоиддик да касиеттерге ээ болушу мүмкүн. Мисалы, аш тузу сууда кадимки кристаллоид болот, ал эми бензолдо эриткенде коллоиддик эритмени пайда кылат, ошондой эле самын сууда коллоиддик эритмени пай-

да кылат, ал эми спирттик эритмеде кристаллоиддик касиетке ээ болот. Ошондуктан заттарды коллоиддерге жана кристаллоиддерге бөлүү шарттуу болот. Заттардын кристаллоиддик жана коллоиддик абалдары деп айтуу туура болот.

Өнөр-жай жана тамак-аш товарларын өндүрүүдө коллоиддердин жана коллоиддик-химиялык процесстердин мааниси чоң. Тамак даярдоодо, татаал коллоиддик системалар болгон май, маргарин, майонез, каймак, сүт кеңири колдонулат. Балмуздакты, ар түрдүү кондитердик продуктыларды, сүт продуктыларын даярдоо, ошондой эле нан бышыруунун, шараптарды даярдоонун, пиво кайнатуу ж.б. тамак-аш өндүрүү коллоиддик-химиялык процесстерге негизделген.

Жасалма жибекти (вискозальк, жез-аммиактык, ацетаттык), синтетикалык булаларды (капрон, лавсан ж.б.) өндүрүүдө, көбүү, эрүү килкилдек пайда кылуу, агрегациялоо, коагуляциялоо, чөгүү, пепитизация, адсорбция ж.б. коллоиддик - химиялык процесстери чоң мааниге ээ.

Өсүмдүктөрдүн, жаныбарлардын, жасалма жана синтетикалык булаларды бое, терини иштетүү, өсүмдүктөрдүн, жаныбарлардын тамактанышы жана өсүшү коллоиддик - химиялык процесстерге негизделген.

Металлургияда, керамикалык буюмдарды, цемент, пластикалык массаларды, жасалма баалуу таштарды, түстүү айнек, жасалма тери, кагаз, картон, самын, майлоочу материалдарды, боекторду, пигменттерди ж. б. өндүрүдөө коллоиддик-химиялык процесстердин мааниси чоң.

Жогорку молекулалуу кошулмалар же полимерлер деп аталган чоң молекулалуу заттардын өзүнчө классы бар. Буларга белоктор, целлюлоза, каучук жана бир катар синтетикалык продукталар кирет. Алардын эритмелеринин касиеттери коллоиддик эритмелердин касиеттерине окшош келет, ошондуктан аларды коллоиддик химия изилдейт.



## 17-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМАЛАР ЖАНА АЛАРДЫ АЛУУНУН МЕ- ТОДДОРУ

### *17.1. Коллоиддик системалардын жалпы мүнөздөмөсү*

Коллоиддик эритмелер, бир зат башка заттын ичинде ар түрдүү өлчөмдөгү бөлүкчөлөр түрүндө таралган системаларга, дисперстик системаларга кирет. Майдаланган зат тараган чөйрө дисперстик чөйрө, ал эми таралган заттар - дисперстик фаза деп аталат. Ошентип, дисперстик система дисперстик чөйрөдөн жана дисперстик фазадан турат. Дисперстик системалар гетерогендик болот. Алар көп түрдүү, жаратылышта көп таралган жана техникада кеңири колдонулат.

Дисперстик системалар дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн чоңдугу же дисперстик фазанын жана дисперстик чөйрөнүн агрегаттык абалдары жана жаратылыштары боюнча классификацияланат.

Дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн чоңдугу боюнча дисперстик системаларды шарттуу түрдө төмөнкү группаларга бөлүүгө болот.

**Кесек дисперстүү системалар** . Бөлүкчөлөрүнүн чоңдугу 0,1 мкм ден ( $10^{-7}$  м) жогору болот. Аларга дисперстик фазасы катуу бөлүкчөлөрдөн турган, суспензиялар, порошоктор жана дисперстик фазасы

тамчы түрүндөгү суюктук болгон, эмульсия кирет. Суспензияга ылайланган суу, ал эми эмульсияга сууда майдын майда тамчыларынын бөлүнүшү мисал болот.

**Коллоиддик системалар.** Бөлүкчөлөрүнүн чоңдугу 0,1 мкм ден 1 ммкм ( $10^{-7}$  –  $10^{-9}$  м ден) чейин болот. Коллоиддик системалардын бөлүкчөлөрү өлчөмдөрү боюнча чөйрөнүн молекулаларынан (иондордон) чоң, ошондуктан коллоиддик бөлүкчө чөйрө чектик бет пайда болот.

**Анык эритмелер (молекулалык жана ион - дисперстик системалар).** Бөлүкчөлөрдүн өлчөмү  $10^{-9}$  м ден (1 ммкм) кичине. Аларга туздардын, кислоталардын, негиздердин ж.б. заттардын эритмелери кирет.

Дисперстик фазанын жана дисперстик чөйрөнүн агрегаттык абалдары боюнча дисперстик системалар төмөндөгүдөй группаларга бөлүнөт (17.1-таблица).

Суюк чөйрөсү бар коллоиддик эритмелер золдор (латынча *Solutus* - эриген) деп аталат. Суу коллоиддик эритмелери гидрозолдор деп аталат.

Дисперстик фазанын жана дисперстик чөйрөнүн бөлүкчөлөрүнүн өз ара аракеттенишүүсүнүн мүнөзү боюнча дисперстик системалар лиофилдик жана лиофобдук болуп бөлүнөт.

Эгерде лиофилдик системанын дисперстик чөйрөсү суу болсо, анда мындай системалар гидрофилдик деп аталат. Мисалы, самындын, кээ бир белоктордун ж.б. эритмелери.

17.1-таблица

**Фазанын жана чөйрөнүн агрегаттык абалдары  
боюнча дисперстик системалардын  
классификациясы**

Дисперстик фаза	Дисперстик чөйрө	Белгилениши	Дисперстик системалардын мисалдары
Катуу	Газ	к/г	Тамеки түйүнү; цемент, кант ж.б. чаңдар
Катуу	Суюк	к/с	Суспензиялар, муздак сүт; металлдардын коллоиддик эритмелери
Катуу	Катуу	к/к	Металлдык куймалар; жасалма баалуу таштар; түстүү айнектер ж.б.
Суюк	Газ	с/г	Аэрозолдор; туман, булут, чагылган органикалык заттар ж.б.
Суюк	Суюк	с/с	Эмульсиялар: ысык сүт; майдын суудагы эмульсиясы; нефтидеги суу; суу-агы бензин ж.б.
Суюк	Катуу	с/к	Суюктугу бар жаратылыш минералдары: жемчуг, опал ж.б.
Газ	Газ	г/г	Дисперстик система болбойт
Газ	Суюк	г/с	Ар түрдүү көбүктөр: пивонун, самындын ж.б.
Газ	Катуу	г/к	Катуу көбүктөр: пенопластар; пензалар ж.б.

Лиофобдук системаларда чөйрөнүн молекулалары менен дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн ортосунда аракеттенишүү өтө начар болот. Дисперстик чөйрөсү суу болгон лиофобдук системалар гидрофобдук системалар деп аталат. Мисалы, коллоиддик абалдагы көпчүлүк металлдар, майдын суудагы эмульсиясы ж.б.

Жогоруда айтылгандай коллоиддик абалдын негизги өзгөчөлүгү - дисперстик системанын гетерогендүүлүгү. Коллоиддик система эки жана андан ашык фазалардан турат.

Системанын гетерогендүүлүгү эки белги менен мүнөздөлөт: 1) система ээлеген мейкиндиктин өзүнчө областтарынын касиеттеринин айырмачылыгы; 2) ошол областтардын ортосунда реалдуу физикалык бөлүнүү бетинин болушу.

Дисперстик системанын касиеттерин, негизинен, коллоиддик бөлүкчөнүн дисперстик даражасы аныктайт жана ал майдаланган заттын бөлүкчөлөрүнүн сызыктуу өлчөмү менен сандык мүнөздөлөт. Канчалык бөлүкчөнүн өлчөмү кичине болсо, ошончолук дисперстүүлүк чоң, жана тескерисинче. Ошондуктан дисперстүүлүк бөлүкчөнүн өлчөмүнө тескери болгон чоңдук:

$$D \sim \frac{1}{a}, \quad (17.1)$$

$D$  - коллоиддик системанын дисперстүүлүгү;  $\alpha$  - дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү (радиус же диаметр).

Заттарды майдалаганда, алардын жалпы массасы жана көлөмү өзгөрүүсүз калат, ал эми бөлүкчөлөрдүн санынын өсүшү менен бирге алардын жалпы суммардык бети өсөт.

Дисперстик фазанын масса же көлөм бирдигине туура келген, ошол фазанын бөлүкчөлөрүнүн жалпы бети салыштырма бет деп аталат.

$$S_0 = \frac{S}{m} \quad \text{же} \quad S_0 = \frac{S}{V}, \quad (17.2)$$

$S_0$  - дисперстик системанын салыштырма бети;  $S$  - дисперстик фазанын жалпы бети;  $m, V$  - дисперстик фазанын массасы жана көлөмү.

Дисперстик фазасынын бөлүкчөлөрү сфералык формага ээ болгон системанын салыштырма бети бөлүкчөлөрдүн диаметрине тескери пропорциялуу:

$$S_0 = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{d/2} = 6d^{-1} \quad (17.3)$$

Дисперстик фазасынын бөлүкчөлөрү кубдук формага ээ болгон системанын салыштырма бети бөлүкчөлөрдүн сызыктуу өлчөмүнө тескери пропорциялаш:

$$S_0 = \frac{S}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a} = 6a^{-1} \quad (17.4)$$

Дисперстик фазасынын бөлүкчөлөрү ар түрдүү формага ээ болгон системалар үчүн салыштырма беттин жалпы туюнтулушу төмөнкүдөй болот:

$$S_0 = k\alpha^{-1}, \quad (17.5)$$

$k$  - бөлүкчөнүн формасынан көз каранды болгон коэффициент;  $\alpha$  - бөлүкчөнүн сызыктуу өлчөмү.

(17.3), (17.4), (17.5) теңдемелер боюнча салыштырма бет системанын дисперстүүлүгүн мүнөздөйт.

### ***17.2. Коллоиддик системаларды алуунун методдору***

Дисперстүүлүгү боюнча коллоиддик эритмелер кесек дисперстүү системалар менен анык эритмелердин ортосунан орун алат, ошондуктан аларды төмөнкү жолдор менен алууга болот: а) ири бөлүкчөлөрдү майдалоо же дисперсиялоо менен коллоиддик бөлүкчөлөрдү алуу (дисперсиялык метод); б) молекулаларды жана иондорду агрегациялоо (ирилештирүү) менен коллоиддик бөлүкчөлөрдү алуу (конденсациялык метод).

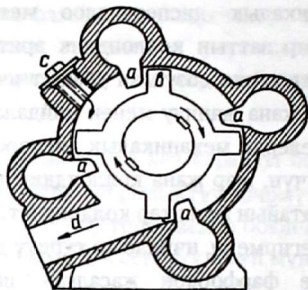
Дисперсиялык методко, жабышкан бөлүкчөлөрдү ажыратууга негизделген, пепитизация методу жакын болот.

**Дисперсиялык методдор.** Коллоиддик эритмелерди (золдорду) дисперсиялык жол менен алуу үчүн механикалык, ультра үн жана электрдик методдор колдонулат.

Механикалык дисперсиялоо методу менен кандайдыр бир заттын коллоиддик эритмесин алуу үчүн ошол зат көпкө созулган убакыт ичинде ургалдуу сүртүлүү жана жанчуу менен майдаланат. Коллоиддик эритмелерди механикалык дисперсиялоо жолу менен алуу үчүн, шар жана коллоиддик тегирмендер деп аталган, атайын аспаптар колдонулат.

Шар тегирмени, ичинде ар түрдүү диаметрдеги болоттон же фарфордон жасалган шарлары бар көңдөй цилиндрден турат. Майдалануучу зат, электромотордун жардамы менен айланган цилиндрге салынат. Цилиндрдеги шарлардын кыймылынын негизинде заттар дисперсияланат. Шар тегирмендери күкүрттүн, графиттин, ар түрдүү минералдык боектордун ж.б. жогорку дисперстүү порошокторун алуу үчүн техникада кеңири колдонулат. Бул тегирмендерде заттардын дисперстенүү даражасы салыштырмалуу төмөн; алынган бөлүкчөлөрдүн диаметри  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $6 \cdot 10^{-5}$  м (50-60 мк) болот.

Жогорку дисперстүүлүктөгү бөлүкчөлөрдү алуу үчүн атайын коллоиддик тегирмендер колдонулат. Коллоиддик тегирмендердин ар түрдү конструкциялары белгилүү. Плауссондун конструкциясындагы (1820-ж.) коллоиддик тегирмен, ичинде минутасына 20000 айланууга жөндөмдүү болгон атайын калакчалары бар ротордон, көңдөй өркөчтүү цилиндрден турат.



17.1-сүрөт. Коллоиддик тегирмендин схемасы

Мындай тегирменде зат ротордун калакчалары (а) менен цилиндрдин өркөчтөрүнүн (в) ортосундагы мейкиндикте ротордун тез айланышынын негизинде майдаланат. Мындай тегирменде заттын дисперстенүү даражасы 0,1 - 1 мк ( $10^{-7} - 10^{-6}$  м) болот. Дисперстик жол менен коллоиддик эритмелерди алууда, дайыма, майдаланган бөлүкчөлөрдүн бири-бирине жабышышына тоскоолдук кылуу үчүн стабилдештирүүчү заттар - стабилизаторлор колдонулат.

Коллоиддик тегирмендер жогорку өндүрүмдүү келет. Мисалы, графитти шар тегирменинде майдалоо бир нече суткада жүрсө, ал эми коллоиддик тегирменде 20 мин. талап кылынат.

Акыркы жылдары ультра үндүн жардамы менен заттарды коллоиддик системанын дисперстүүлүгүнө чейин майдалоо кеңири колдонулууда. Бул ме-



тод боюнча суюктуктагы заттардын дисперцияланышы, системанын, тез алмашып турган, кысылышынын жана кеңейишинин таасири астында жүрөт. Ультра үн аспабы жогорку өндүрүмдүүлүгү менен айырмаланат. Анын жардамы менен ар түрдүү заттарды дисперсиялоого болот.

Г.Бредиг сунуш кылган электрдик майдалоо жолу (1898-ж.) алтындын, күмүштүн, платинанын золдорун алуу үчүн чоң мааниге ээ. Ал, коллоиддик эритмеси алынуучу металлдан жасалган жана сууга салынган, эки электрод аркылуу электр жаасын өткөрүүгө негизделген. Бул учурда электроддор майдаланат жана сууда металлдын золу пайда болот.

**Пептизация методу.** Пептизация методу кээде химиялык дисперсиялоо методу деп аталат. Сууда эрибеген кээ бир чөкмөлөр кандайдыр бир заттарды таасир эткенде коллоиддик эритмени пайда кылат. Бул методду биринчи жолу биохимиктер иштеп чыккан жана аны пептизация методу, ал эми таасир эткен заттарды пептизатор деп аташкан. Пептизация учурунда бөлүкчөлөрдүн дисперстенүү даражасы өзгөрбөйт, алар бири-биринен гана ажырайт.

Пептизаторлор чөкмөнүн коллоиддик бөлүкчөлөрүнүн бетине адсорбцияланууга жөндөмдүү келет, ошондуктан алардын золго өтүшүнө мүмкүндүк берет. Бул учурда чөкмөнүн бөлүкчөлөрүнүн орто-

сундагы аракеттенишүү начарлайт. Пептизаторлор катарында электролиттер колдонулат.

Пептизация жолу менен көпчүлүк металлдардын гидроксиддеринин, жаңы пайда болгон, борпон чөкмөлөрүнөн коллоиддик эритмелерди алууга болот, мисалы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ж.б.

**Конденсациялык методдор.** Конденсациялык методдор физикалык жана химиялык болуп бөлүнөт.

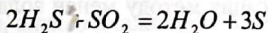
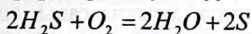
Буулануучу заттын молекулаларынын түздөн-түз конденсациялоо методу жана эриткичти алмаштыруу методу физикалык болот. Суюктуктун бууларын муздатуу менен түздөн-түз конденсациялоонун негизинде туман алынат. Ушул жол менен жаратылышта булут жана туман пайда болот. Стабилдештирүүчү заты бар суюктук аркылуу кандайдыр бир заттын буусун өткөрүү менен жетишээрлик туруктуу золду алууга болот. Кайнаган сымаштын, күкүрттүн жана селендин бууларын муздак суу аркылуу өткөргөндө алардын коллоиддик эритмелери пайда болот. С.З.Рогинский жана А.И.Шольников тарабынан физикалык методдун өркүндөтүлгөн жолу сунуш кылынган. Ал метод, вакуумда өтө муздатылган бетте эриткич менен дисперсиялануучу заттын бууларынын бир убакытта конденсацияланышына негизделген. Муздатылган бет заттардын катуу аралашмасынын катмары менен капталат, ал эми катмарды эриткенде коллоиддик эритме алынат. Бул метод щелочту ме-

таллдардын органикалык суюктуктардагы (бензолдогу, толуолдогу, гександагы ж.б.) золдорун алууда колдонулат.

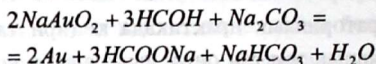
Лабораториялык практикада кеңири таралган жана техникалык жақтан оңой ишке ашкан коллоиддик системаларды алуу жолдорунун бири эриткичти алмаштыруу методу болот. Ал, эрүүчү зат эрүүбөөчүгө же начар эрүүчүгө айлана турган кылып, чөйрөнү өзгөртүүгө негизделген. Мисалы, күкүрт жана канифоль этил спиртинде анык эритмени пайда кылат. Сууда күкүрт жана канифоль практика жүзүндө эрибейт, ошондуктан алардын спирттеги эритмесине сууну кошкондо күкүрттүн же канифолдун молекулалары конденсацияланып ири агрегаттарга айланат жана коллоиддик эритме пайда болот.

Коллоиддик эритмелерди алуунун көпчүлүк конденсациялык методдорунун негизинде ар түрдүү кычкылдануу, калыбына келүү, орун алмашуу, гидролиз ж.б. реакциялары жатат. Бул реакциялардын натыйжасында молекулалык же иондук эритмелер, эритилген затты начар эрүүчү абалга өткөрүү менен, коллоиддик эритмеге айланат.

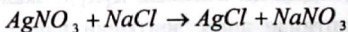
Күкүрттүү суутекти абанын кычкылтеги менен же күкүрттүн кош оксиди менен кычкылдандырганда күкүрттүн золун алууга болот:



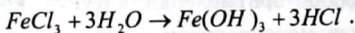
Алтындын тузун формальдегид менен металл-га чейин калыбына келтиргенде алтындын золунун пайда болуу схемасы төмөнкүдөй туюнтулат



Кээ бир коллоиддик эритмелерди орун алмашуу химиялык реакциясынын натыйжасында алууга болот. Орун алмашуу реакциясы менен күмүштүн хлоридинин золу алынат



Ар түрдүү металлдардын золдорун алардын туздарынан гидролиз реакциясын колдонуу менен алууга болот, эгерде ошол реакциянын негизинде металлдын начар эрүүчү гидроокиси пайда болсо. Мисалга, темирдин хлоридинин гидролизинин негизинде темирдин начар эрүүчү гидроокиси алынат



### **17.3. Коллоиддик эритмелерди тазалоо методдору**

Ар кандай методдор менен алынган коллоиддик эритмелердин составында ошол эритменин туруктуулугуна терс таасир эткен молекула же ион түрүндөгү аралашмалардын болушу мүмкүн. Ал аралашмаларды баштапкы материалдын составында болгон заттар, стабилизатордун ашыкча саны, ошондой эле химиялык конденсация методу менен золду алуу процессинде пайда болгон реакциянын кошумча про-

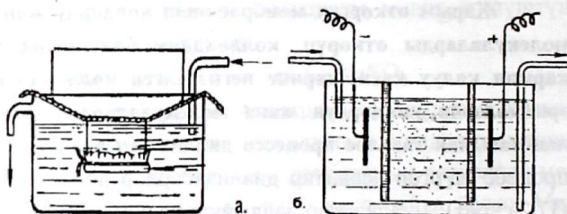
дуктылары түзөт. Аралашмалар, өзгөчө электролиттер, золдордун туруктуулугун кескин төмөндөтөт. Ошондуктан, алынган коллоиддик эритмени тазалоого туура келет.

Коллоиддик эритмелерди аралашмалардан тазалоонун кеңири таралган методдоруна диализ жана ультра фильтрация кирет.

**Жарым өткөргүч мембрананын иондорду жана молекулаларды өткөрүп, коллоиддик бөлүкчөлөрдү кармап калуу касиеттерине негизделген коллоиддик эритмелерди иондордун жана молекулалардын аралашмасынан тазалоо процесси диализ деп аталат.** Ал процесс жүргөн аспаптар диализаторлор деп аталат (17.2-сүрөт). Диализатор, ылдыйкы тешиги мембрана менен жабылган идиш болот. Коллоиддик эритмеси бар бул идиш таза суу куюлган башка идишке салынат. Мембрана аркылуу өтүүгө жөндөмдүү болгон, коллоиддик эритменин составындагы, иондор жана молекулалар сууга (эриткичке) өтөт. Эгерде суу тез-тез алмаштылырып турса, анда коллоиддик эритмени аралашмалардан тазалоого болот. Кадимки диализатордо жүргүзүлгөн диализ процесси көп убакытты талап кылат.

Коллоиддик эритмелерди өнөр жайда электролиттерден тез жана толук тазалоо үчүн электр диализ колдонулат. Бул процесс, турактуу токту колдонуу менен, электр диализатордо жүргүзүлөт. Электр диа-

лизатор эки мембрана менен (17.2-сүрөт) үч бөлүккө бөлүнгөн идиштен турат. Идиштин ортоңку бөлүгүнө коллоиддик эритме куюлат, ал эми четки эки бөлүккө таза суу (эриткич) куюлуп электроддор салынат. Электроддорду токко туташтырганда электролиттин иондору мембрана аркылуу токтоосуз өтөт, ал эми коллоиддик бөлүкчөлөр ортоңку бөлүктө кала берет.



17.2-сүрөт. Диализатордун (а) жана электр диализатордун (б) схемасы

Электр диализ таза клейди жана желатинаны алуу, өңдөө заттарын, боекторду, эфирлерди, белокторду ж.б. тазалоо үчүн колдонулат.

Коллоиддик эритмелерди жарым өткөргүч мембрана аркылуу фильтрлөө жолу менен дисперстик фазаны дисперстик чөйрөдөн бөлүү процесси ультра фильтрация деп аталат. Ультра фильтрация учурунда коллоиддик бөлүкчөлөр фильтрде (мембранада) калат, ал эми составында электролит болгон фильтрат эриткичке өтөт.

### **Текшерүү суроолору**

1. Коллоиддик химия сабагын мүнөздөгүлө. Ал кандай суроолорду изилдейт?

2. Заттардын коллоиддик абалы деген эмне?

3. Дисперстик системалар деген эмне?

4. Дисперстик фазанын жана дисперстик чөйрөнүн агрегаттык абалдары боюнча дисперстик системанын классификациясын келтиргиле.

5. Белүкчөлөрдүн өлчөмдөрү боюнча дисперстик системалардын классификациясын келтиргиле.

6. Дисперстик фазанын жана дисперстик чөйрөнүн ортосундагы аракеттенишүү боюнча дисперстик системанын классификациясын келтиргиле.

7. Дисперстик системаларды алуунун кандай методдору бар?

8. Дисперсиялоо методу эмнеге негизделген жана аны ишке ашыруунун кандай жолдору бар?

9. Коллоиддик системаларды алуунун кандай физикалык конденсациялык методдору бар?

10. Химиялык конденсация методу менен коллоиддик системаларды алууга мисалдарды келтиргиле.

11. Диализ, электр диализ жана ультра фильтрация деген эмне?

## 18-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМАЛАР- ДЫН ОПТИКАЛЫК, КИНЕТИ- КАЛЫК ЖАНА ЭЛЕКТРДИК КАСИЕТТЕРИ

### *18.1. Коллоиддик системалардын оптикалык касиеттери*

Коллоиддик эритмелер оптикалык касиеттери боюнча молекулалык эритмелерден жана электролиттердин эритмелеринен кескин айырмаланат. Дисперстик система аркылуу өткөн жарык, бөлүкчөлөрдө жутулушу, чагылышы жана чачырашы мүмкүн.

Жарыктын жутулушу ар кандай коллоиддик жана кесек дисперстүү (эмульсияларга, суспензияларга) системаларга мүнөздүү.

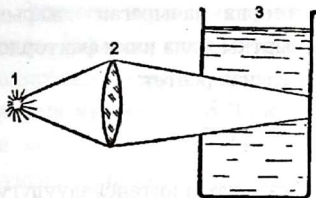
Жарыктын чагылышы кесек дисперстүү системаларга мүнөздүү, анткени алардын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү, түшкөн жарыктын толкун узундугуна караганда чоң.

Коллоиддик системанын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү  $10^7$  м ден (0,1 мкм) ашпайт, ал эми көзгө көрүнгөн жарык нурунун толкун узундугу  $4 \cdot 10^7$  м ден  $7 \cdot 10^7$  м ге чейин (0,4 мкм ден 0,7 мкм чейин) болот. Коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмү көзгө көрүнгөн жарыктын жарым толкун узундугунан кичине, ошондуктан коллоиддик системаларда жарыктын дифракциялык ча-



чырашы байкалат. Жарык нуру бардык багытта чачыроо менен коллоиддик бөлүкчөнү айланып өтөт.

Эгерде караңгыда линзанын жардамы менен жарык нурунун агымы тунук коллоиддик эритмеге багытталса, анда бул эритмедеги жарык нурун каптал жагынан байкоого болот. Коллоиддик бөлүкчөлөрдөн жарыктын чачырашы бул кубулуштун себеби болот.



18.1-сүрөт. Фарадей - Тиндальдын эффектиси:

- 1 - жарык булагы;
- 2 - оптикалык линза;
- 3 - коллоиддик эритме

Майда бөлүкчөлөрдүн жарыктын чачырашын биринчи жолу М.В.Ломоносов байкаган. Бул кубулушту М.Фарадей (1857) өзү алган коллоиддик алтынды иликтөөдө жана анын окуучусу Д.Тиндаль (1869) тумандын жаратылышын иликтөөдө изилдеген. Суюктукта жылтылдаган конус бул эки окумуштуунун ысымына Фарадей-Тиндальдын конусу, ал эми кубулуштун өзү Фарадей-Тиндальдын эффектиси деп аталат.

Фарадей-Тиндальдын эффектисине окшош кубулушту караңгы имаратта (кинотеатрда) жарык кубулуш агымын же түнкү асмандагы прожектордун нурун көргөндө байкоого болот. Бул учурда нурдун агымында жылтылдаган ар бир чаңча көрүнөт.

Коллоиддик-дисперстик системалардын жарыкты чачыратуу теориясын Дж. Релей (1871) иштеп чыккан. Ал теория чачыраган жарыктын интенсивдүүлүгүн сырткы жана ички факторлордон болгон көз карандылыгын көрсөтөт:

$$I = K \frac{n \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (18.1)$$

$I$  - чачыраган жарыктын интенсивдүүлүгү;  $K$  - түшкөн жарыктын интенсивдүүлүгүнөн жана дисперстик фаза менен дисперстик чөйрөнүн сынуу көрсөткүчтөрүнүн айырмасынан көз каранды болгон константа;  $n$ -көлөм бирдигиндеги бөлүкчөлөрдүн саны;  $V$ -дисперстик фазанын бөлүкчөсүнүн көлөмү;  $\lambda$  - түшкөн жарыктын толкун узундугу.

(18.1) теңдеме боюнча жарыктын чачырашынын интенсивдүүлүгү, бирдей шартта, бөлүкчөнүн көлөмүнүн квадратына түз пропорциялуу. Ошондуктан бөлүкчөлөрдүн көлөмү канчалык кичине болсо, ошончолук жарыкты чачыратуу төмөн болот.

**Жарыкты чачыратуу кубулушу опалесценция деп аталат.** Бул кубулуш коллоиддик системалардын эң жалпы жана мүнөздүү касиети болот.

Коллоиддик эритмелерди изилдөө методдору болгон ультра микроскопия жана нефелометрия жарыкты чачыратуу кубулушуна негизделген.

**Ультра микроскопия.** Коллоиддик эритмелерди изилдөө методдорунун бири болгон ультра микроскопиянын негизинде Фарадей-Тиндальдын конусундагы жарыктын чачыроо кубулушу жатат. Ультра микроскопту Зигмонд жана Зиндентоп 1903-жылы ойлоп табышкан. Кадимки микроскоптун айырмаланып ультра микроскопто жарык каптал жагынан берилет жана жарык микроскоптун объективине, караган кишинин көзүнө түшпөйт, ошондуктан микроскоптун көрүнгөн талаанын фону караңгы болот (18.2-сүрөт).

Ультра микроскоптун коллоиддик бөлүкчөлөрдү караганда алар караңгы фондо, интенсивдүү жана баш аламан броундук кыймылда болгон, жылтылдаган чекиттер катарында көрүнөт. Ультра микроскоптун чечүү күчү жогору болбогондуктан анын жардамы менен коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмүн жана формасын түздөн-түз аныктоого болбойт, бирок ультра микроскоптун жардамы менен бөлүкчөнүн өлчөмү жана формасы жөнүндөгү информацияны алууга болот. Аны үчүн концентрациясы белгилүү жана г/л менен туюнтулган золь алынат. Ультра микроскоптун микрометрдик окулярдык шкаласынын жардамы менен золдун белгилүү көлөмү

бөлүнүп алынат жана ошол көлөмдөгү коллоиддик бөлүкчөлөрдүн саны эсептелет. 1л көлөмдөгү дисперстик фазанын массасы белгилүү болсо, изилденген көлөмдөгү бөлүкчөлөрдүн массасын эсептөөгө болот.

$$m = n Vd, \quad (18.2)$$

$m$  - белгилүү көлөмдөгү бардык бөлүкчөлөрдүн массасы;  $n$  - бөлүкчөлөрдүн эсептелген саны;  $V$  - бир бөлүкчөнөн көлөмү;  $d$  - дисперстик фазанын тыгыздыгы.

(18.2) теңдемеден бөлүкчөнүн көлөмүн эсептөөгө болот.

$$V = \frac{m}{nd} \quad (18.3)$$

Эгерде коллоиддик бөлүкчөнүн формасы куб түрүндө болсо, анда анын көлөмү ( $V = l^3$ ) боюнча кубдун кырынын узундугун  $l$  аныктоого болот

$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{nd}} \quad (18.4)$$

Эгерде коллоиддик бөлүкчөнүн формасы шар түрүндө болсо, анда бөлүкчөнүн радиусу  $r$  төмөнкүдөй аныкталат

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (18.5)$$

(18.3) жана (18.5) теңдемелер боюнча

$$\frac{m}{nd} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (18.6)$$

Мындан

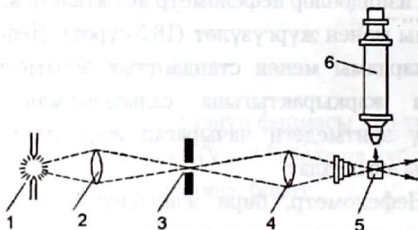
$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi nd}} \quad (18.7)$$

**Нефелометрия.** Коллоиддик эритмелерди изилдөөнүн нефелеометрия методу жарыктын чачырашынын интенсивдүүлүгүн салыштырууга негизделген, анткени жарыктын чачырашынын интенсивдүүлүгү золдун концентрациясынан жана дисперстүүлүк даражасынан көз каранды. Нефелометриялык изилдөөлөр нефелометр деп аталган аспаптын жардамы менен жүргүзүлөт (18.3-сүрөт). Нефелометрдин жардамы менен стандарттык эритмедеги жарыктын жаркырактыгына салыштырмалуу изилденүүчү эритмедеги чачыраган жарыктын жаркырактыгы аныкталат.

Нефелометр, бири изилденүүчү коллоиддик эритме менен, экинчиси стандарттык эритме менен толтурулган цилиндр формасындагы бирдей, эки идиштен турат. Идиштер каптал жагынан параллель нурлардын күчтүү агымы менен жарык кылынат. Бул учурда Фарадей-Тиндальдын кубулушу байкалат.

Коллоиддик бөлүкчөлөрдөн чачыраган жарык, идиштердин үстүнөн орун алган, аспаптын оптикалык бөлүгүнө түшөт. Эгерде золдор ар түрдүү концентрацияга ээ болсо, анда чачыраган жарыктын интенсивдүүлүктөрү ар түрдүү болот жана окулярда бирөө каралжын, экинчиси агыраак эки жарым тегерек

көрүнөт. Чачыраган жарыктын интенсивдүүлүгү көлөм бирдигиндеги бөлүкчөлөрдүн санына түз пропорциялуу. Ошондуктан жарым тегеректер, изилденүүчү жана стандарттык эритмелерге түшкөн жарыктар бирдей сандагы бөлүктөрдөн чачыраганда, бирдей жарык болот. Анда көлөм бирдигинде аз сандагы бөлүкчөлөрү бар золдун суюктук мамычасынын бийиктиги жогору, ал эми көлөм бирдигинде көп сандагы бөлүкчөлөрү бар золдун суюктук мамычасынын бийиктиги төмөн болот.

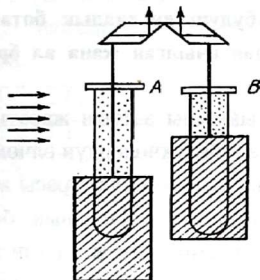


18.2-сүрөт. Жылчыктуу ультра микроскоптун схемасы: 1-жарык булагы; 2,4- линзалар; 3-жылчык; 5-золу бар камера; 6-микроскоп

Ошентип, эки жарым тегеректин жарык болушу бирдей болгон шартта, эритмелердин бийиктиктеринин катышы көлөм бирдигиндеги бөлүкчөлөрдүн санына тескери пропорциялуу болот

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1}, \quad (18.8)$$

$h_1, h_2$  - идиштердеги суюктуктардын бийиктиги;  $C_1, C_2$  - коллоиддик эритмелердин концентрациялары.



18.3-сүрөт. Нефелеметрдин схемасы: А - стандарттык эритме коюлган пробирка; В - изилденүүчү эритме коюлган пробирка

(18.8) теңдеме боюнча изилденүүчү эритменин концентрациясы аныкталат.

### **18.2. Коллоиддик эритмелердин молекулалык-кинетикалык касиеттери**

Молекулалык-кинетикалык касиеттери боюнча коллоиддик системалар анык эритмелерден принципалдуу айырмаланбайт, бирок золдордо бул касиеттер бир кыйла начар байкалат.

Коллоиддик эритмелердин молекулалык-кинетикалык касиеттери броун кыймылына негизделген.

**Броун кыймылы.** Суспензияны же эмульсияны микроскоп аркылуу изилдегенде суюуктуктагы бөлүкчөлөрдүн ар түрдүү баш аламан кыймылын байкоого болот. Бул кубулуш англиялык ботаник А.Броун (1827) тарабынан ачылган жана ал броун кыймылы деп аталат.

Броун кыймылы заттын жаратылышынан көз каранды эмес, ал бөлүкчөлөрдүн өлчөмү, бөлүкчөлөр орун алган чөйрөнүн температурасы жана илээшкектиги менен аныкталат. Канчалык бөлүкчө майда, чөйрөнүн илээшкектиги төмөн, ал эми температурасы жогору болсо, ошончолук бөлүкчөлөрдүн кыймылы интенсивдүү болот.

Броун кыймылынын негизги касиети иретсиздиги жана убакыт ичинде басаңдабагандыгы.

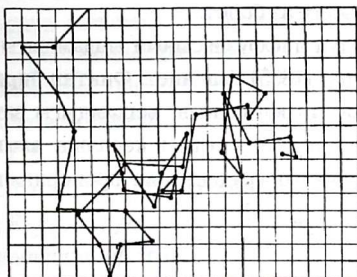
Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн броун кыймылы чөйрөнүн жылуулук кыймылда болгон молекулаларынын коллоиддик бөлүкчөлөр менен болгон кагылышуусунун натыйжасы экендиги аныкталган. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн броун кыймылы жөнөкөй молекулалардын жылуулук кыймылынын закондорун жана мүнөзүн чагылдырат.

А.Эйнштейн менен М.Смолуховский (1906) иштеп чыккан броун кыймылынын теориясынын негизги теңдемеси төмөнкүдөй жазылат:



$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\Delta t}{3\pi\eta r}}, \quad (18.9)$$

$\Delta \bar{x}$  - бөлүкчөнүн орточо жылышынын чоңдугу;  $\Delta t$  - убакыт;  $r$  - бөлүкчөнүн радиусу;  $\eta$  - суюктуктун илээшкектиги;  $N_A$  - Авогадро саны;  $R$  - газ туруктуулугу;  $T$  - температура.



18.4-сүрөт. Бир бөлүкчөнүн броун кыймылынын диаграммасы

Броун кыймылында болгон бөлүкчөнүн жолу аныкталбайт, ошондуктан Броун кыймылынын ылдамдыгы деген түшүнүк физикалык мааниге ээ болбойт (18.4-сүрөт). Кандайдыр бир убакыт ичиндеги ( $\Delta t$ ) бөлүкчөнүн орточо жылышын ( $\Delta \bar{x}$ ) көрсөтүүгө болот.

**Диффузия.** Эритменин ар бир бөлүгүндөгү коллоиддик бөлүкчөлөрдүн концентрациясын теңдөө үчүн бөлүкчөлөрдүн баш аламан жылуулуку кыймы-

лынын негизинде өз алдынча жүргөн процесс диффузия деп аталат. Анык эритмелерге салыштырмалуу коллоиддик эритмелердин диффузия ылдамдыгы көп эсе төмөн, анткени коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өлчөмү жана массасы чоң. Ошол себептен коллоиддик бөлүкчөлөрдүн жылуулук кыймылынын ылдамдыгы молекулалардын кыймылынын ылдамдыгына караганда көп эсеге аз болот.

Золдун диффузиясынын ылдамдыгы А.Фиктин закондоруна (1855) баш ийет. Фиктин биринчи закону боюнча диффузиянын ылдамдыгы заттар өткөн агымдын туурасынан кеткен кесилиш аянтына жана концентрациянын градиентине пропорциялуу болот

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (18.10)$$

$dm$  - S аянты аркылуу  $dt$  убактысы ичинде откон заттын массасы (моль же грамм менен);  $dC/dx$  концентрациянын градиенти,  $dx$  аралыгында концентрациянын өзгөрүшү  $dC$ ;  $D$  - диффузиянын коэффициенти;  $dm/dt$  - диффузиянын ылдамдыгы.

Диффузиянын коэффициенти, концентрациянын градиенти бирге барабар болгондо, аянт бирдиги ( $1 \text{ см}^2$ ) аркылуу убакыт бирдиги (1 сек) ичинде өткөн заттын санын көрсөтөт.

Диффузия процессинде концентрациянын өзгөрүшү менен концентрациянын градиентинин чоңдугу да өзгөрөт. Убакыт ичинде концентрация-

нын өзгөрүшүнүн ылдамдыгы Фиктин экинчи закону боюнча аныкталат.

$$\frac{dC}{dT} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (18.11)$$

**Осмос басымы.** Коллоиддик эритмелер үчүн, анык эритмелердей эле, осмос басымы мүнөздүү болот. Осмос басымы эркин кыймылдагы коллоиддик бөлүкчөлөрдүн санынан көз каранды болгон, эритмелердин колигативдик касиети.

Коллоиддик эритмелер үчүн Я.Вант-Гоффтун законун колдонууга болот

$$\Pi = CRT, \quad (18.12)$$

$\Pi$  - осмос басымы;  $C$  - эритменин молярдык концентрациясы;  $R$  - газ туруктуулугу;  $T$  - температура.

Коллоиддик эритмелердин осмос басымы молекулалык же электролиттик эритмелердин осмос басымына салыштырмалуу төмөн болот. Анткени бирдей салмактык концентрацияда коллоиддик эритменин көлөм бирдигинде, анык эритмелерге салыштырмалуу, бөлүкчөлөрдүн саны аз болот.

Мисалы, 1 процентүү алтындын коллоиддик эритмесинин осмос басымы 0,00045 атм га барабар, ал эми ошол эле концентрациядагы сахарозанын эритмесинин осмос басымы бирдей шартта 0,725 атм түзөт.

(18.12) теңдемени төмөнкүчө туюнтабыз

$$\Pi = \frac{n}{V} RT, \quad (18.13)$$

$n$  - заттын саны, моль;  $V$  - эритменин көлөмү;

Заттын саны төмөнкүгө барабар

$$n = \frac{\nu}{N_A}, \quad (18.14)$$

$\nu$  - коллоиддик бөлүкчөлөрдүн саны;  $N_A$  - Авогадронун саны

(18.3) жана (18.14) теңдемелерден төмөнкү алынат

$$\Pi = \frac{\nu}{V} \cdot \frac{RT}{N_A} \quad (18.15)$$

Акыркы теңдеме осмос басымынын эритмедеги бөлүкчөлөрдүн санынан болгон көз карандылыгын көрсөтөт.

**Седиментация.** Дисперстик системанын кинетикалык туруктуулугу өз ара карама-каршы багытталган эки фактордун таасиринен көз каранды. Биринчи фактор оордук күчү, анын таасири астында бөлүкчөлөр чөгөт, ал эми экинчи фактор диффузия. Диффузия процессинин негизинде бөлүкчөлөр бүт көлөмгө тарап кетүүгө умтулат жана чөгүүгө каршы турат.

**Оордук күчүнүн таасири менен бөлүкчөлөрдүн чөгүү процесси седиментация деп аталат.** Седиментациянын ылдамдыгы бөлүкчөлөрдүн өлчөмүнөн көз

каранды. Канчалык бөлүкчө ири болсо ошончолук ал тез чөгөт. Диффузиянын ылдамдыгы, тескерисинче, канчалык бөлүкчө майда болсо, ошончолук жогору болот.

Эгерде дисперстик системанын дисперстик даражасы төмөн болсо (бөлүкчөнүн диаметри 4 мм ден чоң болсо), анда мындай бөлүкчөлөр броун кыймылын аткарбайт жана алардын диффузияга жөндөмдүүлүгү нөлгө барабар болот. Бул учурда оордук күчү диффузия күчтөрүнө басымдуулук кылат.

Эгерде бөлүкчөлөрдүн дисперстик даражасы жогору болсо, анда броун кыймылы көлөмдүн бардык бөлүктөрүндөгү концентрациянын теңдештигине алып келет. Бирок калың катмарда теңдештик болбойт. Бул учурда оордук күчү менен диффузия күчүнүн өз ара аракеттенишинин натыйжасында, ылдыйкы катмардан жогорку катмарга карай концентрациянын азайышы менен мүнөздөлгөн, тең салмактуулук абал орнотулат.

Бул тең салмактуулук абал седиментациялык тең салмактуулук болот жана ал седиментациянын, диффузиянын ылдамдыктарынын теңдештиги менен мүнөздөлөт. Бул учурда, убакыт бирдиги ичинде, кесилиш аянтынын бирдиги аркылуу төмөн карай канча чөгүүчү бөлүкчө өтсө, ошончо сандагы бөлүкчө диффузия агымы менен жогору көтөрүлөт.

Бөлүкчөлөрдүн чөгүү ылдамдыгы алардын өлчөмүнөн гана көз каранды болбостон, бөлүкчөнүн тыгыздыгы менен чөйрөнүн тыгыздыгынын айырмасынан ( $d - d_0$ ) жана чөйрөнүн илээшкектигинен да көз каранды

$$g = \frac{2r^2(d - d_0)g}{9\eta}, \quad (18.16)$$

$g$  - бөлүкчөнүн чөгүү ылдамдыгы;  $r$  - бөлүкчөнүн радиусу;  $d, d_0$  - дисперстик фаза менен дисперстик чөйрөнүн тыгыздыктары;  $\eta$  - чөйрөнүн илээшкектиги;  $g$  - оордук күчүнүн ылдамдануусу.

Бөлүкчөлөрдүн бөлүнүшүнүн бийиктиктен көз карандылыгы, П.Лаплас чыгарган, гипсометрдик же барометрдик законго баш ийет:

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{Mg}, \quad (18.17)$$

$C_1$  - баштапкы деңгээлдеги дисперстик системанын концентрациясы;  $C_2$  -  $h$  бийиктигиндеги ошол эле системанын концентрациясы;  $M$  - заттын молекулалык массасы;  $g$  - оордук күчүнүн ылдамдануусу.

Гипсометрдик же барометрдик закон, кандай бийиктикке  $h$  көтөрүлгөндө, басым же концентрация эки эсеге төмөндөшүн көрсөтөт. Мисалы, жердин атмосферасындагы кычкылтектин концентрациясы жердин бетинен ар бир 5 км көтөрүлгөндө эки эсеге

азаят. Канчалык бөлүкчөнүн массасы чоң болсо, ошончолук бийиктик боюнча концентрациясы өзгөрүшү чоң болот.

Сендиментациялык анализдин бардык методдору дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн чөгүү ылдамдыктарын аныктоого негизделген. Эксперименттен бөлүкчөлөрдүн чөгүү ылдамдыгын аныктоо менен алардын өлчөмдөрүн эсептөөгө болот.

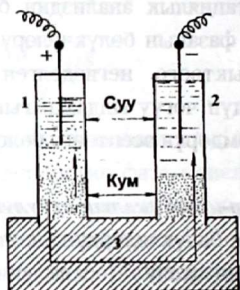
### ***18.3. Электр-кинетикалык кубулуштар***

Дисперстик бөлүкчөлөрдүн электр зарядына ээ болушун биринчи жолу Москва университетинин профессору Ф.Ф.Рейсс (1807) далилдеген.

Рейсстин тажрыйбасында кесек түрүндөгү нымдуу чопого (1) эки айнек түтүгү (2, 3) орнотулган (18.5-сүрөт).

Айнек түтүкчөлөрүнө таза жуулган кум салынган жана бирдей деңгээлдеги суу куюлган. Ал түтүкчөлөргө электроддор салынат жана электроддорго турактуу ток жиберилет. Бир канча убакыттан кийин электр тогунун таасири астында, чоподон анын бөлүкчөлөрү ажырап, кум аркылуу өтүп, оң электродко (анодко) карай жылат. Ал электрод жайгашкан түтүкчөдө (2) даана көрүнгөн суспензия пайда болот. Бир эле учурда терс электродду (катоду) бар түтүкчөдө (3) суунун деңгээли көтөрүлөт, ал эми оң электрод жайгашкан түтүкчөдө суунун деңгээли төмөндөйт.

Суудагы чопонун бөлүкчөлөрү терс зарядка ээ болорун бул тажрыйба көрсөткөн. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн да зарядка ээ болорун кийинки изилдөөлөр далилдеген.



18.5-сүрөт. Рейсстин тажрыйбасы (электрфорездин схемасы)

Сырткы электр талаасынын таасири астында дисперстик чөйрөдө заряддалган дисперстик бөлүкчөлөрдүн кыймылы электр-форез, ал эми сырткы электр талаасынын таасири астында катуу затка салыштырмалуу, суюктуктун кыймылы электр-осмос деп аталат.

Электр-форез жана электр-осмос кубулуштарынан башка да, бир фазанын экинчи фазага салыштырмалуу кыймылынын негизинде потенциалдардын айырмасы пайда болгон, эки кубулуш бар. Эгерде эритмедеги катуу заттын бөлүкчөлөрү тез чөксө, анда



фазалардын чегинде потенциалдардын белгилүү айырмасы пайда болот. Бул учурда пайда болгон потенциал чөгүү потенциалы деп аталат. Бул кубулуш электр-форезге тескери. Электр-форез кубулушу учурунда бөлүкчөлөрдүн кыймылы сырткы электр талаасынын таасири астында жүрсө, ал эми чөгүү потенциалы учурунда, тескерисинче фазалардын бири-бирине салыштырмалуу кыймылы электр тогунун пайда болушуна алып келет.

Эгерде суюктук майда капилляр аркылуу акса, анда капиллярдын эки жагында, суюктуктун агып өтүүсүнө тоскоолдук кылган, потенциалдардын айырмасы пайда болот. Бул потенциал агуу потенциалы деп аталат. Бул кубулуш электр-осмос кубулушуна тескери. Электр-осмос учурунда суюктук сырткы электр талаасынын таасири астында кыймылга келсе, агуу потенциалы кубулушунда суюктуктун кыймылынын негизинде потенциалдардын айырмасы пайда болот.

Катуу жана суюк фазалардын бири-бирине салыштырмалуу кыймылы менен байланышкан электр кубулуштары электр-кинетикалык деп аталат.

Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн белгилүү зарядка ээ болушу дисперстик чөйрөдөн иондордун тандалма адсорбцияланышы же бөлүкчөнү пайда кылган беттик молекулалардын диссоциацияланышы менен байланышкан.

Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн электрдик зарядынын белгиси электр-форез методун колдонуу менен аныкталат. Электр-форез ар түрдүү өндүрүштө жана медицинада кеңири колдонулат. Мисалы, нефтини кургатуу, фарфор - фаянс буюмдары үчүн суспензияларды жана керамикалык массаларды даярдоо, латекстен резина буюмдарын алуу жана башка. Дарылоо практикасында адамдын организмине ар түрдүү даары заттар электр-форез методу менен киргизилет.

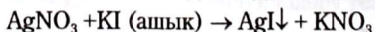
Электр-осмосту колдонуу менен торф кургатылат, суу, желатина жана башкалар аралашмалардан тазаланат, тери иштетилет, жыгач кургатылат.

#### ***18.4. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн түзүлүшү***

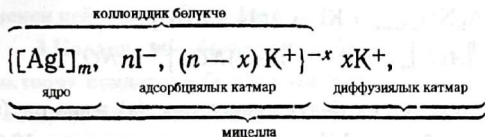
Коллоиддик бөлүкчөнүн түзүлүшүн күмүштүн иодидинин золунун мисалында карап көрөбүз. Күмүштүн иодидинин золу күмүштүн нитратынын ( $KNO_3$ ) жана калийдин иодидинин ( $KI$ ) эритмелери, алардын бирөөсү ашыкча алынганда, аракеттенишкенде пайда болот.

Калийдин иоди ашыкча алынганда, пайда болгон коллоиддик бөлүкчөнүн түзүлүшүн карап көрөбүз.

Коллоиддик бөлүкчө төмөнкү орун алмашуу реакциясынын негизинде пайда болот



Ушул шартта алынган коллоиддик бөлүкчө төмөнкү түзүлүшкө ээ:

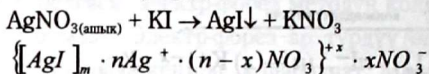


$m$  - сууда эрибеген агрегатты пайда кылган  $\text{AgI}$  молекулаларынын саны;  $n$  - потенциал аныктоочу иондордун ( $\Gamma^-$ ) саны, дайыма  $m > n$ ;  $n - x$  — потенциал аныктоочу иондор ( $\Gamma^-$ ) менен адсорбциялык катмарды түзгөн каршы иондордун ( $\text{K}^+$ ) саны;  $x$  - дисперстик чөйрөдөгү каршы иондордун ( $\text{K}^+$ ) саны.

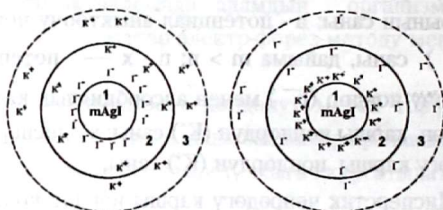
Дисперстик чөйрөдөгү каршы иондор коллоиддик бөлүкчөнүн ядросуна адсорбцияланбайт, бирок анын айланасында чогулуп диффузиялык катмарды түзөт. Молекулалардын агрегаты  $[\text{AgI}]_m$  коллоиддик бөлүкчөнүн ядросу, ал эми фигуралык кашаага алынган система коллоиддик бөлүкчө деп аталат. Биз караган мисалда коллоиддик бөлүкчө терс зарядка ээ, ошондуктан ал эритмеден эквиваленттик сандагы  $\text{K}^+$  иондорун өзүнө карай тартат. Толугу менен система жалпысынан мицелла деп аталат. Мицелла электр-нейтралдуу болот.

Эгерде күмүштүн иодидинин золу пайда болгондо күмүштүн нитраты ашыкча алынса, анда по-

тенциал аныктоочу ион  $Ag^+$  болот жана мицелланы формуласы төмөнкү түрдө жазылат:



Коллоиддик бөлүкчөлөрү терс (а) жана оң (б) зарядка ээ болгон  $AgI$  мицелласынын түзүлүшү 18.6-сүрөттө келтирилген.



18.6-сүрөт.  $AgI$  мицелласынын түзүлүшү схема-сы: 1 - коллоиддик бөлүкчөнүн ядросу; 2 - адсорбциялык катмар; 3 - диффузиялык катмар

Жогоруда каралган мицеллалардын формулаларынан төмөнкүдөй жыйынтыктарга келүүгө болот.

1. Эритмеден ядронун бетине жаратылышы боюнча ядронун составына жакын болгон иондор адсорбцияланат.

2.Адсорбциялык катмардан орун алган каршы иондор ядронун зарядын төмөндөтөт, бирок аны толугу менен нейтралдаштырбайт.

3.Коллоиддик бөлүкчөнүн белгиси потенциал аныктоочу иондордун белгисинен көз каранды, анткени адсорбциялык катмарда алар ашыкча санда ( $n > n - x$ ) болот.

4.Диффузиялык катмардын каршы иондору коллоиддик бөлүкчөнүн ашыкча зарядын нейтралдаштырат, ошондуктан мицелла жалпысынан электр-нейтралдуу болот.

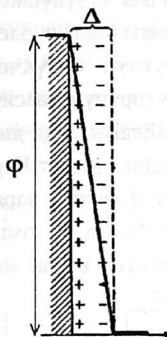
Коллоиддик бөлүкчөнүн ядросунун формасын, анын составына кирген атомдор менен молекулалар пайда кылган, кристаллдык торчонун түрү аныктайт. Заттардын жаратылышына жараша торчо симметриялуу жана симметриялуу эмес болот. Мындан коллоиддик эритмелердин кээ бир касиеттери көз каранды болот. Симметриялуу эмес түзүлүшкө ээ болгон коллоиддик системалар ички торчолуу структураны пайда кылууга жөндөмдүү болот. Мышьяктын сульфидинин жаңы пайда болгон коллоиддик бөлүкчөлөрү шар түрдөгү формага, ал эми ванадийдин (V) оксидинин коллоиддик бөлүкчөлөрү жип түрүндө созулган, ийне түрүндөгү формада болот. Узун жиптер өрүлүп структураны пайда кылат. Ошондуктан ванадийдин беш оксинин золу кадимки температурада гелге оңой айланат.

### **18.5. Кош электрдик катмар жана анын түзүлүшү**

Коллоиддик системалардагы электр-кинетикалык кубулуштарды изилдөөнүн негизинде, фазалардын бөлүнүү чегинде, коллоиддик бөлүкчөнүн бетинде кош электрдик катмардын жана потенциалдын айырмасынын пайда болушу аныкталган. Анткени, кандайдыр бир бирдей белгидеги иондор дисперстик фазанын бетинде адсорбцияланган абалда болушат (потенциал аныктоочу иондор), ал эми карама-каршы белгидеги (заряддагы) иондор электр-статикалык тартылуунун негизинде, алардын жанында, дисперстик чөйрөдө болушат (каршы иондор). Беттин зарядынын белгиси жана чоңдугу дисперстик фазанын катуу бөлүкчөлөрүнүн жана дисперстик чөйрөнүн жаратылышынан көз каранды болот.

Кош электрдик катмардын түзүлүшүн аныктаган бир нече теория бар. Гельмгольцтун теориясы боюнча кош электрдик катмар, бир каптамасы катуу фаза болгон, жалпак конденсаторго окшош болот. Мындай конденсатордун калыңдыгы молекуланын радиусуна теңдеш келет. Гельмгольц боюнча кош электрдик катмардын пайда болуусун төмөнкүдөй түшүндүрүүгө болот. Катуу бөлүкчөнүн бетине иондордун бири адсорбцияланып, ага өзүнүн зарядынын белгисин берет. Электр-статикалык тартылуу күчтөрүнүн таасири астында каршы иондор катуу бөлү-

кчөнүн бетинен орун алган иондорго мүмкүн болушунча жакындашууга умтулушат. Натыйжада, иондордун бири катуу бөлүкчөнүн бетинен орун алган, ал эми экинчиси эритмеде болгон, эки катмар пайда болот (18.7-сүрөт).



18.7-сүрөт. Гельмгольц боюнча кош электрдик катмар жана потенциалдын өзгөрүүсү

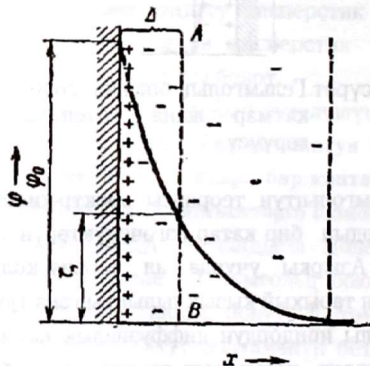
Гельмгольцтун теориясы электр-кинетикалык кубулуштардын бир катар өзгөчөлүктөрүн түшүндүрө албайт. Азыркы учурда ал теория коллоиддик химия үчүн тарыхый кызыкчылыкты гана туудурат.

Каршы иондордун диффузиялык катмары бар кош электрдик катмардын теориясын, ар бири өзүнчө, Гуи (1910) жана Чэпмен (1913) сунуш кылган.

Гуи-Чэпмендин теориясы боюнча суюк чөйрөдөгү каршы иондор жылуулук кыймылынын негизин-

де чачылган абалда болот. Натыйжада каршы иондордун диффузиялык катмары пайда болот (18.8-сүрөт).

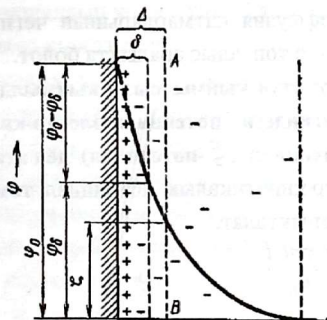
Гуи-Чэпмендин теориясы боюнча кош электрдик катмар диффузиялык түзүлүшкө ээ. Каршы иондор өз ара карама - каршы болгон, электростатикалык тартылуу жана суюктуктун бөлүкчөлөрүнүн жылуулук кыймылынын күчтөрүнүн таасири астында коллоиддик бөлүкчөнүн айланасында диффузиялык иондук атмосфераны пайда кылат. Каршы иондордун концентрациясы катуу фазанын заряддалган бетине жакын жерде жогору болот, ал эми катуу фазадан эритмеге карай, аралыктын өсүшө менен, азаят.



18.8-сүрөт. Гуи -Чэпмен боюнча кош электрдик катмар жана потенциалдын өзгөөүсү



Кош электрдик катмардын теориясы Штерн (1924) тарабынан өнүктүрүлгөн. Ал иондордун өлчөмүн эске алган жана иондор заряддалган бетке иондун радиусунан аз болгон аралыкка жакындай албайт деген. Штерн боюнча иондордун кандайдыр бир бөлүгү катуу бөлүкчөнүн бетинен молекулалык аралыкта орун алып гельмгольцтун жалпак конденсаторун түзөт, ал эми калган бөлүгү диффузиялык кош катмарды пайда кылат (18.9-сүрөт).



18.9-сүрөт. Штерн боюнча кош электрдик катмар жана потенциалдын өзгөрүшү

Суюлтулган эритмелердеги кош электрдик катмардын түзүлүшү Гуи-Чэпмендин катмарынын түзүлүшүнө жакын болот, ал эми эритменин концентрациясы жогорулаган сайын Гельмгольцтун катарына жакындай баштайт.

Кош электрдик катмардын теориясы боюнча электр кинетикалык кубулуштарды, коллоиддик бөлүкчөлөрдүн түзүлүшүн жана туруктуулугун түшүндүрүүгө мүмкүн болгон.

Кош электрдик катмардын потенциалы  $\phi$  адсорбциялык (гельмгольцтук) катмардын  $\phi_0$  жана диффузиялык катмарлардын  $\phi_1$  потенциалдарынын суммасынан турат. Суюктукта, кыймылдагы катуу бөлүкчөнүн сүрүлүү тегиздиги (АВ сызыгы), адсорбция жана диффузия катмарларынын чегинде болбостон, андан бир топ алыс аралыкта болот.

Суюктуктун кыймылсыз - кыймылдуу катмарларынын чегиндеги потенциал электр-кинетикалык же дзета-потенциал ( $\xi$ -потенциал) деп аталат.

Электр-кинетикалык потенциал төмөнкү формула менен аныкталат.

$$\xi = \frac{K\pi\eta Ul}{E\varepsilon}, \quad (18.18)$$

$\eta$  - суюктуктун илээшкектиги;  $U$  - бөлүкчөнүн кыймылынын ылдамдыгы;  $l$  - электроддордун ортосундагы аралык;  $\varepsilon$  - суюктуктун диэлектриктик өткөрүмдүүлүгү;  $E$  - чыңалуу;  $K$  - дисперстик бөлүкчөлөрдүн формасынан көз каранды болгон турактуулук, (сфералык бөлүкчөлөр үчүн  $K = 6$ , цилиндр формадагы бөлүкчөлөр үчүн  $K = 4$ ).

Электр-кинетикалык потенциалдын мааниси жана белгиси практикада электр-форез жана электр-

осмостун маалыматтарынын негизинде аныкталат.  $\xi$  - потенциалдын чоңдугу каршы иондордун диффузиялык катмарынын калыңдыгы менен тыгыз байланышта болот. Канчалык диффузиялык катмар жайылган болсо, ошончолук потенциалдын мааниси чоң болот. Электроддордун концентрациясынын жогорулашы дзета-потенциалынын маанисин төмөндөтөт, анткени диффузиялык катмар кысылат. Канчалык бөлөк иондун заряды жогору болсо, ошончолук ал ион дзета-потенциалдын чоңдугуна күчтүү таасир этет.

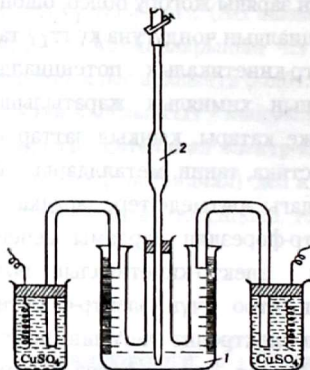
Электр-кинетикалык потенциалдын белгиси катуу фазанын химиялык жаратылышынан көз каранды. Эреже катары, кычкыл заттар (кремний кислотасы, мастика, танин, металлдардын сульфиддери, күкүрт) суудагы эритмеде терс зарядка ээ болот.

Электр-форездин жардамы менен дисперстик системанын электр-кинетикалык потенциалынын чоңдугун аныктоо үчүн электр-форетикалык түтүкчөдөгү золь-электроддун чегинин жылышынын ылдамдыгы байкалат. Электр-форез ылдамдыгын аныктагандан кийин, суюктуктун илээшкектиги, электроддордун ортосундагы аралык, электроддорго берилген электр чыңалуусу белгилүү болсо анда электр-кинетикалык потенциалды чыгарууга болот. Анын чоңдугу вольт менен төмөнкүгө барабар:

$$\xi = \frac{4\pi\eta U^2}{H \cdot \epsilon}, \quad (18.19)$$

$\eta$  - суюктуктун илээшкектиги;  $U$  - электр-форез ылдамдыгы;  $H$  - чыңалуунун градиенти;  $\epsilon$  - диэлектрикалык өткөрүмдүүлүк.

Электр-форезди сандык өлчөө үчүн ар түрдүү аспаптардын конструкциясы сунуш кылынган. Кыймылдуу чек методу менен электр-форезди өлчөө үчүн ыңгайлуу болгон аспаптын (Чайковскийдин аспабы) схемасы 18.10-сүрөттө келтирилген.



18.10-сүрөт. Электр-форез аспабынын (Чайковскийдин аспабынын) схемасы

Четки муундары градуировкаланган үч муундуу түтүкчө (1)  $\text{Si}/\text{SiSO}_4$  электроддору менен агар-агар көпүрөчөсү аркылуу туташтырылган. Ортонку муунга, изилденүүчү коллоиддик эритме куюлган,

пробка аркылуу пипетка (2) салынган. Коллоиддик эритме акырындык менен түтүкчөгө ага баштаганда, ал андагы таза сууну жамбаштагы гардуировкаланган муундарга сүрөт жана суу менен коллоиддик эритменин ортосунда анык бөлүнүү чеги пайда болот. Электр-форездин ылдамдыгы, ошол чектин, белгилүү убакыт ичинде, канча аралыка жылышы боюнча аныкталат.

### ***Текшерүү суроолору***

1. Коллоиддик эритме аркылуу жарык нуру өткөндө кандай кубулуш байкалат?
2. Фарадей-Гиндальдин эффектиси эмнеге негизделген?
3. Ультра микроскопия методу эмнеге негизделген?
4. Ультра микроскоптун жардамы менен коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өлчөмүн кантип аныктоого болот?
5. Нефелометрия методу эмнеге негизделген?
6. Нефелометрия методунун колдонулушу?
7. Коллоиддик эритмелердин молекулалык-кинетикалык касиеттеринин өзгөчөлүктөрү эмнеде?
8. Броундук кыймылдын себебин көрсөткүлө.
9. Бөлүкчөнүн орточо геометриялык жылышын кантип аныктоого болот?

10. Диффузиянын түрүн жана себебин аныктагыла. Диффузияга мисал келтиргиле.

11. Концентрациянын градиенти, диффузиянын ылдамдыгы жана диффузиянын коэффициенти деген эмне?

12. Осмостук кубулуш деген эмне? Коллоиддик эритмелердин дисперстик фазасынын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмүнөн осмостук басым кандай көз каранды?

13. Седиментация деген эмне? Седиментациянын ылдамдыгы эмнеден көз каранды?

14. Бийиктик боюнча дисперстик фазанын концентрациясынын бөлүнүшүнүн гипсометриялык закону эмнеге негизделген?

15. Дисперстик системалардын седиментациялык анализинин принциби эмнеге негизделген?

16. Кандай кубулуштар электр-кинетикалык деп аталат?

17. Электр-форез кубулуш электр-осмос кубулушунан эмнеси менен айырмаланат?

18. К<sub>1</sub> эритмеси ашыкча шарта алынган AgI золунун мицелласынын формуласын жазгыла жана схемасын келтиргиле?

19. Мицелланын составдык бөлүктөрүн атагыла?

20. Гельмгольц, Гуи-Чэпмен жана Штерн боюнча кош электрдик катмардын түзүлүшү кандай?

21. Электр-кинетикалык потенциал деген эмне?

## 19-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМАЛАР- ДЫН ТУРУКТУУЛУГУ ЖАНА КОАГУЛЯЦИЯСЫ

### *19.1. Коллоиддик эритмелердин кинетикалык жана агрегативдик туруктуулугу*

Коллоиддик-дисперстик системалар туруксуз келет. Коллоиддик эритмелердин мицелласы ошол золь үчүн жана белгилүү шартка мүнөздүү болгон, мүмкүн болушунча жөнөкөй, молекулалардын агрегаты болот. Шарттын өзгөрүшү мицелланын өлчөмүнүн өзгөрүшүнө алып келет жана чөкмө пайда болушу мүмкүн.

Пайда болгон чөкмө дисперстик фазанын химиялык составын сактап калат.

Коллоиддик химияда коллоиддик системанын кинетикалык жана агрегаттык туруктуулугу жөнүндө түшүнүк каралат. Кинетикалык туруктуулук - дисперстик системанын оордук күчүнүн таасирине каршы туруктуулугу болот. Туруктуулуктун бул түрү броундук кыймылдын болушу менен түшүндүрүлөт. Броундук кыймылдын негизинде, дисперстелген бөлүкчөлөр, золдон мицелланын бөлүнүшүнө алып келүүчү, оордук күчтөрүнө каршы турат.

Коллоиддик эритмелердин кинетикалык туруктуулук факторлоруна дисперстүүлүк, дисперстик чөйрөнүн илээшкектиги жана башкалар кирет. Кол-

лоиддик системанын бөлүнүү ылдамдыгына эң чоң таасир эткен фактор ошол системанын дисперстүүлүгү. Коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмү азайганда коллоиддик системанын туруктуулугу чоңоет. Кесек дисперстүү суспензиялардын кинетикалык туруктуулугу начар, ал эми коллоиддик эритменики жогору. Оордук күчүнүн таасири астында бөлүкчөнүн чоңуу ылдамдыгы өтө төмөн болгон системалар кинетикалык туруктуу системалар деп аталат. Кээ бир золдордун бөлүкчөлөрү ондогон жылдарга чейин чөкмөгө түшпөйт.

Агрегаттык туруктуулук, дисперстик системаны түзгөн мицеллалардын дисперстик даражасын сактап калуу жөндөмдүүлүгүн көрсөтөт. Бул туруктуулук бир жагынан коллоиддик бөлүкчөлөрдүн бирдей зарядка ээ болушу менен түшүндүрүлсө, экинчи жагынан коллоиддик бөлүкчөнүн айланасында аны менен тыгыз байланышта болгон, эриткичтин молекулаларынан турган сольваттык катмардын болушу менен түшүндүрүүгө болот.

Сольваттык катмар өзүнүн серпилгичтигинин, жогорку илээшкектигинин натыйжасында, "ажыратуу таасиринин" негизинде, бөлүкчөлөрдү бири-биринен ажыратып, алардын биригишине тоскоолдук кылат.

Ошентип, агрегативдик туруктуулуктун факторы кинетикалык туруктуулуктун факторунан айырмаланат. Ал айырмачылык төмөнкүдөн көрүнөт.



Эгерде температуранын жогорулашы бөлүкчөлөрдүн чөгүшүнө тоскоолдук кылса, ошол эле учурда ал бөлүкчөлөрдүн бири-бирине кошулушуна, агрегацияланышына шарт түзөт. Броундук кыймылдын интенсивдүүлүгүнүн жогорулашы бөлүкчөлөрдүн чөгүшүнө тоскоолдук кылат, ал эми бөлүкчөлөр бири-бирине броундук кыймылдын негизинде кагылышканда кошулат.

Коллоиддик системалар дисперстик фазасуюктук чегинде өнүккөн беттик аянтка ээ болот. Бул фазалар аралык ашыкча эркин энергиянын пайда болушуна алып келет. Ошондуктан коллоиддик системаларда өз алдынча фазалар аралык энергиянын азайышы жүрөт. Натыйжада, кандайдыр бир шарттын өзгөрүшү менен золдун мицеллалары чоңураак бөлүкчөлөрдү пайда кылуу менен бири-бирине кошулат. Бул ирилениүү процесси коагуляция деп аталат.

Катуу фазанын ири бөлүкчөлөрүнүн чөгүү процесси седиментация деп аталат.

Коллоиддик системалардын бузулушу эки стадияда жүрөт: 1) бөлүкчөлөрдүн ирилениши (коагуляция) жана 2) катуу фазанын чөкмөгө өтүшү (седиментация).

Коагуляциялануу даража ар түрдүү болушу мүмкүн. Коллоиддик эритмелердин кандайдыр бир стадиялардагы коагуляция процесси оңой кайталанма процесс. Коагуляция эритмедеги кандайдыр бир

сырткы өзгөрүүлөрсүз (оңү өзгөрбөй, киргилденбей, чокмо түшпөй) эле башталышы мүмкүн. Бул кубулуш ачык эмес коагуляция деп аталат. Ачык коагуляция учурунда агрегация процесси системада көз менен көрүүгө мүмкүн болгон өзгөрүүлөрдү пайда кылат.

Коагуляция коллоиддик системаларга төмөнкүдөй таасир этүүлөрдүн негизинде пайда болот: электролиттерди жана электролит эместерди кошуу, механикалык таасир этүү (аралаштыруу же силкүү), өтө муздатуу же ысытуу, электр тогун өткөрүү, жарык нурлары менен таасир этүү. Кээ бир учурда коагуляция золдо жүргөн химиялык өзгөрүүлөрдүн (эскирүүнүн) натыйжасында жүрүшү мүмкүн. Бардык учурда коагуляциянын себеби бөлүкчөлөр менен аларды курчаган дисперстик чөйрөнүн ортосундагы байланыштын начарлашы болот. Коллоиддик эритмелердин туруктуулугунун негизги шарты - коллоиддик бөлүкчөлөрдүн электр заряды болгондуктан, аларды коагуляциялоо негизги методу алардын зарядын нейтралдаштыруу. Бул максатта коллоиддик эритмелерге электролиттер кошулат.

### ***19.2. Электролиттер менен коллоиддик эритмелерди коагуляциялоо***

Жетиштүү санда алынган электролиттер коллоиддик эритмелерди коагуляциялоого жөндөмдүү болорун эксперименттер көрсөткөн.

Коллоиддик эритмеге электролиттин кошулушу бардык катмарларда, ошонун ичинде адсорбциялык катмарда, каршы иондордун концентрациясынын жогорулашына алып келет. Каршы иондордун саны коллоиддик бөлүкчөлөрдүн зарядын нейтралдаштырууга жетиштүү болот. Ошондуктан мицелланын, аны курчаган дисперстик чөйрө менен болгон байланышы азаят жана коагуляция процесси жүрө баштайт. Электролиттин концентрациясы кандайдыр бир минималдуу чоңдуктан жогору болгондо ачык коагуляция процесси байкалат.

Белгилүү убакыт ичинде, коллоиддик эритменин коагуляциясына шарт түзгөн жана 1 литрдеги миллимоль (ммоль/л) менен туюнтулган электролиттин эң төмөнкү концентрациясы, ошол электролит менен золду коагуляциялоо чеги деп аталат.

Электролиттин коагуляциялоочу бөлүгү, коллоиддик бөлүкчөнүн зарядынын белгисине карамакаршы белгидеги зарядка ээ болгон, ошол электролиттин иондорунун бири болот. Коллоиддик эритменин коагуляциялануу чеги коагуляциялоочу иондун зарядынын чоңдугу менен аныкталат. Коагуляциялоочу иондун заряды канчалык жогору болсо, ошончолук коагуляциялоо чегинин чоңдугу төмөн болот, м.а. коагуляциялоочу иондун зарядынын өсүшү менен электролиттин коагуляциялоо таасири жогорулайт. Эгерде бир валенттүү иондун коагуляциялоо жөн-

дөмдүүлүгү бирге барабар деп алынса, анда эки валенттүү иондун коагуляциялоо жөндөмдүүлүгү бир нече ондогон, ал эми үч валенттүү иондуку -жүздөгөн эсе жогору болот.

Бул закон ченемдүүлүк Шульце - Гардинин эрежеси деп аталат. Коагуляциялоо чеги ( $\gamma_k$ ) иондун валенттүүлүгүнүн ( $Z$ ) 6 даражасына тескери пропорциялуу:

$$\gamma_k \sim \alpha \frac{1}{Z^6} \quad (19.1)$$

$\alpha$  - коэффициент.

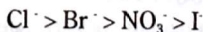
Бир, эки жана үч валенттүү иондордун коагуляциялоо чеги бири-бири менен төмөнкүдөй катышта болот

$$1^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 729 : 11 : 1$$

Бирдей валенттүү иондордун коагуляциялоо жөндөмдүүлүгү иондордун радиусунун өсүшү менен жогорулайт жана аларды коагуляциялоо жөндөмдүүлүктөрүнүн жогорулашы боюнча төмөнкү катарларга жайгаштырууга болот:



жана



Мындай катарлар лиотроптук катарлар деп аталат.

Эгерде золго электролит-коагулятор аз санда бир топ убакыт ичинде кошулуп турса, анда коагуляция процесси байкалбайт, бирок кошулган электролиттин жалпы саны коагуляциялоо чегинен бир топ жогору болушу мүмкүн. Бул кубулуш көнүгүү деп аталат. Көнүгүү кубулушунун мезанизми толугу менен аныктала элек. Бирок, золь менен электролиттин ортосунда реакция жүрөт, анын натыйжасында, золдун туруктуулугун жогорулаткан, пептизаторлор пайда болот деген божомол айтылат. Пептизатор пайда болуш үчүн кандайдыр бир убакыт талап кылынат, ошондуктан электролит-коагуляторду аз санда чоң убакыт ичинде кошуу керек болот.

Көнүгүү кубулушуна темирдин (III) гидроксидинин золунун туз кислотасынын эритмеси менен коагуляцияланышы типтүү мисал боло алат. Белгилүү сандагы туз кислотасын тез кошкондо коагуляция процесси жүрөт, ал эми туз кислотасы жай кошулганда, пептизатор болгон, темирдин (III) хлориди пайда болгонго жетишет жана коагуляция процесси байкалбайт.

Үч, төрт валенттүү коагуляциялоочу иондору бар электролиттердин коллоиддик эритмелерге көрсөткөн таасири бир, эки валенттүү иондору бар электролиттердин таасирине салыштырганда өзгөчө болот. Ал электролиттердин концентрациясы коагуляциялоо чегинен жогору болгондо башында коагуляция

процесси жүрөт, ал эми электролиттин концентрациясын андан ары жогорулатканда коллоиддик эритменин коагуляция зонасы туруктуулук зонага алмашат. Ал зона, электролиттин концентрациясы дагы жогоруласа, жаны коагуляция зонасына өтөт. Бул учурда  $\xi$  -потенциалдын белгиси өзгөрөт. Бул кубулуш золдун кайрадан заряддалышы деп аталат.

Электролиттерден башка, коллоиддик эритмелерди бөлүкчөлөрү карама-каршы зарядка ээ болгон башка коллоиддик эритменин белгилүү сандагы катышын аралаштыруу менен коагуляциялоого болот. Бул кубулуш өз ара коагуляциялоо деп аталат. Мисалы,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  түн оң заряддалган золуна  $\text{Al}_2\text{S}_3$  түн терс заряддалган золун кошуу менен коагуляциялоого болот.

Өз ара коагуляциялоо кубулушу жаратылышта жана бир катар технологиялык процесстерде кеңири таралган. Деңиз суусун дарыя суусу менен кошкондо өз ара коагуляция процесси жүрөт. Бул учурда деңиз суусундагы туздардын иондору дарыя суусунун заряддалган коллоиддик бөлүкчөлөрүнө адсорбцияланат жана натыйжада алар коагуляцияланат. Ошол себептен дарыянын түбүнө көп сандагы «ил» топтолот, дарыя соолуйт, көптөгөн аралчалар жана сайроондор пайда болот.

Ичүүчү сууну тазалоо өз ара коагуляциялоо кубулушуна негизделген. Тазалануучу сууга  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

түн эритмесин кошкондо баштапкы 30 сек ичинде коагулянттын гидролизденишинин негизинде алюминийдин коллоиддик гидроксиди  $Al(OH)_3$  пайда болот. Ал аябай чоң суммардуу бетке ээ болот жана анын бетине тазалануучу суунун коллоиддик аралашмасы адсорбцияланат.

Электролиттер менен коагуляциялоонун механизмин төмөнкүдөй элестетүүгө болот. Электрнейтралдуу бөлүкчөлөр чоң ылдамдык менен коагуляциялангандыктан изоэлектрдик абалдагы коллоиддик эритмелер туруксуз болот. Эгерде диффузиялык катмардагы каршы иондор адсорбциялык катмарга өтсө, анда коллоиддик бөлүкчө электр нейтралдуу болуп калат. Кошулган электролиттин концентрациясы канчалык жогору болсо, ошончолук диффузиялык катмар кысылат жана  $\xi$  - потенциал азаят. Электролиттин кандайдыр бир концентрациясында каршы иондордун бардыгы адсорбциялык катмарга өтөт, коллоиддик бөлүкчөнүн заряды нөлгө чейин төмөндөйт жана коагуляция максималдуу ылдамдыкта жүрөт. Электролиттердин коагуляциялоо таасири диффузия катмарын кысуу менен гана чектелбейт. Коагуляция учурунда, бир эле убакытта, коллоиддик бөлүкчөдө ошол коллоиддик бөлүкчө менен карама-каршы зарядка ээ болгон, электролиттин иондору тандалма адсорбцияланат. Иондун заряды канчалык

жогору болсо, ошончолук ал интенсивдүү адсорбцияланат.

Электролиттердин коагуляциялоо таасири,  $\xi$ -потенциалдын төмөндөшүнүн негизинде коллоиддик бөлүкчөлөрдүн ортосундагы түртүлүү күчтөрүн азайтуу менен гана чектелбестен, ошондой эле кош электрдик катмардын түзүлүшүн өзгөртүп жана коллоиддик бөлүкчөлөрдү ажыраткан, диффузиялык иондордун гидраттык (сольваттык) кабыгынын (катмарынын) ажыратуу таасирин төмөндөтүүгө алып келген, кош электрдик катмардын диффузиялык бөлүгүн кыса тургандыгын В.В.Дерягин көрсөткөн. Коллоиддик бөлүкчөлөр бири-бирине  $10^5$  см аралыкка чейин тоскоолсуз жакындай алат. Алардын андан ары жакындашына мицелланын иондук атмосферасы менен байланышкан сольваттык (гидраттык) кабык тоскоол болот. Дерягин боюнча бул ажыратуучу басым болуп эсептелинет. Бул басымды жеңүү үчүн керек болгон энергия бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралык  $\approx 10^7 - 10^8$  см болгондо максимумга жетет. Коллоиддик мицеллалардын ортосунда электрдик түртүлүү күчтөрү, мицеллалардын иондук атмосфералары бири-бирин жапканда пайда болот. Эгерде мицеллалардын ортосундагы аралык  $10^7 - 10^8$  см ден аз болсо, анда ажыратуу таасири тез азаят, аралык нөл болуп калат жана коагуляция процесси жүрөт. Коллоиддик системага электролит-коагулянттары-



нын кошулушу иондук атмосферанын калыңдыгын азайтат, ошондуктан анын ажыратуу таасири начарлайт. Натыйжада, коллоиддик мицеллалардын ортосундагы тартылуу күчүнүн түртүлүү күчтөрүнүн үстүнөн басымдуулук кылышына шарт түзүлөт.

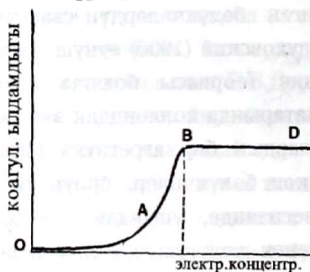
### *19.3. Коагуляциянын кинетикасы*

Коагуляция процесси белгилүү ылдамдыкта жүрөт. Коагуляциянын ылдамдыгы убакыт бирдиги ичинде кошулган бөлүкчөлөрдүн саны менен аныкталат. М.Смолуховский (1906) сунуш кылган золдордун коагуляция теориясы боюнча коагуляциянын башталышы катарында коллоиддик эки бөлүкчө тийишип жана алардын бир агрегатка биригиши эсептелинет. Бул кош бөлүкчөлөр, броундук кыймылды аткаруунун негизинде, ушундай эле же жөнөкөй бөлүкчөлөр менен жолугушуп, седиментация башталгыча, үчтүк, төрттүк жана андан ары көп сандаган бөлүкчөлөрдөн турган агрегатты пайда кылууга жөндөмдүү келет. М.Смолуховский өзүнүн теориясында коагуляциянын ылдамдыгын экинчи катардагы катимки химиялык реакциянын ылдамдыгына окшоштурган жана анын негизинде ылдамдыктын теңдемесин чыгарган.

Коагуляциянын химиялык реакциядан кинетикалык айырмачылыгы төмөнкүдөй болот. Химиялык реакция учурунда реакцияга кирген молекулалар ан-

дан ары реакцияга катышпайт, ал эми коллоиддик бөлүкчөлөр, кагылышуу учурунда биригип, андан ары татаал комплекстерди пайда кылуу менен коагуляция процессине катышууну уланта берет.

Коагуляциянын башталышында бөлүкчөлөрдүн бири-бирине кошулушу байкалбайт жана жай жүрөт. Электродит-коагулятордун концентрациясынын өсүшү менен коагуляциянын ылдамдыгы бир топко жогорулайт (19.1-сүрөт).



19.1-сүрөт. Коагуляциянын ылдамдыгынын электродиттин концентрациясынан көз карандылыгы

OABD ийри сызыгындагы OA кесиндиси жашырын коагуляциянын жүрүшүнө туура келет. A чекити коагуляциянын чегин көрсөтөт. AB кесиндиси жай коагуляцияга туура келет, бул коагуляциянын ылдамдыгы электродиттин концентрациясынын жогорулашы менен тезирээк өсөт жана кандайдыр бир-трактуу чоңдукка жетет. B чекити тез коагуляцияны

пайда кылган концентрацияны туюнтат. ВD кесиндиси турактуу ылдамдыкта жүргөн тез коагуляцияга туура келет.

#### **19.4. Пептизация**

Борпоң чөкмөлөргө, коллоиддик бөлүкчөлөрдүн бетине адсорбцияланууга жөндөмдүү болгон, кандайдыр бир электролиттерди таасир эткенде ошол чөкмөлөрдүн коллоиддик эритмелерге айлануу процесси пептизация деп аталат. Пептизация коагуляцияга карама-каршы процесс. Коагуляцияланган коллоидди коллоиддик эритме абалына кандайдыр бир жолдор менен келтирүү үчүн коллоидке ал жоготкон зарядды берүү керек, анткени коагуляция коллоиддик бөлүкчөлөрдүн зарядынын жоголушунун натыйжасы болот. Жаңы алынган чөкмөлөр үчүн бул анчалык татаал эмес. Анткени, чөкмөдөгү бош байланышкан бөлүкчөлөр электролиттин потенциал аныктоочу иондорун тандалма адсорбциялоого жөндөмдүү болот. Бөлүкчөнүн айланасында иондук атмосфера жана мицелланын нормалдуу структурасы калыбына келет. Бирдей заряддардын ортосундагы түртүлүү күчү алардын тартылуу күчүнүн үстүнөн басымдуулук кыла баштайт. Чөкмөнү пайда кылган бөлүкчөлөрдүн агрегаттары бөлүнө баштайт жана чөкмө кайрадан коллоиддик эритмеге өтөт.

Бардык эле чөкмөгө өткөн коллоиддерди кайрадан эритме абалына кайтарууга болбойт. Жаңы алынган чөкмөлөр жакшы пептизацияланат. Ал эми эски чөкмөлөрдө кристаллдашуу процесси байкалат, ошондуктан коагуляттын пептизациялануу жөндөмдүүлүгү төмөндөйт.

Пептизация учурунда чөкмө менен пептизаторду аралаштыруунун жана силкүүнүн мааниси чоң, анткени бул учурда пептизатор иондорунун чөкмөнүн бөлүкчөлөрүнүн арасына кирүүсүнө, ошондой эле мицеллалардын чөкмөнүн негизги бөлүгүнөн бөлүнүшүнө жана алардын эритилген абалга өтүшүнө мүмкүндүк берет.

Температура пептизацияга ар түрдүү таасир этет, бирок температуранын жогорулашы, эреже катары, пептизациянын ылдамдыгын жогорулатат. Анык эритмени пайда кылуу менен коагуляттын (чөкмөнүн) толук эрүү процесси диссолюция деп аталат.

Пептизация практикада кеңири колдонулат. Ал коллоиддик эритмелерди (металлдардын гидроксиддеринин, кээ бир боектордун, сульфиддердин) алуунун кеңири таралган методдорунун бири болот.

Практикалык чоң мааниси бар самындын жууш таасири да пептизация процесси менен байланышкан. Самындын коллоиддик иону кирдин бөлүкчөлөрү менен жакшы адсорбцияланат жана аларды заряд-

дайт. Ошондуктан кирдин бөлүкчөлөрүн золь абалына өткөрөт, м.а. аларды пептизациялайт. Буюмдардын бетинен кирлер золь түрүндө кетет.

### *Текшерүү суроолору*

1. Дисперстик системалардын агрегативдик жана кинетикалык туруктуулугу деген эмне?

2. Коллоиддик эритмелердин агрегативдик жана кинетикалык туруктуулугун кандай факторлор аныктайт?

3. Коагуляция деген эмне? Коллоиддик эритмелердин коагуляцияланышынын себептери эмнеде?

4. Электролиттин кошулушу коллоиддик системанын агрегативдик туруктуулугуна кандай таасир этет?

5. Коагуляция чеги деген эмне? Коагуляция чеги электролиттин ионунун зарядынан кандай көз каранды?

6. Электролиттин кайсы иону коагулятор?

7. Лиотроптук катар деген эмне?

8. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн кайра заряддалуу кубулушу эмнеде?

9. Коагуляциянын ылдамдыгы электролиттин концентрациясынан кандай көз каранды?

10. Пептизация деген эмне?

## 20-ГЛАВА. ФАЗАЛАРДЫН ЧЕГИНДЕГИ БЕТТИК КУБУЛУШТАР

### 20.1. Фазалардын бөлүнүү бетинин эркин энергиясы

Фазаларынын бөлүнүү бети чоң болгон гетерогендик системаларда беттик кубулуштар чоң мааниге ээ. Алар фазаларды түзгөн заттардын жаратылышынан жана фазалардын дисперстүүлүгүнөн көз каранды.

Коллоиддик эритмелер жогорку дисперстүү гетерогендик системаларга таандык, ошондуктан алардын дисперстик фазасынын бөлүкчөлөрүнүн суммардык бети эбегейсиз чоң. Эгерде  $1\text{см}^2$  катуу зат ар биринин кыры  $0,0000001$  см болгон кубчаларга бөлүнсө, анда бардык кубчалардын жалпы бети  $60\ 000\ 000\ \text{см}^2$  түзөт. Жогорку дисперстүү гетерогендик системалардын фазаларынын бетинин аянтынын көбөйүшү беттик энергиянын жогорулашына алып келет.

Беттик энергия ( $E_s$ ) беттик тартылуу ( $\sigma$ ) менен беттин жалпы аянтынын ( $S$ ) көбөйтүндүсүнө барабар

$$E_s = \sigma \cdot S \quad (20.1)$$

Ошентип, коллоиддик-дисперстик системалар аябай чоң беттик энергияга ээ болот, анткени бир литр золдогу коллоиддик бөлүкчөлөрдүн бетинин

суммардык аянты бир нече ондогон, жүздөгөн квадраттык метрди түзөт.

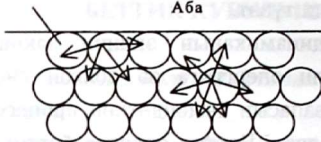
Термодинамиканын экинчи закону боюнча ашыкча эркин энергияга ээ болгон системаларда энергиянын запасын төмөндөткөн процесстер өз алдынча жүрө алат. Беттик энергия беттик тартылуунун төмөндөшү менен жана дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн бетинин чоңдугунун азайышы менен төмөндөшү мүмкүн. Беттик тартылуу дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн бетине дисперстик чөйрөдөн молекулаларды же атомдорду тартып алуунун негизинде төмөндөйт. Коллоиддик-дисперстик бөлүкчөлөрдүн суммардык бетинин азайышы бөлүкчөлөрдүн чоңоюшуна, м.а. алардын коагуляцияланышына алып келет.

### *20.2. Газ-суюктук жана суюктук-суюктук чегиндеги беттик кубулуштар. Беттик тартылуу*

Заттын ички катмарларынан орун алган молекулалар аларды курчаган молекулалар менен бардык багыттар боюнча бирдей тартылууга ээ, ал эми беттик катмарлардан орун алган молекулалар заттын ички катмарлары жагынан жана чөйрөнүн беттик катмары менен чектешкен жагы менен бирдей тартылууга ээ болбойт (20.1-сүрөт).

Суюктуктун  
молекулалары

Аба



20.1-сүрөт. Суюктуктун беттик катмары

Суюктук - аба бөлүнүү чегинде беттик катмарлардан орун алган суюктуктун молекулалары суюктуктун ички катмарларынын коңшу молекулалары тарабынан, газдын молекулалары менен тартылууусуна салыштырмалуу, көбүрөөк аракеттенет. Ошондуктан суюктуктун бетин чоңойтуу үчүн белгилүү жумушту сарптоо талап кылынат. **Беттин бирдигинде келтирилген бул жумуштун чоңдугу беттик тартылуу деп аталат.**

Сырткы күчтөрдүн, анын ичинде оордук күчтөрүнүн таасирин сезбеген суюктук минималдуу бети бар формага ээ болууга умтулат. Мындай формага шар ээ болот. Ошол себептен суюктуктардын анчалык чоң эмес тамчылары шар түрүндөгү форманы (жаан тамчысы) ээлейт. Суюктуктун бети тартылуу абалында болгонсуйт. Ошол себептен «беттик тартылуу» термини пайда болгон.

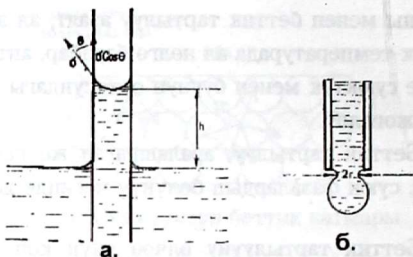
Суунун беттик тартылуусу  $20^{\circ}\text{C}$   $72,6 \text{ Мдж}/\text{м}^2$  же  $72,6 \text{ Мн}/\text{м}$  барабар. Температуранын жо-



горулашы менен беттик тартылуу азаят, ал эми критикалык температурада ал нөлгө барабар, анткени ал чекитте суюктук менен буунун ортосундагы айырмачылык жоголот.

Беттик тартылуу, аралашпаган же начар аралашкан, суюк фазалардын бөлүнүү чегинде да пайда болот.

Беттик тартылууну өлчөө үчүн көп сандагы эксперименталдык методдор колдонулат. Бул методдордун бири суюктукка тике салынган капиллярдык түтүкчө аркылуу суюктуктун жогору карай көтөрүлгөн бийиктигин өлчөөгө негизделген. Эгерде суюктук капиллярдын ички бетин нымдаса, анда суюктук капиллярда  $h$  бийиктигине көтөрүлөт, анын чоңдугу боюнча беттик тартылууну ( $\sigma$ ) аныктоого болот (20.2, а-сүрөт). Эгерде капиллярдын ички бети боюнча суюктуктун жука чели көтөрүлсө, анда чел-аба бетинин пайда болушу, челдин бетинин чоңдугунун беттик тартылууга болгон көбөйтүсүнө барабар болгон системанын эркин энергиясынын жогорулашы менен коштолот. Эркин энергиянын бул жогорулашынын негизинде түтүкчөдө суюктук көтөрүлөт, ошондуктан суюктуктун эркин бетинин көбөйүшү жоюлат. Капиллярдагы суюктук мамычасынын салмагы  $\pi r^2 h \rho g$  барабар,  $\rho$  - суюктуктун тыгыздыгы, ал эми  $g$  - оордук күчүнүн ылдамдануусу,  $r$  - капиллярдын радиусу.



20.2-сүрөт. Беттик тартылуунун чоңдугун аныктоо ыкмалары : а - капиллярда суюктуктун жогору көтөрүлүшүнүн бийиктиги боюнча; б - тамчынын массасы боюнча

Суюктуктун мамычасы узундугу  $2\pi r$  болгон суюктуктун жогорку чегинин айланасында таасир эткен беттик тартылуунун вертикалдык түзүүчүсү  $\sigma \cos \theta$  нын жардамы менен кармалат.

Оордук күчү менен беттик тартылуунун теңдештиги төмөнкү теңдеме менен туюнтулат:

$$\pi r^2 h \rho g = 2\pi r \sigma \cdot \cos \theta \quad (20.2)$$

$$\sigma = \frac{grh\rho}{2 \cos \theta} \quad (20.3)$$

Капиллярдын ички бети менен суюктуктун мамычасынын жогорку чегинин ортосунда пайда болгон бурч  $\theta$  чектик бурч деп аталат.

Эгерде капиллярдын ички бети суюктук менен нымдалса, анда чектик бурч нөлгө жакындайт, ал эми  $\cos \theta = 1$  ге барабар болуп калат, анда

$$\sigma = \frac{1}{2} g r h \rho \quad (20.4)$$

Беттик тартылууну аныктоонун дагы бир методу изилденүүчү суюктук менен толтурулган капиллярдын ылдыйкы учунан бөлүнгөн тамчынын массасын аныктоого негизделген (20.2, б-сүрөт). Бөлүнгөн тамчынын массасы бөлүнүү мойну аркылуу өткөн тегиздике перпендикулярдуу таасир эткен беттик тартылуу күчүнө барабар болот. Тамган тамчынын бөлүнүү мойнунун радиусун капиллярдын радиусуна барабар деп кабыл алынат. Бул учурда беттик тартылууну төмөнкү катыштан эсептеп чыгарууга болот

$$m g = 2 \pi r \sigma \quad (20.5)$$

Мындан

$$\sigma = \frac{m g}{2 \pi r}, \quad (20.6)$$

$m$  - тамчынын массасы.

### **20.3. Адсорбция жөнүндө түшүнүк**

Кандайдыр бир заттын дисперстик даражасы канчалык жогору болсо, ошончолук ал зат өзүнүн бети аркылуу башка заттын көп сандагы бөлүкчөлөрүн жутуп алат. Катуу заттын же суюктуктун бетинде

эритилген же буу абалындагы заттын (газдын) өз алдынча концентрациялануу (коюлануу) процесси сорбция деп аталат. Жутуучу зат сорбент, ал эми жутулуучу зат сорбтив деп аталат. Сорбцияга карама-каршы болгон процесс десорбция деп аталат.

Сорбтивдин бөлүкчөлөрүнүн сорбентке тереңдешине жараша бардык сорбциялык процесстер адсорбцияга жана абсорбцияга бөлүнөт. Эгерде зат сорбенттин бетине гана жутулса, анда сорбция процесси адсорбция деп аталат. Эгерде зат сорбенттин толук көлөмү менен жутулса, анда сорбция процесси абсорбция деп аталат.

Физикалык адсорбция менен химиялык адсорбцияны же хемосорбцияны айырмалашат. Физикалык адсорбция учурунда адсорбциялык күчтөр молекула аралык же ван-дер-ваальс күчтөрүнүн жаратылышындай жаратылышка ээ болот. Физикалык адсорбция кайталанма процесс. Химиялык адсорбция учурунда адсорбциялык күчтөр химиялык жаратылышка ээ. Хемосорбция кайталанбас процесс болот.

Фазалардын бөлүнүү чегинин ар бир бети, бөлүнгөн фазалардын агрегаттык абалдарына карабастан, эркин энергиянын кандайдыр бир запасына ээ болот. Фазаларды бөлгөн бет өз алдынча ошол энергияны азайтууга умтулат. Ошол умтулуу адсорбциянын себеби болот.

Адсорбция, кеңири мааниде, эки фазаны бөлгөн беттин жанында кандайдыр бир заттын концентрациясынын өз алдынча өзгөрүү процесси, ал эми тар мааниде, адсорбция эки фазаны бөлгөн беттин жанында бир заттын концентрациясынын жогорулашы жана эки фазаны бири катуу абалда болот. Бетинде башка зат чогулган фаза адсорбент, ал эми жутулган (концентрацияланган) зат адсорбтив же адсорбат деп аталат.

Адсорбенттин  $1 \text{ см}^2$  бетинде жутулган (концентрацияланган) заттын молдук саны салыштырмалуу адсорбция деп аталат.

Адсорбенттин бетинин так аянтын аныктоо (өлчөө) оор болбогондуктан адсорбция  $1 \text{ г}$  адсорбентке туура келген заттын саны моль менен туюнтулат жана  $A$  тамгасы менен белгиленет

$$A = \frac{x}{m}, \quad (17.7)$$

$x$  - заттын молдук саны,  $m$  - адсорбенттин массасы.

Адсорбциянын чоңдугу адсорбенттин жана адсорбаттын жаратылышынан көз каранды. Берилген адсорбент жана адсорбат үчүн адсорбция эки термодинамикалык параметр менен аныкталат: газ абалындагы адсорбаттар үчүн температура  $T$  жана басым  $P$  менен, ал эми эритмедеги адсорбция үчүн температура  $T$  жана концентрация  $C$  менен аныкталат.

Канчалык адсорбаттын басымы же концентрациясы жогору болсо, ошончолук адсорбция жогору, ал эми канчалык температура жогору болсо, ошончолук физикалык адсорбция төмөн болот.

Температуранын жогорулашы менен адсорбцияланган бөлүкчөлөрдүн термелүүсүнүн күчөшү тең салмактуулукту десорбция процесси багытына карай жылдырат:

адсорбция  $\rightleftharpoons$  десорбция

Адсорбция экзотермикалык процесс, ошондуктан аны салыштырмалуу төмөнкү температурада жүргүзүү ыңгайлуу.

Адсорбциянын активдештирүү энергиясы төмөн болгондуктан ал жогорку ылдамдыкта жүрөт.

Адсорбцияга тандалмалуулук мүнөздүү.

#### ***20.4. Катуу заттардагы газдардын адсорбциясы***

Катуу заттар адсорбцияланган газдардын, суунун (жана башка суюктуктардын) бууларынын жука катмары менен капталып турат. Катуу заттын бети канчалык чоң болсо, ошончолук адсорбция чоң болот.

Адсорбенттин газдарды жутуу жөндөмдүүлүгү анын көндөйлүүлүгүнөн гана көз каранды болбостон, анын физикалык абалынан да көз каранды. Аморфтук абалдагы адсорбенттер, кристаллдык абалдагы ад-

сорбенттерге салыштырмалуу, газдарды жакшы адсорбциялайт.

Адсорбент катарында жыгач жана сөөк көмүрлөрү, силикагель, оксиддеринен калыбына келтирүү менен алынган, жогорку дисперстүү металлдар колдонулат. Активдештирилген көмүрдү катуу породалуу жыгачтын көмүрүн активдештирүү менен алат. Көмүрдүн салыштырмалуу бетин көбөйтүү үчүн ал термикалык иштетилет. Активдештирүү суунун буусунун же көмүр кычкыл газынын атмосферасында 700 - 900°C температурада жүргүзүлөт. Бул учурда көмүрдүн кандайдыр бир бөлүгү  $\text{CO}_2$  жана суунун буусу менен реакцияга кирип  $\text{CO}$  жана  $\text{H}_2$  пайда кылат. Активдештирилген көмүр адсорбент катарында противогаздарда, өнөр жай ишканаларында абаны жана ар түрдүү эритмелерди тазалоо ж.б. үчүн колдонулат.

Активдештирилген көмүрдүн жогорку адсорбциялык жөндөмдүүлүгү анын бетинин өтө өрчүгөндүгү менен түшүндүрүлөт: 1 г активдештирилген көмүрдүн көңдөйчөлөрүнүн суммардуу бети 300 дөн 1000  $\text{m}^2$  чейин болот. Мындай чоң аянт көмүр-газ чегинде ашыкча беттик энергиянын пайда болушун камсыз кылат. Эркин беттик энергиянын негизинде газдардын адсорбциясы жүрөт, м.а. көмүрдүн беттик катмарында газдын концентрациясы жогорулайт, ал эми курчаган мейкиндикте газдын концентрациясы

төмөндөйт. Катуу адсорбенттин бетинде газдын молекуласы өтө аз убакыт кармалат. Газдын молекулалары адсорбентте секунддун жүздөн, миңден бир бөлүгү убакыт ичинде кармалып, андан кийин десорбцияланып жаңы бөлүкчөлөргө алмашат. Акырында эркин жана адсорбцияланган молекулалардын ортосунда динамикалык тең салмактуулук орнотулат. Адсорбциялык тең салмактуулукка жетишүүнүн ылдамдыгы ар түрдүү газдар үчүн бирдей болбойт. Көмүрдө СО адсорбцияланган учурда тең салмактуулук 20 сек,  $O_2$  - 2,5 сааттан, ал эми  $N_2$  - 20 сааттан кийин жетилет.

Физикалык адсорбциянын бир нече теориясы белгилүү, алардын ичинен Ленгмюрдун мономолекулалык адсорбция теориясы (1915) кызыкчылык туурат. Ленгмюрдун теориясынын негизги жоболору:

1. Адсорбция валенттик күчтөрдүн же химиялык валентүүлүктүн калдык күчтөрүнүн негизинде жүрөт.

2. Адсорбция адсорбенттин бардык бетинде эмес, ал ошол беттин активдүү борборлорунда гана жүрөт. Активдүү борборлордун катарына ар кандай бетте, кала берсе, өтө тегиз бетте да болгон, чуңкурлар жана бүдүрлөр кирет. Бул борборлордун күчтүк талаалары каныкпаган, ошондуктан активдүү борборлор газ молекулаларын кармап турат. Канчалык ад-



сорбенттин молекулалары же атомдору каныкпаган болсо, ошончолук борбордун активдүүлүгү жогору.

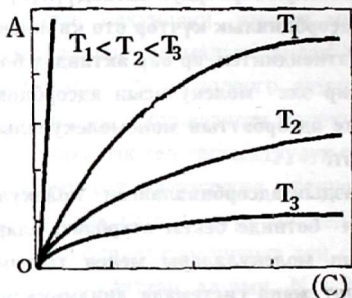
3. Адсорбциялык күчтөр өтө кичинекей аралыкка таасир эткендиктен, ар бир активдүү борбор адсорбтивдин бир эле молекуласын адсорбциялайт жана адсорбентте адсорбаттын мономолекулалык катмары пайда болот.

4. Газдын адсорбцияланган молекулалары адсорбенттин бетинде бекем отурбайт, алар газ атмосферасынын молекулалары менен тынымсыз алмашууда болот жана системада динамикалык адсорбциялык тең салмактуулук орнотулат. Ар бир молекула адсорбенттин бетинде өтө аз убакытка кармалат, андан кийин молекуланын энергиясынын флуктуациясынын негизинде, жаңы молекулага орун берип, активдүү борбордон бөлүнөт.

Газдын басымы жогорулаганда адсорбция көбөйөт бирок бул өсүш чексиз болбойт. Турактуу температурада, ар бир адсорбциялануучу газ үчүн кандайдыр бир убакыттан кийин адсорбенттин үстүндө, эки фазанын ортосундагы тең салмактуулукка туура келген, адсорбциянын чектүү өлчөмү орнотулат.

Турактуу температурада адсорбциянын басымдан (концентрациядан) болгон көз карандылыгынын ийри сызыгы адсорбциянын изотермасы деп аталат (20.3-сүрөт). Адсорбциянын изотермасы адсорбция-

лык процесстердин негизги мүнөздөмөлөрүнүн бири болот.



20.3-сүрөт.Адсорбциянын изотермасы

Басым анчалык жогору эмес шартта, газдын басымынын өсүшү менен ага түз пропорциялуулукта адсорбция жогорулайт. Басымдын андан ары жогорулашы адсорбцияланган молекулалардын санын анчалык көбөйтпөйт. Басым бир топко жогорулаганда адсорбент толук каныгат, ошондуктан газдын басымынын жогорулашы анын адсорбцияланышына таасир этпейт.

Адсорбциянын газдын басымынан (концентрациясынан) болгон көз карандылыгын мүнөздөө үчүн Фрейндлих биринчи жолу төмөнкү эмприкалык теңдемени сунуш кылган:

$$\frac{x}{m} = Kp^{\frac{1}{n}}, \quad (20.8)$$

$x/m$  - адсорбенттин салмактык бирдигине туура келген адсорбция өлчөмү;  $p$  - адсорбенттин үстүндөгү газдын тең салмактуу басымы (эритмелер үчүн тең салмактуу концентрация  $c$ );  $K$ ,  $1/n$  каралып жаткан адсорбция процессине мүнөздүү болгон адсорбция константалары, алардын маанилерин тажрыйбадан аныктоого болот.

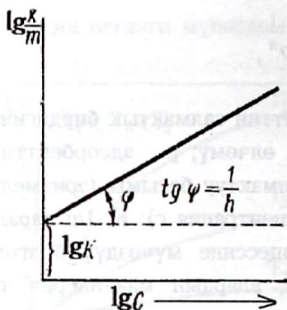
$K$  жана  $1/n$  маанилерин аныктоо үчүн (20.8) теңдемени логарифмалайбыз

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg p \quad (20.9)$$

$\lg \frac{x}{m}$  дин  $\lg p$  болгон көз карандылыгынын графиги тургузулат (20.4-сүрөт).

Бул көз карандылык ордината огуна  $\lg K$  кесиндисин кескен түз сызыкты берет. Ал түз сызыктын абцисса огуна болгон жантак бурчунун тангенсин  $1/n$  константасынын маанисин берет.

Фрейндлихтин теңдемесинин жетишпегендиги, ошол теңдеменин негизинде эсептелген адсорбциянын мааниси, төмөнкү жана жогорку басымда, тажрыйбадан алынган маалыматка дал келбейт.  $K$  жана  $1/n$  эмпирикалык константалар болгондуктан алардын физикалык мааниси болбойт.



20.4-сүрөт. Логарифмалык координатадагы адсорбциянын изотермасы

Кийинчерээк Ленгмюр тегиз беттеги газдардын адсорбциясы үчүн адсорбциянын теңдемесин чыгарган. Бул теңдемени башка беттер үчүн да колдонууга мүмкүндүгү аныкталган.

Ленгмюр өзүнүн теңдемесин адсорбциялык катмар бир молекулалуу деген жобонун негизинде чыгарган. Ленгмюр боюнча адсорбциянын изотермасы төмөнкү түргө ээ:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C + B}, \quad (20.10)$$

$\Gamma$  - берилген концентрациядагы (с) адсорбция;  $\Gamma_{\infty}$  - адсорбент толук каныккан учурдагы адсорбция;  $C$  - концентрация;  $B$  - турактуулук.

Эгерде  $C \rightarrow \infty$  (м.а.  $C \gg B$ ) болсо, анда (20.10) теңдеменин бөлүмүндөгү  $B$  чоңдугун, салыштырмалуу, эске албай койсо болот, анда

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (20.11)$$

Бул учурда адсорбция максималдуу мааниге, ал эми, адсорбент толук каныккан абалга жетет.

(20.11) теңдеме адсорбциянын изотермасынын адсорбаттын концентрациясы жогору болгон участкагун мүнөздөйт.

$C \rightarrow 0$  (м.а.  $C \ll B$ ) болсо, анда (20.10) теңдемесинин бөлүмүндөгү  $C$  чоңдугун эсепке албай койсо болот, анда

$$\Gamma = \frac{1}{B} \cdot \Gamma_{\infty} \cdot C \quad (20.12)$$

Бул шартта адсорбция концентрацияга түз пропорциялуу болот жана бул теңдеме адсорбциянын изотермасынын адсорбаттын концентрациясы аз болгон баштапкы абалын мүнөздөйт.

(20.10) теңдеме адсорбаттын концентрациясы анчалык жогору болбогон шартта адсорбциянын изотермасын мүнөздөп, Фрейндлихтин теңдемесине туура келет.

Ленгмюрдун теңдемесиндеги  $B$  турактуулугу сандык мааниси боюнча, адсорбенттин бетиндеги активдүү борборлордун бир жарымы адсорбаттын молекулалары менен ээленген, ал эми калган жарымы бош болгон, концентрацияга барабар.

Оцентиц, Ленгмюрдун теңдемеси адсорбаттын төмөнкү жана жогорку концентрациясында адсорбциянын сандык мүнөздөмөсүн канаатандырууларлык берет.

### ***20.5. Суюктук-газ бөлүнүү бетиндеги адсорбция***

Беттик эркин энергия өлчөмү беттик тартылуу болот, ошондуктан беттик кубулуштарды талкулоодо беттик эркин энергия жөнүндө сөз кылбастан беттик тартылуу жөнүндө сөз кылынат, анткени суюктук-газ же суюктук-уюктук бөлүнүү бети үчүн аны түздөнтүз өлчөөгө болот.

Таза суюктуктар үчүн беттик катмардын составы көлөмдүн составы менен бирдей, ал эми эритмелерде айырмаланат. Ошондуктан кандайдыр бир затты эриткичте эриткенде үч учурдун болушу мүмкүн: а) берилген зат эриткичте эригенде ошол эриткичтин беттик тартылуусу өзгөрбөйт; б) эритме пайда болгондо эриткичтин беттик тартылуусу жогорулайт; в) эритме пайда болгондо эриткичтин беттик тартылуусу азаят.

Беттик энергия минимумга умтулгандыктан, эритилген зат эриткичтин беттик тартылуусун азайткан учурда, беттик катмардагы эритилген заттын концентрациясы, эритменин көлөмүндөгүсүнө салыштырмалуу, жогору болот. Тескерисинче, эритилген зат беттик тартылууну жогорулатканда эритме-

нин беттик катмарындагы эритилген заттын концентрациясы, эритменин көлөмүндөгүсүнө салыштырмалуу, төмөн болот.

Ошентип, суюктук-газ бөлүнүү чегинде эритилген заттын концентрациясынын көбөйүү же азаюу кубулуштары, м.а. адсорбция кубулушу байкалат.

Суюктук-аба бөлүнүү чегинде адсорбциялануу жөндөмдүүлүктөрүнө жараша бардык эритилген заттар: беттик активдүү жана беттик активдүү эмес болуп эки группага бөлүнөт. Беттик активдүү заттар, эриткичке салыштырмалуу, төмөнкү беттик тартылууга, аз эригичтикке жана жука мономолекулалык адсорбциялык катмарды пайда кылуунун натыйжасында, адсорбенттин беттик касиеттерин кескин өзгөртүү жөндөмдүүлүгүнө ээ болот.

Беттик активдүү заттар (БАЗ) физикалык - химиялык касиеттери боюнча молекулалык анионактивдүү жана катионактивдүү болуп үч группага бөлүнөт. Молекулалык беттик активдүү заттарга молекулалары электр-нейтралдуу болгон спирттер, карбон кислоталары, белоктор тиешелүү. Анионактивдүү беттик заттар сууда эригенде иондорго диссоциацияланат, бирок беттик активдүүлүккө анион ээ болот. Мындай заттарга самын, сульфокислоталар, алардын туздары ж.б. кошулмалар кирет. Катионактивдүү БАЗ дын молекулалары да суудагы эритмелерде иондорго диссоциацияланат, бирок беттик ак-

тивдүүлүккө катион ээ болот. Буларга азоту бар органикалык негиздер жана алардын туздары кирет.

Бардык БАЗ дарга мүнөздүү өзгөчөлүк, алардын молекулалары эки бөлүктөн, полярдуу гидрофильдүү группадан (ОН, СООН, NH<sub>2</sub>) жана полярдуу эмес углеводороддук же ароматтык радикалдан турат. Полярдуу группа бир кыйла дипольдук моментке ээ жана гидротацияланат. БАЗ дын сууга ынактыгын (жакшы эришин) ушул группа аныктайт. Ал эми углеводороддук радикал гидрофобдуу болгондуктан, ал БАЗ дын сууда эришин төмөндөтөт.

БАЗ суу менен өз ара аракеттенгенде алардын молекулалары сууга өзүнүн гидрофильдүү группасы менен чөгөрүлөт, ал эми углеводороддук бөлүгү суунун деңгээлинен жогору орун алат, м.а. суудан чыгып тургансыйт.

БАЗ дын молекуласынын гидрофобдуу бөлүгүнө суунун түртүп чыгуу таасири алардын суюктуктун беттик катмарында чогулушуна мүмкүндүк берет.

Канчалык БАЗ дын углеводороддук радикалы узун болсо, ошончолук зат сууда начар эрийт, ошончолук анын көп бөлүгү беттик катмарда болот жана анын адсорбцияланышы жогору. БАЗ дын суюктуктун беттик катмарында чогулушунун негизинде эритменин беттик тартылуусу азаят.

Ошентип, беттик активдүүлүк, м.а. заттардын адсорбцияланышы полярдуу группанын жаратылы-



шынан, молекуланын түзүлүшүнөн жана углеводороддук чынжырдын узундугунан көз каранды болот.

Карбон кислоталарынын сууда эригичтиги алардын углеводороддук радикалынын чынжырынын узарышы менен төмөндөйт:

уксус кислотасы ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) - ээрийт

пропиан кислотасы ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) - ээрийт

май кислотасы ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) - ээрийт

валериан кислотасы ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) -

начар ээрийт

капрон кислотасы ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) -

эрибейт

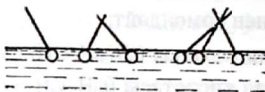
Карбон кислоталарынын гомологиялык катарынын суудагы эритмесинин беттик тартылуусун изилдөөдө углеводороддук чынжырдын  $-\text{CH}_2-$  радикалына узарышы менен кислотанын адсорбцияга жөндөмдүүлүгүнүн 3,2 эсеге жогорулашы далилденген. Бул закон ченемдүүлүк Траубе-Дюкле эрежеси деп аталат. Бул эреже боюнча карбон кислотасынын чынжырынын узундугу арифметикалык прогрессияда өсөт, ал эми беттик активдүүлүк геометриялык прогрессияда жогорулайт.

Беттик катмарда адсорбцияланган молекулалардын орун алышы 20.5-сүрөттө көрсөтүлгөн.

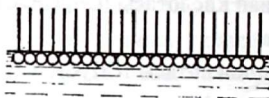
Сүрөттө БАЗ дын молекуласынын гидрофильдүү бөлүгү кичинекей тегерек менен, ал эми углеводороддук бөлүгү сызык менен белгиленген.



а.



б.



в.

20.5-сүрөт. Беттик катмарда адсорбцияланган молекулалардын жайгашышы: а, б - каныкпаган катмар; в - каныккан катмар

Беттик активдүү эмес заттарга бардык органикалык эмес электролиттер: кислоталар, щелочтор, туздар, ошондой эле кээ бир органикалык кошулмалар (кумурска кислотасы -  $\text{НСООН}$  ж.б.) кирет. Беттик активдүү эмес заттар суунун беттик тартылуусун жогорулатат, анткени алардын молекулалары суюктуктун бетинен анын тереңине кетүүгө умтулат.

Дж.У.Гиббс эритилген заттын концентрациясы менен адсорциянын жана беттик тартылуунун ортосундагы сандык катышты орноткон.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (20.13)$$

$\frac{d\sigma}{dC}$  - эритменин концентрациясынын өзгөрүшү менен беттик тартылуунун өзгөрүшү.

Гиббстин теңдемеси боюнча  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$  болгондо адсорбция оң болот, м.а. адсорбция учурунда беттик тартылуу азаят. Адсорбция оң болуш үчүн концентрациянын жогорулашы менен беттик тартылуунун төмөндөшү зарыл. Бул шарт БАЗ дын эритмелеринде аткарылат.

Эгерде  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$  болсо, анда адсорбция терс мааниге ээ. Мындай шарт беттик активдүү эмес заттардын эритмесинде аткарылат, анткени алардын эритмедеги концентрациясы жогорулаганда эритменин беттик тартылуусу жогорулайт.

### ***20.6. Катуу зат - суюктук бөлүнүү бетиндеги адсорбция***

Катуу зат-эритме чегинде эки түрдүү адсорбцияны - молекулалык жана, адсорбент эритмеден эритилген электролиттин иондорунун бирин тандап сиңирген, иондук адсорбцияны айырмалашат.

Молекулалык адсорбция учурунда эритмеден эритилген заттын молекулалары менен бирге эриткичтин молекулалары да адсорбцияланат. Катуу ад-

сорбентте адсорбцияланган бул же тигил молекулалардын саны алардын адсорбциялануу жөндөмүнөн жана эритилген заттын концентрациясынан көз каранды. Эритилген заттын концентрациясы төмөн болсо, анда анын молекулаларынын адсорбциясы, ал эми концентрация жогору болгон учурда -эриткичтин молекулаларынын адсорбциясы басымдуулук кылат.

Гидрофильдүү заттар (силикагель, чопо) беттик активдүү заттарды полярдуу эмес же начар полярдуу суюктуктардан жакшы адсорбциялайт. Полярдуу эмес гидрофобдуу заттар (көмүр, графит, парафин), тескерисинче, БАЗ ды полярдуу суюктуктардан (суу эритмелеринен) жакшы адсорбциялайт.

Катуу адсорбентте адсорбциянын үч учуру болушу мүмкүн: 1) эгерде адсорбенттин бетинде эриткичке салыштырмалуу, эритилген зат көп санда адсорбцияланса, анда адсорбция оң; 2) көп санда эриткич адсорбцияланса, анда адсорбция терс; 3) эгерде эритилген заттын концентрациясы эритменин көлөмүндө жана адсорбенттин бетинде бирдей болсо, анда адсорбция болбойт.

Бул же тигил эритилген заттын адсорбцияланышына анын жаратылышы гана таасир этпестен, адсорбенттин жана эриткичтин жаратылышы таасир этет.

Суу менен жакшы нымдалган катуу беттер гидрофильдүү, ал эми нымдалбагандар - гидрофобдуу деп

аталат. Гидрофобдуу беттер полярдуу эмес органикалык суюктуктар менен жакшы нымдалат жана аларды алеофильдүү беттер деп аташат.

Эриткич адсорбенттин бетин канчалык жакшы нымдаса, ошончолук бул бетте, берилген эриткичтен, эритилген заттын молекуласынын адсорбцияланышы төмөн, же тескерисинче, эгерде эриткич катуу бетти начар нымдаса, анда ал бетте эритилген заттын молекуласынын адсорбцияланышы чоң болот.

Электролиттин адсорбциясынын үч негизги түрүн айырмалашат: 1) эквивалент адсорбциясы; 2) алмашуу адсорбциясы; 3) атайын (тандалма) адсорбциясы.

Эквивалент адсорбциясы учурунда электролиттин катион жана аниондору эквивалентүү сиңирилет, м.а. электролиттин молекуласы толугу менен сиңирилет.

Алмашуу адсорбциясы учурунда эритмедеги электролиттин иондорунун биринин сиңирилиши менен адсорбенттин бетинен ошол белгидеги башка иондун кетиши коштолот.

Атайын адсорбция учурунда катуу адсорбентте бир түрдүү иондор гана тандалма адсорбцияланат.

### **Текшерүү суроолору**

1. Ашыкча беттик энергиянын пайда болуу себебин көрсөткүлө.

2. Сальштырмалуу беттик эркин энергия деген эмне?

3. Беттик тартылуу деген эмне, анын бирдиги кандай?

4. Беттик тартылууну кантип өлчөйт?

5. Сорбция деген эмне жана анын кандай түрлөрү бар?

6. Адсорбция деген эмне жана анын пайда болушу эмне менен байланышкан?

7. Физикалык жана химиялык адсорбциянын өзгөчөлүктөрү эмнеде?

8. Ленгмюрдун теориясынын негизги жоболорун келтиргиле.

9. Ленгмюрдун жана Фрейндлихтин теңдемелерин жазгыла.

10. Кандай заттар беттик активдүү болушат?

11. Беттик тартылуунун беттик активдүү заттардын концентрациясынан болгон көз карандылыгын кайсы теңдеме туюнтат?

12. Катуу адсорбенттердин электролиттерди адсорбциялоо өзгөчөлүгү эмнеде?

13. Эриткичтин жаратылышы, адсорбенттин жаратылышы жана анын көңдөйлүүлүгү адсорбцияга кандай таасир этет?

## 21-ГЛАВА. ЖОГОРКУ МОЛЕКУЛАЛУУ КОШУЛМАЛАРДЫН ЭРИТМЕ- ЛЕРИ

### *21.1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын жалпы касиеттери*

Молекулалары миңдеген жана он миңдеген атомдордон турган, молекулалык массасы жуз миңге, кээ бириники миллионго барабар болгон кошулмалар жогорку молекулалуу кошулмалар (ЖМК), же полимерлер деп аталат.

Жогорку молекулалуу жаратылыш заттарынын - желатиндин, крахмалдын, гуммиарабиктин жана башкалардын илешкектүү эритмелери, молекулалык - кинетикалык касиеттери боюнча коллоиддик эритмелерге окшош келет. Бирок, жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелеринин коллоиддик эритмелерден принципиалдуу айырмачылыктары бар. Жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелери термодинамикалык туруктуу жана кайталанма, стабилизаторго муктаждыгы жок, анык эритме. Жогорку молекулалуу кошулмалардын эритмелеринин бөлүкчөлөрү, коллоиддик эритмелердикиндөй көп сандагы кичи молекулалардан турбастан, өлчөмү чоң болгон жалгыз молекуладан турат.

Жогорку молекулалуу кошулмалардын жана алардын эритмелеринин касиеттери, алардын моле-

кулаларынын өлчөмүнөн жана формасынан эле көз каранды болбостон, ошондой эле химиялык түзүлүшүнөн да көз каранды.

Жогорку молекулалуу кошулмалардын мүнөздүү касиеттерине алардан жасалган буюмдардын, анчалык жогору болбогон массада, өтө бекемдиги, ийилгичтиги жана ийкемдүүлүгү таандык.

ЖМК жаратылыш жана синтетикалык полимерлер болуп эки группага бөлүнөт. Негизги жаратылыш полимерлери целлюлоза, крахмал, белоктор.

Целлюлоза кеңири таралган жаратылыш ЖМК нын бири. Целлюлозанын молекуласы 50-70 миң атомдон турат.

Өтө маанилүү жаратылыш ЖМК сы болгон белок химиялык составы боюнча аминокислоталардын ассоциациясы болот. Белоктун составына бири-биринен химиялык составы боюнча айырмаланган 30-40 ар түрдүү аминокислоталар кирет.

Синтетикалык ЖМК га ар түрдүү синтетикалык каучуктар, булалар, пластикалык массалар, лактар, пленкалар жана башкалар таандык.

### ***21.2.Белок заттарынын молекулаларынын түзүлүшү***

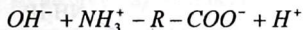
Жогорку молекулалуу кошулмалардын эн маанилүү группасын белоктор түзөт. Белоктор, алардын түзүлүштөрү боюнча эки түргө бөлүнөт: 1) молекула-



лары, жип сыяктуу эмес, компактуу; 2) жип сыяктуу молекулалуу. Биринчи түр кристаллдык структурага ээ жана ага жумуртка альбумини, гемоглобин, инсулин кирет. Экинчи түрү анык эмес кристаллдык структурага ээ жана ага жибек, чач, булчуң жана байланыштыруучу була таандык. Белоктордун эки түрү тең бирдей химиялык радикалдардан түзүлөт.

Белоктор жогорку молекулалуу электролиттердин группасына таандык. Алардын молекулалары, составына негиздик  $NH_2$  – жана кислоталык  $COO^-$  – группалары кирген, аминокислоталардан турат, ошондуктан белоктор амфотердик кошулмалар.

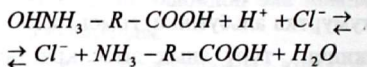
Суутек иондорунун концентрациясынын белгилүү маанисинде белоктордун эритмесиндеги иондошкон негиздик жана кислоталык группалардын саны бирдей болушу мүмкүн, ошол эле учурда ал группалардын саны минималдуу болот. Бул абал изоэлектрикалык деп аталат. Изоэлектрикалык абалдагы белоктун молекуласын, анын составында иондошкон группалардын болушуна карабастан, электр-нейтралдуу деп эсептөөгө болот:



Белок, эреже катары, негизге салыштырганда күчтүрөөк кислота, ошондуктан анын изоэлектрикалык абалы  $pH < 7$  болгондо пайда болот.

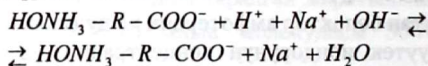
Кычкыл чөйрөдө, мисалы туз кислотасын кошкондо, ашыкча суутек иондору карбоксилдик

группанын иондошун басат, ошондуктан реакция сууну пайда кылуу менен жүрөт:



Бул учурда белоктун молекуласы негиздик касиетке жана оң зарядка ээ болот.

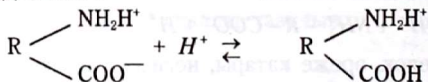
Негизди кошкондо, мисалы натрийдин гидроксидин, эритмеде көп сандагы гидроксил иондорунун пайда болушунун негизинде  $\text{NH}_3\text{OH}$  - группа-сынын иондошу басылат жана эритмеде төмөнкү реакция жүрөт:



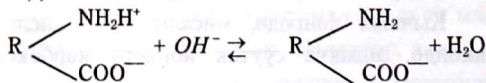
Белоктун молекуласы терс зарядка ээ, м.а. кислоталык касиетти көрсөтөт.

Белок молекулаларынын касиеттеринин рН тын таасири астында өзгөрүшүн төмөнкү мисалдардан байкоого болот.

1. Кычкыл чөйрөдө ашык  $\text{H}^+$  иондору катионду пайда кылат:



2. Щелочтук чөйрөдө ашык  $\text{OH}^-$  иондору анионду пайда кылат:



Ошентип, эритменин кислоталуулугун өзгөртүп бөлүкчөлөрдүн суммардык заряды нөлгө барабар болгон, м.а. система изоэлектрдик абалда болгон шартты түзүүгө болот. **Изоэлектрдик абалдагы системанын рН нын мааниси изоэлектрдик чекит (ИЧ) деп аталат.**

Ар бир белок үчүн ошол белоктун изоэлектрдик абалын мүнөздөгөн рН тын белгилүү мааниси туура келет:

Казеин - 4,6	Глобулин - 5,4
Желатин - 4,7	Гемоглобин - 6,7
Жумуртка альбумини - 4,8	Гистин - 8,5

Көпчүлүк белок заттарында кислоталык касиет басымдуулук кылат, ошондуктан алардын изоэлектрдик чекити кычкыл чөйрөдө жатат. Кээ бир белоктордо негиздик касиеттери басымдуулук кылат, ошондуктан алардын изоэлектрдик чекити щелочтук чөйрөдө жатат.

Изоэлектрдик чекитке төмөнкүдөй өзгөчөлүктөр мүнөздүү: а) белоктун электролит катарында иондолушу эң төмөнкү чоңдукка жетет; электролиттик диссоциацияга катышкан иондолуучу группалардын ( $-COOH$ ,  $-NH_2OH$ ) саны минималдуу жана бири-бирине барабар; б) белок эритмеге, бирдей, аз сандагы  $H^+$  жана  $OH^-$  иондорун берет; в) белоктун молекулаларынын негизги саны диссоциацияланышпаган абалда болот.

Белоктордун молекулалары жана агрегаттары электрдик зарядды эки жол менен алышы мүмкүн: өзүнүн иондолуучу группаларынын диссоциацияланышынын жана эритмедеги иондордун адсорбцияланышынын негизинде.

Туздар катышкан шартта, электролиттин изоэлектрдик чекитин мүнөздөгөн рНтын чондугу, туздун анионунун жана катионунун бирдей эмес адсорбцияланышынын негизинде, же азайышы, же көбөйүшү мүмкүн.

Белоктордун суутектик да, гидрооксилдик да иондорун байланыштыруу касиети анын буфердүүлүгүн аныктайт. Кандын буфердүүлүгүн көпчүлүк изилдөөчүлөр белоктордун эсебинен деп айтышат.

### ***21.3. ЖМК эритмелеринин туруктуулугу***

ЖМК эритмелери молекулалык эритмелер болгондуктан, алардын туруктуулугу анык эритмелердин туруктуулугундай болот. Бирок, ЖМК молекулаларынын өлчөмүнүн бир топ чоң экендигинин негизинде, кандайдыр бир шартта, алар туруктуулугун жоготот жана сыртынан коагуляцияга окшош болгон кубулуш байкалат.

ЖМК эритмелерине анчалык көп эмес сандагы электролитти кошкондо анык эмес коагуляцияга жакын болгон кубулуш, м.а. бир аз киргилденүү, осмос басымынын бир аз өзгөрүшү жана илешкектиктин өз-

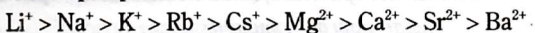
гөрүшү байкалат. Бул электролиттин ассоциация процессине жана эритменин структурасынын өзгөрүшүнө көрсөткөн жардамы менен байланышкан. ЖМК нын эритмеден бөлүнүшүн электролитти көп санда (моль/л) кошкондо байкоого болот. Бул кубулуш тузду чөктүрүү (высаливание) деп аталат. Тузду чөктүрүү коагуляциядан айырмаланып, кайталанма процесс болот. Чөкмөдөн электролитти бөлүп алгандан кийин ЖМК, кайрадан, колодонгон эриткичте эритмеге өтөт. Тузду чөктүрүү жана коагуляция кубулуштары бири-биринен механизми боюнча айырмаланат.

Коагуляция кош электрдик катмардын кысылышынын натыйжасында жүрөт, ал эми тузду чөктүрүү электролиттердин концентрацияланган эритмелеринде ЖМК нын эригичтигинин төмөндөшү менен байланышкан.

Электролиттердин тузду чөктүрүү жөндөмдүүлүгү, негизинен, аниондордун таасири менен мүнөздөлөт. Аниондорду таасир этүү күчү боюнча төмөнкү лиотроптук катарга бөлүштүрүү мүмкүн:

**сульфат-цитрат-ацетат-хлорид-нитрат-роданид.**

Ушундай эле лиотроптук катардан катиондор да орун алышы мүмкүн:



Иондордун тузду чөктүрүү таасири иондордун эриткичти байланыштыруу жөндөмдүүлүгү менен

түшүндүрүлөт. Канчалык ион эриткичти көп байланыштырса, ошончолук ал ЖМК нын эригичтигин азайтат.

Кээ бир белоктор денатурация кубулушунун негизинде туруктуулугун жоготот. Белокко ар түрдүү агенттерди таасир эткенде: ысытканда, спиртти кошкондо, анын касиеттеринин кайталанбас өзгөрүшү денатурация деп аталат.

Көпчүлүк учурда денатурация белоктун сууда эригичтигинин кескин азайышы менен байланышат. Мисалы, жумуртка белогунун (альбуминдин) суудагы тунук эритмесин өтө ысытканда эритмедеги белок катуу, тунук эмес, сууда эрибеген массага айланат. Жылуулук денатурация процесси кайталанбас болот.

Денатурация процессинин механизми толугу менен аныктала элек. Денатурация ички пептиддик байланышы үзүлбөй жүргөн, белоктун молекуласындагы белгилүү структуралык өзгөрүүлөр менен байланышкан деп божомолдонот. Жылуулук денатурациясы суунун катышуусу менен гана жүрөт. Кургак жумуртка белогун  $100^{\circ}$  чейин ысытканда денатурация жүрбөйт.

#### ***21.4. ЖМК эритмелеринин коллоиддик эритмелерди коргоо таасири***

ЖМК жогорку туруктуулугу, электролиттин таасирин өтө сезгичтиги золдорду стабилдештирүү

үчүн колдонулат. Эгерде алтындын кызыл гидрозолуна электролитти (натрийдин хлоридин) кошкондо, анда эритменин түсү кызгылт-көк, андан кийин көк түскө өтөт жана бир канча убакыттан кийин алтындын золу чөкмө түрүндө чөгөт. Бирок алтындын гидрозолуна алдын ала аз сандагы ЖМК нын (желатиндин) эритмеси кошулган болсо, анда бир топ NaCl кошулса да, чөкмө алынмак турсун, эритменин түсү өзгөрбөйт.

Аз сандагы ЖМК нын эритмесин кошуу менен, электролиттерге карата золду стабилдештирүү - коргоо, ал эми стабилдештирүүчү зат коргоочу деп аталат.

ЖМК нын мындай таасири алардын коллоиддик бөлүкчөнүн бетинде адсорбциялануу жөндөмдүүлүгү менен түшүндүрүлөт. Өзүнө ЖМК нын бөлүкчөлөрүн адсорбциялап алган коллоиддик бөлүкчө, ошол ЖМК нын бардык касиеттерин кабыл алган болот, ал коагуляция чегинин жогорулашы менен туюнтулат. Коргоо үчүн коллоиддик бөлүкчөнүн бетин жабууга жетиштүү болгон, белгилүү сандагы коргоочу зат талап кылынат. Коргоочу заттын андан ары кошулушу коллоиддик эритменин туруктуулугуна таасир этпейт.

Коргоо таасири коргоочу жана корголуучу заттардын жаратылышынан, коллоиддик бөлүкчөнүн

дисперстүүлүгүнөн, аралашмалардын катышуусунан, чөйрөнүн рН нан көз каранды.

Ар түрдүү ЖМК нын алтындын золуна карата болгон коргоо таасирин алтын саны менен өлчөө кабыл алынган. Кургак коргоочу заттын алтындын кызыл золунун 10 мл не натрийдин хлоридинин 1 мл 10% эритмесин кошкондо, золдун түсүн өзгөртүүдөн сактоого жетиштүү болгон, миллиграмм менен алынган, минималдуу саны алтын саны деп аталат.

Эгерде алтындын золунун ордуна башка золдор алынса, мисалы, күмүш, темир жана башканын золу, анда жогоркудай эле күмүш, темир жана башка коргоо сандарын алууга болот.

Кээ бир коргоочу заттардын алтын сандары төмөнкү таблицада келтирилген.

21.1-таблицада келтирилген маалыматтар боюнча эң жогорку коргоо касиетине желатина ээ (1 мг Au үчүн болгону 0,013 мг желатина талап кылынат) жана эң начар коргоочу крахмал болот.

Коргоо кубулушу биологияда чоң мааниге ээ. Кандын белоктору май, холестерин жана башка бир катар гидрофобдуу заттарга коргоочу болот. Кээ бир оорулар кезинде кандын составындагы коргоочу белоктордун саны азаят, ал холестериндин, кальцийдин кан тамырларынын ички бетинде топтолушуна алып келет (артеросклероз жана кальциноз). Кандагы белоктордун жана башка стабилдештирүүчү заттардын



коргоо жөндөмдүүлүгүнүн төмөндөшү бөйрөктө, бордо таштардын пайда болушуна алып келиши мүмкүн.

21.1-таблица

Коргоочу заттардын алтын сандары

Коргоочу заттар	10 мл эритме үчүн алтын саны, мг	1 мг корголуучу зат үчүн алтын саны, мг
Желатина	0,008	0,013
Казеин	0,010	0,016
Гемоглобин	0,050	0,083
Альбумин	0,150	0,249
Крахмал	25,000	41,500

Коргоо таасири көпчүлүк өндүрүш технологиясында да чоң мааниге ээ. Бир катар фармакологиялык препараттарды даярдоодо, мисалы колларголду жана протарголду, коргоо кубулушу колдонулат. Бул препараттар, декстриндин жана белок заттарынын жардамы менен коагуляциядан корголгон, металлдык күмүштүн концентрацияланган золу болот.

Виного коргоо заттарын кошуу менен алардын тунуктугун жоготпостон, вионун сактоо убактысын бир далайга узартууга болот.

Органикалык синтезде катализатор катарында платина, палладий ж.б. асыл металлдардын корголгон золдору колдонулат.

Кондитердик өндүрүштө балмуздакты даярдоодо канттын жана муздун ири кристаллдарынын пайда болушуна тоскоолдук кылуу максатында желаттын кеңири колдонулат.

### *Текшерүү суроолору*

1. Жогорку молекулалуу кошулмалар (ЖМК) деп кандай заттар аталат?

2. Жаратылыш жана синтетикалык ЖМК га мисалдарды келтиргиле.

3. ЖМК нын эритмелеринин өзгөчөлүктөрү эмнеде? ЖМК эритмелеринин кандай касиеттери коллоиддик эритмелерге туура келет?

4. ЖМК катарында белоктордун өзгөчөлүктөрү эмнеде?

5. Белоктун изоэлектрдик чекити деген эмне?

6. ЖМК нын эритмелеринин тузду чөктүрүү дегени эмне? Ал коллоиддик эритмелердин коагуляциясынан эмнеси менен айырмаланат?

7. Белоктордун денатурациясы деген эмне?

8. ЖМК нын эритмелеринин коллоиддик эритмелерди коргоо үчүн колдонулушу эмнеге негизделген?

9. Алтын сан деген эмне?

## 22-ГЛАВА. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАР- ДЫН КЛАССТАРЫ

### 22.1. Суспензиялар

Дисперстик фазасы катуу, ал эми дисперстик чөйрөсү суюк заттан турган гетерогендик система суспензия деп аталат.

Суспензиянын бөлүкчөлөрү оордук күчүнүн таасири астында чөгөт, ошондуктан суспензиялардын седиментациялык туруктуулугу жок. Бирок седиментациялык туруксуз суспензия агрегативдик туруктууда (анын бөлүкчөлөрү бири-бири менен коагуляцияланышпай, ар бири өзүнчө чөгүшү мүмкүн), агрегативдүү туруксуз да (анын бөлүкчөлөрү, чөгүү учурунда, молекулалык күчтөрдүн таасири астында бири-бири менен байланышып агрегаттарды пайда кылат жана чөгүү ылдамдыгы күчөйт) болушу мүмкүн.

Суспензиянын бөлүкчөлөрү, дисперстик чөйрөнүн молекулаларынан турган, сольваттык катмар менен капталганда, суспензия агрегативдик туруктуулукка ээ болот. Мындай катмар, бөлүкчөлөрдүн биригишине тоскоолдук кылып, стабилдештирүүнүн фактору болот. Суспензиянын бөлүкчөлөрүндө сольваттык катмар пайда болуш үчүн дисперстик чөйрө дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн бетин жакшы нымдоо керек. Ошондуктан, адатта, гидрофильдүү минералдык порошоктордун ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

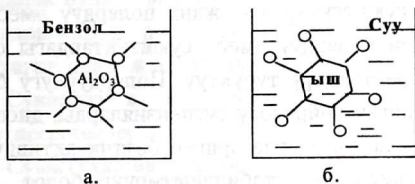
суудагы суспензиясы жана гидрофобдуу ыстын бензолдогу суспензиясы агрегативдик туруктуулукка ээ, анткени суу минералдык порошокторду, ал эми полярдуу эмес суюктук (бензол) ысты жакшы нымдайт. Эгерде нымдоо жетиштүү абалда болбосо, анда сольваттык катмар пайда болбойт жана коагуляция жүрөт. Кээ бирде суспензиялардын коагуляциясы учурунда, чөйрө менен начар нымдалган жана суспензиянын бетине калкып чыккан бөлүкчөлөрдүн көлөмдүү агрегаты пайда болушу мүмкүн. Бул кубулуш флокуляция деп аталат.

Минералдык порошоктордун суудагы суспензиясынын туруктуулугун кош электрдик катмардын пайда болушу менен да түшүндүрүүгө болот. Көпчүлүк учурда суудагы минералдык порошоктор ионгендүү, м.а. алар эритмеге ионду берүүгө жана электрдик заряданууга жөндөмдүү. Ошондуктан суудагы минералдык суспензиялардын бөлүкчөлөрүнүн айланасында, гидрозолдордукундай эле, кош электрдик катмар пайда болот жана мындай суспензиялардын агрегативдик туруктуулугу жогору болот.

Полярдуу минералдык порошоктордун полярдуу эмес суюк углеводороддогу суспензиясы агрегативдик туруксуз болот, андагы бөлүкчөлөр коагуляцияланышат жана анын натыйжасында суспензия бат эле чөгөт. Мисалы, темирдин оксидинин, алюми-

нийдин оксидинин бензолдогу суспензиялары агрегативдик туруксуздукка ээ болот.

Бирок бензолго кандайдыр бир беттик активдүү затты, мисалы олеин кислотасын кошуу менен бул суспензияларды агрегативдик туруктуулукка ээ кылууга болот. Мисалы, минералдык порошок болгон  $Al_2O_3$  бөлүкчөлөрүнүн бетине олеин кислотасынын молекулалары адсорбцияланып, порошоктун бөлүкчөлөрүнүн полярдуу бетине полярдуу группасы  $COOH$  менен бекилип, ал эми полярдуу эмес углеводород чынжырчалары диспертик чөйрөнү карай ориентацияда болот (22.1, а-сүрөт). Мындай бетти бензол жакшы нымдайт жана  $Al_2O_3$  бөлүкчөлөрүнүн айланасында сольваттык катмар пайда болот.



22.1-сүрөт. Углеводороддук чөйрөдөгү (а) жана суудагы (б) суспензиянын стабилдештирүү схемасы

Ыштын суудагы суспензиясы да туруксуз болот. Сууга беттик активдүү затты кошуу менен аны да туруктуу суспензияга айландырууга болот. Беттик активдүү заттын ориентациясы мурдагыга караганда

тескери болот (22.1, б-сүрөт), м.а. полярдуу эмес углеводороддук чынжырлар ыштын полярдуу эмес бети менен байланышат, ал эми полярдуу группалар сыртка карай ориентацияланып, бөлүкчөлөрдүн суу менен нымдалуусун жана сольватациясын камсыз кылган, ыштын бөлүкчөлөрүнүн бетинде гидрофильдик катмарды пайда кылат.

Ошентип, беттик активдүү заттар бөлүкчөнүн бетинде адсорбцияланып, бөлүкчө менен чөйрөнүн ортосундагы полярдуулук боюнча айырмачылыкты теңдеп, дисперстик фазанын бөлүкчөлөрүнүн айланасында сольваттык катмардын пайда болушуна мүмкүндүк берет.

Мына ошентип, полярдуу порошоктордун полярдуу суюктуктардагы жана полярдуу эмес порошоктордун полярдуу эмес суюктуктардагы суспензиясы агрегативдүү туруктуу. Полярдуулугу боюнча айырмаланган чөйрөдөгү суспензияларды, дисперсиялык чөйрөлөргө аларда эриген беттик активдүү заттарды кошуу менен, стабилдештирүүгө болот.

### **22.2. Килкилдектер же гелдер**

Жогорку молекулалуу кошулмалардын көпчүлүк эритмелери, мисалы, агар-агар же желатина, ошондой эле кээ бир коллоиддик эритмелер - темирдин (III) гидроксиди, кремний кислотасы белгилүү шартта толугу менен, көрүнө фазаларга бөлүнбөстөн, өзгөчө

катуу абалга өтөт. Бул процесс уюу же желатиндешүү, ал эми алынган продукт килкилдек же гель деп аталат.

Дисперстик фазалардын бөлүкчөлөрү, эритмелердегидей, эркин кыймылда болбостон, өз ара байланышта болгон дисперстик чөйрөсү байланышкан мицеллалардын ортосундагы аралыкты толтурган дисперстик системалар килкилдектер же гелдер деп аталат.

Килкилдектер же гелдер, толугу менен же жарым-жартылай агрегативдик туруктуулугун жоготкон, бирок кинетикалык туруктуулугун сактап калган золь болот.

Гелдерге каучук, целлулоид, клей, желатина, текстилдик була, тамак өнөр жайынын көптөгөн продуктылары камыр, нан, мармелад, ошондой эле минералдар агат, опал, ж.б. таандык.

Суюктугу аз же кургак килкилдек сыяктуу заттар ксерогелдер деп аталат.

Суюктукка бай килкилдек сыяктуу системалар лиогелдер (кисель, килкилдек) деп аталат.

Мицеллалардын түзүлүшүнө, байланыштардын мүнөзүнө жана бекемдигине жараша килкилдектер ийкемдүү жана ийкемдүү эмес болуп бөлүнөт.

Ийкемдүү эмес килкилдиктер аларды нымдаган бардык суюктуктарды сиңирет жана ошол эле учурда алардын көлөмү өзгөрүүсүз калат. Мындай

килкилдектер, белгилүү сандагы сууну жоготуу менен, өзүнүн физикалык касиеттерин кескин өзгөртүп морт болуп калат (кремний кислотасы).

Ийкемдүү килкилдектер аларды нымдаган кээ бир суюктуктарды сиңирет. Андай суюктуктарга, ошол суюктукта суюк эритмени пайда кылган, ошондой эле килкилдек менен химиялык составы боюнча окшош болгон суюктуктар кирет.

Ийкемдүү килкилдектер сырткы күчтүн таасири астындагы деформациядан кийин өзүнүн формасын калыбына келтирүүгө жөндөмдүү. Ийкемдүү гелдерге желатин гели, каучук мисал боло алат.

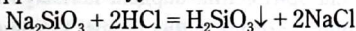
Ийкемдүү килкилдек суюктукту сиңиргенде анын көлөмү чоңоет. Бул кубулуш көбүү деп аталат. Килкилдектин көбүшү, көпчүлүк учурда, анын катуу фазасынын дисперстүүлүгүнүн, эритмени пайда кылууга чейин, жогорулашына алып келет. Бензолдо каучук башында көбөт, андан кийин эритмеге айланат.

Килкилдектерди эки группага бөлүүгө болот: 1) кайталанбас килкилдектердин группасы, алар кургатылгандан кийин кайрадан ошол эриткичке салынса көпбөйт; 2) кайталанма килкилдектердин группасы, алар кургатылгандан кийин көбүү жөндөмдүүлүктөрүн жоготбойт. Биринчи группага металлдардын гидроксиди, начар эрүүчү туздар, ал эми экинчи группага - желатина, агар-агар, жаныбар клейи кирет.



Гелдердин жаратылышы табигый жана жасалма органикалык жана органикалык эмес болушу мүмкүн. Табигый органикалык гелдердин катарына ар түрдүү белок заттары, крахмал, агар-агар, целлюлоза, каучук, тери ж.б. кирет. Кремний кислотасынын гели жаратылыш шартында, катарына агат, кальцедон, опал кирген, ар түрдүү минералдарды пайда кылат. Жасалма гелдердин катарына синтетикалык каучук, целлюлозанын эфирлери (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза ж.б.) таандык.

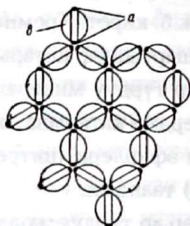
Килкилдектер ар түрдүү жолдор менен алынышы мүмкүн. Кремний кислотасынын гелин натрийдин силикатына органикалык эмес кислоталарды таасир этүү менен алууга болот:



Полимеризация, химиялык конденсация ж.б. ар түрдүү процесстердин натыйжасында гелдер алынат. Килкилдектерди алуунун ар түрдүү жолдорун негизги эки группага бөлүүгө болот: а) эритмелерди желатиндештирүү; б) туура келген суюк чөйрөдө кургак заттарды көптүрүү.

Эритменин килкилдекке өтүү процесси уюу же желатиндешүү деп аталат. Желатиндешүү бул, дисперстик фаза менен бирге дисперстик чөйрө чөкмөгө айланган, өзгөчө коагуляциялануу. Золдун бөлүкчөлөрү дисперстик чөйрө менен бекем байланышта болсо, ошол учурда желатиндешүү жүрөт. Бул процес-

стин жүрүшүн төмөнкүдөй көрөтүүгө болот. Кинетикалык кыймылдоо процессинде мицеллалар (в) өз ара кагышып, гидрофобдуу (а) бөлүктөрү менен биригишет (22.2-сүрөт).



22.2-сүрөт. Килкилдектин структурасынын схемасы

Натыйжада эритменин бардык көлөмүн каптаган, борпоң торчо (каркас) пайда болот. Ошондуктан система кыймылдуулугун жоготот. Эритменин агуу жөндөмдүүлүгүн жоготушу (идишти көмкөргөндө андан куюлбайт) килкилдектин пайда болушунун сырткы белгиси болот.

Мицеллалардын торчого биригиши анчалык бекем болбойт, анткени килкилдектин структурасын бузуп, эритмени алуу үчүн системаны силкүү жетиштүү. Пайда болгон эритме кандайдыр бир тынч турган убакыттан кийин кайрадан килкилдекке айланат. Мындай операцияны бир нече жолу кайталоого болот. Бул кубулуш тиксотропия деп аталат.

Желатиндештирүү учурунда системанын илешкектигинин мүнөздүү өзгөрүшү байкалат. Уюу менен бирге илешкектик акырында бир топ чоңдукка жетүү менен өсөт.

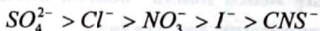
Нормалдуу суюктуктардын илешкектигинен айырмаланып, коллоиддик системанын ички структурасынын түзүлүшү менен пайда болгон илешкектик структуралык илешкектик деп аталат.

Желатиндешүүгө төмөнкү факторлор таасир этет: концентрация, температура, процесстин убактысы, электролиттер, дисперстик бөлүкчөнүн формасы.

Коллоиддик бөлүкчөнүн концентрациясы структуранын пайда болушуна жетиштүү болгондо гана уюу мүмкүн. Кээ бир заттар үчүн концентрациянын бул чоңдугу анчалык жогору эмес. Мисалы, желатинанын эритмеси комнаталык температурада концентрациясы 1%, ал эми агар-агардын эритмесинин концентрациясы 0,2% болгондо килкилдек пайда болот. Температуранын төмөндөшү уюуга мүмкүндүк берет, анткени бөлүкчөлөрдүн жылуулук кыймылынын энергиясы төмөндөйт. Уюу процесси бачым жүрбөйт, себеби илешкектүү системанын составдык бөлүктөрүнүн группировкалоосу үчүн белгилүү убакыт талап кылынат. Бул акырындык менен уюунун жетишүүсү деп аталат. Жетилүү килкилдек пайда болгон

дон кийин деле улана берет жана килкилдектин механикалык бекемдикке ээ болушуна шарт түзөт.

Системага кошулган электролит, анын концентрациясына жана химиялык жаратылышына жараша, желатиндешүүгө ар түрдүү таасир этет. Аниондор желатиндештирүү таасири боюнча төмөнкү катарды түзүшү мүмкүн:



Желатиндештирүү таасири боюнча катиондор бири-биринен көп айырмаланышпайт.

Белоктор уюганда чөйрөнүн рН нын чоңдугу чоң мааниге ээ болот. Эритменин рН нын мааниси изоэлектрдик чекитке жакындаганда уюу ылдамдыгы жогорулайт.

Уюу процессинде бөлүкчөлөрдүн формасы чоң ролду ойнойт. Бөлүкчөлөрү тасма, жип сымал болгон золдордун жана эритмелердин желатиндешүүсү өзгөчө жакшы жүрөт.

Желатиндешүү кондитердик өнөр жайда чоң ролду ойнойт.

ЖМК нын негизги касиеттеринин бири көбүү. Көбүү катуу ЖМК нын кичи молекулалуу суюктукту же бууну сиңирүүсү менен байланышкан. Бул учурда полимердин көлөмү жана массасы көбөйөт. Чектүү жана чексиз көбүүнү айырмалашат. Чектүү көбүү көлөмдүн өсүшү менен коштолот, ал эми чексиз көбүү - гелдин золго өтүшү менен байланышат. Көбүү учу-

рунда кичи молекулалуу суюктук жогорку молекула-  
луу затта эрийт, анткени ЖМК нын молекуласынын  
структуралык бөлүктөрүнүн звенолорунун ортосунда  
эркин мейкиндиктер болот. Ошол эркин мейкиндик-  
ке кичи молекулалуу суюктуктун молекулалары өтүп,  
аны толтурат. Эркин мейкиндик толгондон кийин,  
кичинекей молекулалар ЖМК молекуласынын бөлү-  
ктөрүн жылдырып, алардын ортосундагы аралыкты  
кеңейтет. ЖМК молекуласынын структуралык бөлү-  
кчөлөрүнүн ортосундагы мейкиндик кеңейген сайын,  
ал мейкиндик суюктуктун жаңы молекулалары менен  
толо берет, натыйжада көлөм чоңойот, ЖМК көбөт.

Кичине молекулалуу эриткич жогорку моле-  
кулалууда эриш үчүн, ал полимерге салыштырмалуу  
белгилүү ынактыкка ээ болушу зарыл. Мисалы, кау-  
чук бензинде жана бензолдо көбөт, бирок сууда көп-  
бөйт. Ошол эле учурда желатина сууда жакшы көбөт,  
бирок бензолдо көпбөйт.

Көбүү эриткич менен эритилген заттын өзгөчө  
аракеттенишүүсү болот, ал көбүүчү гелдин структу-  
расы менен гана байланышпастан, эки компоненттин  
химиялык жаратылышынан да көз каранды.

Заттардын көбүү жөндөмдүүлүгүн салышты-  
руучу көбүү саны же көбүү даражасы деген түшүнүк  
киргизилген.

1 г кургак килкилдек сиңирген грамм менен  
алынган суюктуктун саны көбүү даражасы деп ата-  
лат.

Бул чоңдукту эки: салмактык жана көлөмдүк метод менен аныктоого болот. Салмактык метод боюнча кургак жана көпкөн килкилдек тартылат жана алардын массасынын айырмасы боюнча көбүү даражасы аныкталат:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m}, \quad (22.1)$$

$\alpha$  - көбүү даражасы;  $m_0$ ,  $m$  - көпкөнгө чейинки жана көпкөндөн кийинки гелдин массасы.

Көлөм методу боюнча көбүүнүн чоңдугун килкилдектин көлөмүнүн өсүшү же сиңирилген суюктуктун көлөмү боюнча аныктоого негизделген.

$$V_k = V_{2k} - V_{1k}, \quad (22.2)$$

$V_k$  - килкилдектин көлөмүнүн өсүшү;  $V_{1k}$ ,  $V_{2k}$  - кургак жана көпкөн килкилдектин көлөмдөрү.

$$V_c = V_{1c} - V_{2c}, \quad (22.2)$$

$V_c$  - көпкөн килкилдек сиңирген суюктуктун көлөмү;  $V_{1c}$ ,  $V_{2c}$  - суюктуктун баштапкы жана акыркы көлөмү.

Көбүү чоңдугуна дисперстик даража, температура, электролиттин катышуусу, чөйрөнүн рН, басым жана эритилген заттын жаратылышы таасир этет. Канчалык жогорку молекулалуу кошулманын дисперстик даражасы жогору болсо, ошончолук көбүү ылдамдыгы чоң болот. Килкилдектин температурасы жогорулаганда чынжырлардын ортосундагы байланыш начарлайт, ошондуктан көбүү кескин өсөт. Температура  $10^0\text{C}$  жогорулаганда желатинанын килкилдегинин көлөмү жакындатылган түрдө эки эсеге өсөт.

Белоктун көбүшүнө кислота жана щелочтор чоң таасир этет. Заряддын жана гидратациянын өсүшү белоктордун бөлүкчөлөрүнүн ортосундагы байланышты начарлатат, ал көбүүгө мүмкүндүк берет. Ошондуктан изоэлектрдик чекиттен эки жакка карай жылганда көбүү жогорулайт, максимум аркылуу өтүп кайра төмөндөйт, анткени  $H^+$  жана  $OH^-$  иондорунун концентрациялары жогору болот. Желатинанын көбүү минимуму  $pH=4,6$  туура келет, ал эми көбүү максимуму-  $pH=3,2$

Көбүү кубулушу техникада чоң роль ойнойт жана ар түрдүү өндүрүштөрдө колдонулат. Составында акшак жана буурчак бар консерва өндүрүүдө, ошондой эле нан бышыруу коллоиддердин көбүшүнө негизделген.

Гелдер же килкилдиктер катуу заттардын бир катар касиеттери менен мүнөздөлөт. Алар формасын сактайт, серпилгичтик касиетке жана ийкемдүүлүккө ээ болот. Бир катар касиеттери боюнча гелдер эритме менен катуу заттын аралык абалын ээлейт.

Гелдердеги реакциялардын жана диффузиянын кээ бир өзгөчөлүктөрү кызыкчылык туудурат. Гелдердеги диффузия адсорбциялык, электр-химиялык кубулуштар менен татаалданат. Диффузиянын ылдамдыгы гелдин концентрациясынан тескери көз каранды. Канчалык гелдин концентрация жогору болсо, ошончолук диффузиянын ылдамдыгы аз болот.

Диффузиянын ылдамдыгына эритилген молекулалардын же иондордун көлөмү таасир этет. Эритилген бөлүкчөлөрдүн көлөмү канчалык чоң болсо, ошончолук гелдин структуралык торчосунун кармоо мүмкүнчүлүгү жогору, ошол себептен диффузиянын ылдамдыгы төмөн болот. Диффузиянын ылдамдыгына диффузиялануучу заттын жаратылышы да чоң таасир этет. Мисалы, щелочтуу металлдардын жана щелочтуу жер металлдарынын хлориддери гелдерде жакшы диффузияланат. Сульфаттар, кислоталар, көпчүлүк щелочтор бир топ начар диффузияланат. Бул заттардын молекулаларынын жана иондорунун өлчөмдөрү менен эле байланышпастан, ошондой эле алардын коллоиддер менен адсорбциялык аракетенишүүсү менен байланышат.

Гелдер электр өткөрүмдүүлүккө ээ. Гелдеги эриткич, ар түрдүү электролиттердин иондору эркин кыймылда болууга мүмкүн болгон, үзгүлтүксүз чөйрөнү пайда кылат. КСI дун эритмесинде даярдалган агар-агардын гелинин көпүрөчөлөрдү толтуруу үчүн колдонулушу ушул кубулушка негизделген. Ал көпүрөчөлөрдүн жардамы менен өзүнчө электроддор гальваникалык чынжырча катарында туташтырылат.

Эритмелердегидей эле килкилдиктерде да ар түрдүү реакциялардын жүрүшү мүмкүн. Аралаштыруунун жана конвекциялык агымдын болбошу килкилдиктерде жүргөн реакцияларга өзгөчө мүнөз бе-



рет. Килкилдектин ар түрдүү бөлүктөрүндө бири-бирине көз карандысыз реакциялардын жүрүшү мүмкүн. Эгерде реакциянын продуктыларынын бири эрибөөчү катуу зат болсо, анда килкилдекте, Лизе-гангдын шакекчеси деп аталган, мезгилдүү чөгүү кубулушу байкалат.

**Убакыттын өтүшү менен гелдер өзүнүн касиеттерин өзгөртөт, м.а. эскирет.** Эскирүү процесси учурунда гелдин бетинде суюктуктун тамчылары пайда болот жана алар бири-бири менен кошулуп туташ суюк фазаны пайда кылат. Килкилдек дисперстик чөйрөгө жана дисперстик фазага бөлүнөт.

**Гелдердин өз алдынча жүргөн эскирүү процесси синересиз деп аталат.** Синересиз учурунда бөлүнгөн суюк фаза таза эриткич болбостон, өтө суюлтулган эритме болот, ал эми дисперстик фаза, жетиштүү сандагы эриткичи бар концентрацияланган килкилдек болот.

Синересиз кубулушун коллоиддерден, жогорку молекулалуу кошулмалардын килкилдектеринен: крахмалдын, агар-агардын, желатинанын, самындын, каучуктун, вискозанын жана кээ бир боектордун килкилдектеринен байкоого болот.

Нандын катышынын биринчи стадиясы синересиз кубулушу менен байланышкан.

Синересиз же өз алдынча, же электролиттердин жана жогорку молекулалуу кошулмалардын эригич-

тигин төмөндөткөн заттардын таасири астында жүрүшү мүмкүн. Гелдин дисперстик фазасынын бөлүкчөлөрүнүн өз ара абалынын өзгөрүшүнүн негизинде синересиз пайда болот. Эгерде бул учурда бөлүкчөлөр бири-бирине жакындаса, анда алардын ортосундагы эркин мейкиндик азаят жана дисперстик чөйрө жарым-жартылай сыгып чыгарылат.

Практикада синересиздин мааниси чоң. Көпчүлүк учурда өнөр жайда жана үй-тиричилигинде синересиз кубулушу зыяндуу. Мисалы, нандын катышы, мармеладдын, мөмө-жемиш джемдеринин, карамельдин нымсыздальшы синересиз кубулушу менен байланышта болот. Сырды даярдоодо быштактан суюктуктун өз алдынча бөлүнүшү синересизге оң мисал боло алат.

### **22.3. Эмульсиялар**

Дисперстик чөйрөсү жана дисперстик фазасы суюк абалда болгон дисперстик системалар эмульсия деп аталат. Эмульсиялар, дисперстик фазасынын тамчылары 1 ден 50 мкм чейин болгон, кесек дисперстүү системалар болот. Эмульсияны пайда кылган эки суюктук практика жүзүндө бири-биринде ээрибейт жана алар аларды пайда кылган молекулалардын мүнөзү боюнча өтө айырмаланышат. Эгерде суюктуктардын бири полярдүү (суу) болсо, анда экин-

чиси - полярдуу эмес же полярдуулугу начар (органикалык суюктук) болот.

Эмульсиянын бир фазасы болгон полярдуулугу начар органикалык суюктуктар (бензол, керосин, май ж.б.) шарттуу түрдө май деп аталат.

Типтүү эмульсияларда эки суюктуктардын бири көпчүлүк учурда суу болот. Ошондуктан «суудагы май (с/м)» же «майдагы суу (м/с)» тибиндеги эмульсияларды алууга болот. Биринчи типтеги эмульсияларда (с/м) май дисперстик фаза, ал эми экинчи типтеги эмульсияларда, тескерисинче, суу дисперстик фаза май дисперстик чөйрө болот.

Адатта, бир суюктукту башка суюктукта майдалаганда (дисперсиялаганда) эмульсия пайда болот. Суюктукту тамчыларга чачыратканда эки суюктуктун ортосундагы бөлүнүү бетинин суммасы жана ашыкча беттик энергия көбөйөт. Ошондуктан система (эмульсия) туруксуз болуп калат. Тамчылар бири-бири менен кошулганда бет кыскарат, ошондуктан ашыкча энергия азаят, натыйжада дисперстик система дайыма аралашпаган эки катмарга бөлүнүп турат.

Коллоиддик системалардай эле, эмульсия, тамчылардын бетине адсорбцияланып алардын биригишине тоскоолдук кылган, заттардын катышуусу менен туруктуу болушу мүмкүн. Эмульсиялардын туруктуулугун камсыз кылган заттар (стабилизаторлор) эмульгаторлор деп аталат. Жаратылышына жа-

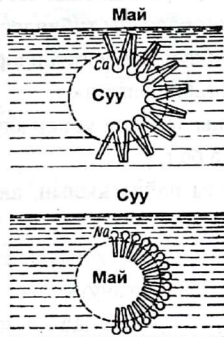
раша эмульгаторлор, эмульсиянын бөлүкчөлөрүнө бирдей белгидеги электрдик заряддарды берүү менен беттик тартылуунун төмөндөшүнүн негизинде ошондой эле бөлүнүү чегинде механикалык бекемдүүлүккө ээ болгон, эмульгатордон турган, компактуу пленканы пайда кылуу менен эмульсияны стабилдештирүүсү мүмкүн.

Эмульгаторлордун катарына самын, белоктор жана бир катар синтетикалык продуктылар кирет. Негизинен бардык эмульгаторлор беттик активдүү заттар болгондуктан, алар бир фазанын бетине адсорбцияланып, эки суюктуктун бөлүнүү чегинде пайда болгон беттик тартылуу күчүн төмөндөтөт.

С/м тибиндеги эмульсиялар үчүн сууда эриген самындар, м.а. майлуу кислоталардын натрий жана калий туздары жакшы эмульгатор боло алат. Бул заттардын молекулалары фазалардын бөлүнүү чегинде адсорбцияланып, анын беттик тартылуусун гана төмөндөтпөстөн, беттик катмардагы белгилүү ориентациясынын негизинде фазанын бетинде, механикалык бекемдүүлүккө ээ болгон жана эмульсияны бузулудан сактаган пленканы пайда кылат. М/с тибиндеги эмульсиялар үчүн ошондой ролду сууда эрибеген самындар, майлуу кислоталардын кальций жана магний туздары ойнойт (22.3-сүрөт).

Самындан башка, жогорку молекулалуу кошулмалар жакшы эмульгатор боло алат, өзгөчө бе-

локтор (желатина, альбумин, казеин). Уйдун сүтүндөгү майдын эмульсиясында эмульгатор болуп казеин кызмат кылат.



22.3-сүрөт. Эмульгатордун молекулаларынын орун алуу схемасы

Кээ бир учурларда жогорку механикалык касиетке ээ болгон коргоо пленкасын катуу порошок сымал материалдар да пайда кыла алат. Алардын эмульгатор катарындагы таасири, көпчүлүк учурда, эмульсиянын составына кирген суюктуктардын аларды тандалма нымдашына негизделген. Суу менен нымдалган эмульгаторлор гидрофильдүү, ал эми май менен нымдалгандар - гидрофобдуу же олеофильдүү деп аталат.

Гидрофильдүү порошок сымал эмульгаторлордун катарына ар түрдүү чополор, бор, гипс, айнек, ал

эми гидрофобдуу эмульгаторлордо ыш, кээ бир металлдардын сульфиддери ( $PbS$ ,  $HgS$ ), иодиддер ( $PbI_2$ ,  $HgI_2$ ) жана кээ бир органикалык заттар кирет. Гидрофильдүү эмульгаторлор с/м тибиндеги эмульсияларды ал эми гидрофобдуу эмульгаторлор м/с тибиндеги эмульсияларды стабилдештирет.

Эмульсияны эки жол менен алууга болот:

- 1) тамчыга бөлүү;
- 2) пленканы пайда кылып, аны майда тамчыларга майдалоо.

Биринчи жол боюнча эмульгатору бар дисперстик чөйрөгө дисперсиялануучу зат тынымсыз жана бат аралаштыруу учурунда, жай кошулат. Эмульсиянын бөлүкчөлөрүнүн дисперстик даражасы жана анын туруктуулугу аралаштыруунун ылдамдыгынан, дисперсиялануучу затты кошуу ылдамдыгынан жана анын санынан, эмульгатордун жаратылышынан жана анын концентрациясынан, чөйрөнүн температурасынан жана рН нан көз каранды.

Пленканы майдалоо жолу боюнча, дисперстик фазаны пайда кылуучу суюктукту дисперстик чөйрөгө жай кошкондо пленка пайда болот. Бул пленка, идиштин түбүнөн орун алган түтүкчөдөн чыккан абанын көбүгүнүн жардамы менен майдаланат жана майда тамчылар пайда болот. Бир эле учурда абанын көбүгү суюктукту аралаштырат жана анын андан ары эмульсияланышына көмөктөшөт. Азыркы учурда май-

дын суу менен болгон концентрацияланган эмульсиясын алуу үчүн ультра үн кеңири колдонулат.

Кээ бир заттарды с/м тибиндеги эмульсияга кошкондо ал м/с тибиндеги эмульсияга айланышы мүмкүн. Мындай процесс эмульсиянын фазаларынын айлануусу деп аталат. Эмульсиянын фазаларынын айлануусу карама-каршы типтеги эмульсиянын стабилдештирүүчү эмульгаторду кошкондо байкалат.

Эмульсия убакыттын өтүшү менен өз алдынча бузулат. Кээ бир учурларда эмульсиянын бузулушун тездетүү талап кылынат, анткени эмульсия материалды иштетүүгө же колдонууга тоскоолдук кылышы мүмкүн. Мисалы, нефтидеги суунун эмульсиясын бузуу. Эмульсиянын бузулуу процессин эмульгатордун коргоо пленкасынын бекемдигин азайтууга жана бөлүкчөлөрдүн бири-бири менен биригүү мүмкүнчүлүгүн жогорулатууга алып келүүчү ар түрдүү жолдор ылдамдатат.

Самындардын жана ар түрдүү жуучу каражаттардын жубуучу таасири тазалануучу беттен ага жабышып алган кирдин майда бөлүкчөлөрүн жана майдын өтө жука пленкаларын алып таштоого негизделген. Жубуу таасири өз ара байланышкан нымдоо, пептизация, эмульсиялоо, ар түрдүү кирлердин бөлүкчөлөрүн стабилдештирүү жана көбүктөнүү процесстеринин татаал комплекси болот. Бул процесстердин бардыгы бөлүнүү бетинде коллоиддик-адсорб-

циялык катмардын пайда болушу менен байланышкан. Ошондуктан самын жана башка жуучу каражаттар с/м тибиндеги эмульсиялар үчүн жакшы эмульгатор, жогорку беттик активдүүлүккө жана суудагы эритмелерде анык коллоиддик касиеттерге ээ болуулары керек. Жакшы нымдоо үчүн самындын эритмесинин беттик тартылуусу, сууга салыштырмалуу, эки эсе төмөн болуш керек.

Жуучу каражаттардын молекулаларынын тазалануучу заттардын бетинде, кирдин бөлүкчөлөрүнүн же май тамчыларынын бетинде адсорбцияланышынын негизинде кирдин бөлүкчөлөрү же майдын тамчылары тазалануучу беттен бөлүнөт, м.а. пептизация жана стабилдештирүү жүрөт.

Кирдин бөлүкчөлөрү жана майдын тамчылары туруктуу суу эмульсиясын же суспензиясын пайда кылат, алар булганган беттен жуучу эритме менен алып кетилет, ал эми көп санда пайда болгон туруктуу көбүк кирлердин механикалык алып кетишине көмөк көрсөтөт.

#### **22.4. Көбүктөр**

Көбүк газдын суюктуктагы концентрацияланган эмульсиясы болот. Газдын же абанын бири-биринен суюктуктун жука пленкасы менен бөлүнгөн көбүктөрү суюктуктун бүт көлөмүн ээлейт.



Көбүктүн мүнөздүү касиети, анын өзгөчө ту-таш структурасы болот. Көбүк суюктукту силккенде же кайнатканда, же эритме аркылуу абаны өткөргөндө пайда болот.

Көбүк, эмульсиядай эле, туруксуз система. Көбүктүн туруктуулугунун чени анын жашоо убактысы, м.а. көбүк пайда болгондон ал өз алдынча бузулушуна чейинки убакыт. Көбүктүн туруктуулугу көбүк пайда кылуучунун (стабилизатордун) жаратылышынан, анын концентрациясынан, температурадан, суюктуктун илешкектигинен жана электролиттерден көз каранды.

Жогорку молекулалуу беттик активдүү заттар желатина, казеин, протеиндер, альбуминопектин жашоо убактысы жүздөгөн жана миңдеген секунд болгон көбүктөрдү пайда кылат. Ал заттар көбүк пайда кылуучулар деп аталат.

Туруктуу көбүктөрдү самын жана самынга окшош заттар пайда кылат.

Температуранын жогорулашы менен көбүктөрдүн жашоо убактысы азаят, анткени беттик катмардан көбүк пайда кылуучу десорбцияланат жана суюктуктун илешкектиги азят.

Суюктуктун илешкектиги жогорулаганда көбүктүн туруктуулугу өсөт. Электролиттер көбүктүн жашоо убактысын төмөндөтөт.

Өндүрүштө көбүк кеңири колдонулат: өрт өчүрүүдө туруктуу көбүктөр, вино өндүрүүдө, кондитердик өндүрүштө, туруктуу көбүк флотациялык процесстерде колдонулат.

### ***22.5. Түтүндөр жана тумандар***

Дисперстик чөйрөсү газ абалында болгон дисперстик системалар түтүндөр жана тумандар деп аталат.

Түтүн - катуу бөлүкчөлөрү газда таралган, ал эми туман - суюктуктун майда тамчылары газда таралган дисперсиялык системалар.

Седиментациялык туруктуу түтүндөр жана тумандар, дисперстик фазанын агрегаттык абалына карабастан, адатта, аэрозолдор деп аталат.

Аэрозолдор аскер техникасында (маскировкалоочу түтүн, уулантуучу түтүн, тумандар) жана өнөр жайда (пневматикалык бое, лактоо жана беттерди металлдаштыруу, күйүүчү майларды чачуу ж.б.) чоң мааниге ээ. Көпчүлүк учурда түтүн менен туман терс кубулуш болот, анткени көпчүлүк өндүрүштө алардын пайда болушу абанын булганышына жана аппаратуранын бузулушуна алып келет. Өтө майда чаңдын абада белгилүү саны күчтүү жарылуучу аралашманы пайда кылат (көмүр, кант жана ун чаңдары).

Түтүн менен туманды эки жол менен алууга болот: дисперциялоо, же конденсациялоо.

Дисперциялоого талкалоонун ар түрдүү методдору, жардыруу менен майдалоо, форсунка менен суюктуктарды чачуу ж.б. кирет. Бул жолдор менен полидисперстик жана седиментациялык туруктуу эмес түтүндөр жана тумандар алынат.

Седиментациялык туруктуу түтүндөр жана тумандар (аэрозол) конденсациялык процесстердин натыйжасында алынат. Конденсациялык процесстер жаратылышта жана ар түрдүү өндүрүштүк процесстерде көп кездешет. Аэрозолдордун конденсациялык пайда болушунун негизинде өтө каныккан буунун конденсация процесси жатат. Буунун өтө каныгуусуна системаны муздатуунун же химиялык процесстердин натыйжасында жетишүүгө болот.

Аэрозолдордун агрегативдик туруктуулугу, дисперстик чөйрөсү суюк болгон коллоиддик жана дисперстик системаларга салыштырмалуу, начар, анткени аэрозолдордо бөлүкчөлөрдүн бети менен чөйрөнүн ортосунда аракеттенишүү жок жана туруктуулуктун фактору болгон сольваттык катмар пайда болбойт. Бөлүкчөлөрдүн бетинде пайда болгон электрдик заряд чоң болбойт, ошондуктан ал дагы туруктуулуктун факторунун кызматын аткара албайт. Ошол себептен аэрозолдор агрегативдик туруктуу болбойт жана аларда дайыма өз алдынча коагуляция жүрөт, анын ылдамдыгы аэрозолдун баштапкы концентрациясынан көз каранды. Аэрозолдун агрегатив-

дик туруктуулугун жогорулатуу үчүн аэрозолго жасалма жогорку электрдик заряд берилет, ошол учурда аэрозолдун бөлүкчөлөрү бири-бири менен кагылышыпканда алар өз ара байланышпайт.

Көпчүлүк учурда, тескерисинче, аэрозолду стабилдештирбестен, зыяндуу болгон түтүн менен тумандарды бузууга туура келет. Түтүн менен тумандарга каршы күрөшүү методдорунун негизги эки группасы бар: бөлүкчөлөрдүн коагуляциясын тездетүүчү электрдик методдор жана бөлүкчөлөрдү газ абалындагы чөйрөдөн бөлүп алуучу механикалык методдор. Биринчи группадагы методдор электрдик чөктүрүү менен байланышкан. Алар электр-форезге - заряддалган бөлүкчөлөрдүн электр талаасындагы кыймылына негизделген. Электроддордун ортосунда, аэрозолду иондоштурууга жетиштүү болгон, жогорку чыңалуу (90000 В чейин) түзүлөт. Аэрозолдун бөлүкчөлөрү жогорку терс зарядка ээ болот жана алар оң электродко тартылып, разряддалат жана чөгөт. Түтүндөрдү электрдик чөктүрүү үчүн колдонулган, өнөр жайлык жана санитардык-гигиеналык чоң мааниге ээ болгон, электр фильтрлери ошол принципте иштейт.

Түтүндөрдү жана тумандарды бузуунун механикалык методдорунун ичинен фильтрация чоң мааниге ээ. Кийизден, кагаздан жана көңдөйлүү материалдан жасалган фильтрлер колдонулат. Фильтрлерде бөлүкчөлөрдүн кармалышы ар түрдүү себептер ме-

нен шартталат. Фильтрлерде негизги ролду, көңдөйлөрдүн өлчөмү эмес, алардын ийрилиги ойнойт.

Түтүн менен тумандар, бардык коллоиддик жана дисперстик системалар үчүн мүнөздүү оптикалык касиеттери - жарыкты чачыратуу жана жарыкты сиңирүү. Аэрозолдордун жарыкты чачыратуу жөндөмдүүлүгү аскер техникасында жарык маскировкалоодо кеңири колдонулат.

### *Текшерүү суроолору*

1. Килкилдектер же гелдер деген эмне? Алардын классификациясын келтиргиле.

2. Килкилдекти алуу жолдору кандай?

3. Желатиндешүү кандай факторлордон көз каранды?

4. Тиксотропия жана синерезис деген эмне?

5. Көбүү даражасы деген эмне?

6. Эмульсия деген эмне? Эмульсиянын типтери кандай болот?

7. Эмульсиянын фазаларынын айлануусу кандай ишке ашат?

8. Көбүктөр деген эмне?

9. Кандай заттар эффективдүү көбүк пайда кылуучулар болот?

10. Кандай дисперстик системалар түтүн жана туман деп аталат?

10. Аэрозолдор деген эмне?

## МАЗМУНУ

<b>СӨЗ БАШЫ</b> .....	3
<b>Кириш сөз</b> .....	6
<b>БИРИНЧИ БӨЛҮМ.</b>	
<b>ЗАТТАРДЫН ТҮЗҮЛҮШҮ ЖАНА АБАЛЫ</b>	12
<b>Кириш сөз</b> .....	12
<b>1-ГЛАВА. МОЛЕКУЛАЛАРДЫН ТҮЗҮЛҮШҮ ЖАНА МОЛЕКУЛАЛАР ОРТОСUNДАГЫ АРАКЕТТЕНИШҮҮЛӨР</b> .....	15
1.1. Молекулалардын түзүлүшү.....	15
1.2. Молекулалар ортосундагы аракеттенишүүлөр. Ван-дер-ваальс күчтөрү.....	26
Текшерүү суроолору.....	37
<b>2-ГЛАВА. ЗАТТАРДЫН КРИСТАЛЛДЫК ЖАНА АМОΡФТУК КАТУУ АБАЛЫ...</b>	39
2.1. Кристаллдык абал.....	39
2.2. Аморфтук абал.....	52
Текшерүү суроолору.....	56
<b>3-ГЛАВА. ЗАТТАРДЫН СУЮК ЖАНА ГАЗ АБАЛДАРЫ</b> .....	57
3.1. Суюктук.....	57
3.2. Газдар.....	61
Текшерүү суроолору.....	64
<b>ЭКИНЧИ БӨЛҮМ</b>	
<b>ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКА</b> .....	65
<b>Кириш сөз</b> .....	65
<b>4-ГЛАВА. ТЕРМОДИНАМИКАНЫН БИРИНЧИ ЗАКОНУ</b> .....	68
4.1. Термодинамиканын негизги аныктамалары жана түшүнүктөрү.....	68
4.2. Термодинамиканын биринчи закону. Ички энергия, жылуулук жана жумуш.....	72
4.3. Идеалдык газ кенейгенде аткарылган жумуш.....	76
4.4. Энтальпия.....	81

Мисалдар.....	82
Өз алдынча чыгарууга маселер.....	87
Текшерүү суроолору.....	89
<b>5-ГЛАВА. ТЕРМОХИМИЯ.....</b>	<b>90</b>
5.1.Химиялык реакциялардын жылуулук эффектилери.....	90
5.2.Гесстин закону.....	93
5.3.Стандарттык жылуулук эффектиси.....	97
5.4.Заттардын жылуулук сыйымдуулугу.....	98
5.5.Жылуулук эффектисинин температурадан көз карандылыгы.....	101
Мисалдар.....	104
Өз алдынча чыгарууга маселелер.....	106
Текшерүү суроолору.....	108
<b>6-ГЛАВА. ТЕРМОДИНАМИКАНЫН ЭКИНЧИ ЗАКОНУ.....</b>	<b>110</b>
6.1.Термодинамиканын экинчи законунун формулировкалары.....	110
6.2.Карнонун теоремасы.....	111
6.3.Энтропия.....	117
6.4.Ар түрдүү процесстерде энтропиянын өзгөрүшү.....	122
6.5.Планктын постулаты жана абсолюттук энтропия.....	126
6.6.Термодинамиканын экинчи законунун статистикалык мүнөзү.....	129
6.7.Гельмгольцтун жана Гиббстин энергиялары.....	132
6.8.Химиялык потенциал.....	137
6.9.Идеалдык жана реалдык газдардын химиялык потенциалдары.....	141
Мисалдар.....	143
Өз алдынча чыгарууга маселелер.....	147
Текшерүү суроолору.....	149

<b>7-ГЛАВА. ФАЗАЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУ-ЛУК</b> .....	151
7.1. Гетерогендик системалар. Гиббстин фазалар эрежеси.....	151
7.2. Бир компоненттүү гетерогендик системалар. Суунун, күкүрттүн абалдык диаграммалары.....	157
7.3. Биринчи тектеги фазалык өтүүлөр. Клапейрон-Клаузиустун теңдемеси.....	162
7.4. Эки компоненттүү гетерогендик системалар жана алардын абалдык диаграммалары.....	167
Мисалдар.....	177
Өз алдынча чыгарууга маселелер.....	180
Текшерүү суроолору.....	182
<b>8-ГЛАВА. ХИМИЯЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУК</b> .....	184
8.1. Массалардын таасир этүү закону. Химиялык тең салмактуулуктун константы.....	184
8.2. Химиялык реакция учурунда Гиббс менен Гельмгольтцтун энергияларынын өзгөрүшү.....	188
8.3. Тең салмактуулук константасынын температурадан көз арандылыгы. Реакциялардын изобарасынын жана изохорасынын теңдемелери.....	191
Мисалдар.....	194
Өз алдынча чыгарууга маселелер.....	198
Текшерүү суроолору.....	201
<b>9-ГЛАВА. ЭРИТМЕЛЕР</b> .....	202
9.1. Жалпы түшүнүктөр.....	202
9.2. Парциалдык молярдык чоңдуктар.....	204
9.3. Эритмелердин каныккан буусунун басымы. Раулдун закону.....	209
9.4. Реалдык эритмелер. Раулдун законунан	



четтөө.....	216
9.5.Эритмелердин тоңуу температурасынын төмөндөшү жана кайноо температурасынын жогорулашы.....	219
9.6.Осмостук басым. Вант-Гоффтун закону..	227
9.7.Эки аралашпоочу эриткичтердин ортосунда эритилген заттын бөлүштүрүлүшү. Экстракция.....	231
9.8.Эки компоненттүү системалардагы суюктук-буу тең салмактуулугу. Коноваловдун закондору.....	233
Мисалдар.....	239
Өз алдынча чагарууга маселелер.....	242
Текшерүү суроолору.....	244
<b>ҮЧҮНЧҮ БӨЛҮМ</b> .....	246
<b>ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ</b> .....	246
<b>Кириш сөз</b> .....	246
<b>10-ГЛАВА. ФОРМАЛДУУ КИНЕТИКА</b> .....	249
10.1.Негизги түшүнүктөр.....	249
10.2.Химиялык реакциялардын ылдамадыгы..	253
10.3.Реакциянын ылдамдыгынын реакцияга катышкан заттардын концентрациясынан болгон көз карандылыгы. Химиялык кинетиканын негизги постулаты.....	257
10.4.Кайталанбас реакциялардын кинетикалык теңдемелери.....	260
10.5.Реакциянын катарын аныктоонун жолдору.....	267
10.6.Татаал реакциялар.....	270
10.7.Реакциянын ылдамдыгынын температурадан көз карандылыгы. Активдештирүү энергиясы.....	274
10.8.Гетерогендик реакциялардын ылдамдыгы.....	279
Мисалдар.....	281

Өз алдынча иштөөгө маселелер.....	285
Текшерүү суроолору.....	288
<b>11-ГЛАВА. ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА- НЫН ТЕОРИЯЛЫК НЕГИЗДЕРИ.....</b>	290
11.1.Активдүү кагылышуу теориясы.....	290
11.2.Активдештирилген комплекстер теориясы.....	295
Текшерүү суроолору.....	304
<b>12-ГЛАВА. ЧЫНЖЫРЛУУ ЖАНА ФОТО- ХИМИЯЛЫК РЕАКЦИЯЛАР.....</b>	306
12.1.Чынжырлуу реакциялар.....	306
12.2.Фотохимиялык реакциялар.....	309
Текшерүү суроолору.....	312
<b>13-ГЛАВА. КАТАЛИТИКАЛЫК РЕАК- ЦИЯЛАР.....</b>	313
13.1.Гомогендик каталирикалык реакциялар	313
13.2.Гетерогендик каталирикалык реакциялар.....	317
13.3.Ферментативдик каталирикалык реакциялар.....	322
Текшерүү суроолору.....	326
<b>ТӨРТҮНЧҮ БӨЛҮМ.....</b>	327
<b>ЭЛЕКТР - ХИМИЯ.....</b>	327
<b>Кириш сөз.....</b>	327
<b>14-ГЛАВА. ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДИН ЭРИТМЕЛЕРИНИН ТЕОРИЯСЫ.....</b>	332
14.1.Электролиттердин эритмелеринин түзүлүшү жөнүндө түшүнүк.....	332
14.2.Аррениустун электролиттик диссоциация теориясы.....	336
14.3.Эритмелердеги иондук тең салмактуулук. Буфердик эритмелер.....	343
14.4.Электролиттердин эритмелеринин пайда болуу механизми.....	347
14.5.Кристаллдык торчонун энергиясы.....	348


14.6. Сольватташуу энергиясы.....	353
14.7. Электроддордун эритмелериндеги тең салмактуулукту термодинамикалык мүнөздөө.....	355
14.8. Дебай жана Хюккелдин теориясы.....	360
14.9. Электроддордун эритмелеринин электр өткөрүмдүүлүгү.....	366
Мисалдар.....	373
Өз алдынча иштөөгө маселелер.....	378
Текшерүү суроолору.....	381
<b>15-ГЛАВА. ЭЛЕКТР-ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКАНЫН НЕГИЗДЕРИ...</b>	<b>383</b>
15.1. Электрод-эритме чегиндеги электрохи- миялык тең салмактуулук. Тең салмак- туу электроддук потенциал. Нернстин теңдемеси.....	383
15.2. Электроддордун классификациясы.....	389
15.3. Электр-химиялык чынжырлардын (галь- ваникалык элементтердин) классифика- циясы.....	402
15.4. Токтун электр-химиялык (химиялык) булактары.....	411
Мисалдар.....	413
Өз алдынча чыгарууга маселелер.....	417
Текшерүү суроолору.....	419
<b>16-ГЛАВА. ТЕҢ САЛМАКТУУ ЭМЕС ЭЛЕКТРОДДУК ПРОЦЕССТЕР.....</b>	<b>421</b>
16.1. Электроддордун поляризациясы жана анын себептери.....	421
16.2. Басаңдаган (акырындаган) разряд тео- риясы. Суутектин бөлүнүшүнүн өтө чы- ңалуусу.....	425
16.3. Электролиз. Фарадейдин закондору.....	429
16.4. Металлдардын коррозиясы жана корро- зиядан сактоо методдору.....	432

Текшерүү суроолору.....	436
<b>БЕШИНЧИ БӨЛҮМ.....</b>	<b>437</b>
<b>КОЛЛОИДДИК ХИМИЯ.....</b>	<b>437</b>
<b>Кириш сөз.....</b>	<b>437</b>
<b>17-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМА-</b>	
<b>ЛАР ЖАНА АЛАРДЫ АЛУУНУН МЕ-</b>	
<b>ТОДДОРУ.....</b>	<b>441</b>
17.1. Коллоиддик системалардын жалпы му-	
нөздөмөсү.....	441
17.2. Коллоиддик системаларды алуунун мет-	
тодору.....	446
17.3. Коллоиддик эритмелерди тазалоо методдо-	
ру.....	452
Текшерүү суроолору.....	455
<b>18-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМА-</b>	
<b>ЛАРДЫН ОПТИКАЛЫК, КИНЕТИ-</b>	
<b>КАЛЫК ЖАНА ЭЛЕКТРДИК КАСИ-</b>	
<b>ЕТТЕРИ.....</b>	<b>456</b>
18.1. Коллоиддик системалардын оптикалык	
касиеттери.....	456
18.2. Коллоиддик эритмелердин молекула-	
лык-кинетикалык касиеттери.....	463
18.3. Электр-кинетикалык кубулуштар.....	471
18.4. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн түзүлүшү.....	474
18.5. Кош электрдик катмар жана анын түзү-	
лүшү.....	478
Текшерүү суроолору.....	485
<b>19-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМА-</b>	
<b>ЛАРДЫН ТУРУКТУУЛУГУ ЖАНА</b>	
<b>КОАГУЛЯЦИЯСЫ.....</b>	<b>487</b>
19.1. Коллоиддик эритмелердин кинетикалык	
жана агрегативдик туруктуулугу.....	487
19.2. Электродиттер менен коллоиддик	
эритмелерди коагуляциялоо.....	490
19.3. Коагуляциянын кинетикасы.....	497

19.4.Пептизация.....	499
Текшерүү суроолору.....	501
<b>20-ГЛАВА. ФАЗАЛАРДЫН ЧЕГИНДЕГИ БЕТТИК КУБУЛУШТАР .....</b>	<b>502</b>
20.1.Фазалардын бөлүнүү бетинин эркин энергиясы.....	502
20.2.Газ-суюктук жана суюктук-суюктук чегиндеги беттик кубулуштар. Беттик тартылуу.....	503
20.3.Адсорбция жөнүндө түшүнүк.....	507
20.4.Катуу заттардагы газдардын адсорбциясы.....	510
20.5.Суюктук-газ бөлүнүү бетиндеги адсорбция.....	518
20.6.Катуу зат-суюктук бөлүнүү бетиндеги адсорбция.....	523
Текшерүү суроолору.....	526
<b>21-ГЛАВА. ЖОГОРКУ МОЛЕКУЛАЛУУ КОШУЛМАЛАРДЫН ЭРИТМЕЛЕРИ .</b>	<b>527</b>
21.1.Жогорку молекулалуу кошулмалардын жалпы касиеттери.....	527
21.2.Белок заттарынын молекулаларынын түзүлүшү.....	528
21.3.ЖМК эритмелеринин туруктуулугу.....	532
21.4.ЖМК эритмелеринин коллоиддик эритмелерди коргоо таасири.....	534
Текшерүү суроолору.....	538
<b>22-ГЛАВА. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМА- ЛАРДЫН КЛАССТАРЫ .....</b>	<b>539</b>
22.1.Суспензиялар.....	539
22.2.Килкилдектер же гелдер.....	542
22.3.Эмульсиялар.....	554
22.4.Көбүктөр.....	560
22.5.Түгүндөр жана тумандар.....	562
Текшерүү суроолору.....	565

*"Физикалык химиянын" жарык көрүшүнө Педагогикалык университет (ректору А.А.Бекбалаев), Улуттук университет (ректору А.Ч.Какеев), Техникалык университет (ректору У.Н.Бримкулов), Курулуш, транспорт жана архитектура университети (ректору Ж.Тентиев) жана Мамлекеттик Тил Фондусу (директору К.Акматов) финансалык жардам көрсөтүштү.*

*Аталган мекемелерге авторлор чоң ыраазычылыгын билдиришет.*



## **Авторлор жөнүндө**

### **Асанов Үсөн Асанович,**

химия илимдеринин доктору, профессор, Кыргыз илимдер академиясынын жана бир катар Эл аралык академияларынын академиги.

200 дөн ашык илимий эмгектердин (анын ичинде монографиялар, патенттер, окуу китептери ж.б.) автору.

### **Сатыбалдиев Абдураим,**

химия илимдеринин доктору, профессор, Инженердик академиянын корреспондент мүчөсү.

100 дөн ашык илимий иштердин жана 5 окуу китебинин автору.

### **Джуманазарова**

#### **Асылкан Зулпукаровна,**

химия илимдеринин кандидаты, доцент.

70 тен ашык илимий иштердин жана 3 окуу китебинин автору.

*Химия илими боюнча жогорку окуу жайлары үчүн жазган окуу китептерине байланыштуу, авторлор, 2000 жылы Кыргыз Республикасынын илим жана техника тармагындагы Мамлекеттик сыйлыгынын лауреаты наамын алышкан.*



815612