Д.Ә.ӘМІРҚОЖАЕВА

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
ДЕНСАУЛЫҚ САҚТАУ МИНИСТРЛІГІ**

С.Ж. АСФЕНДИЯРОВ АТЫНДАҒЫ
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ МЕДИЦИНА УНИВЕРСИТЕТІ

Д.Ә.ӘМІРҚОЖАЕВА

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ

Жоғары оқу орындарының медицина және фармацевтика факультеттерінің студенттеріне арналған оқу құралы



«Қазақстан-Ресей медициналық университеті» МЕББМ. Кітапхана
62052
НУО «Казахстанско-Российский медицинский университет». Библиотека

Алматы 2006
"Кітап" баспасы

УДК 541. 182(07)
ББК 24.5я7

Пікір жазғандар:
Әль- Фараби атындағы ҚазҰУ-нің профессоры,
химия ғылымының докторы Қамысбаев Д.Х.;
АМУ-нің доценті, химия ғылымының кандидаты Бектенов Н.А.

Ә 61

Д.Ә.Әмірқожаева. Физикалық және коллоидтық химия. Жоғары оқу орындарының медицина және фармацевтика факультеттерінің студенттеріне арналған оқу құралы – Алматы: 2006 - 240 бет., ил.

ISBN 9965-740-78-X

Оқу құралы медициналық жоғары оқу орындары фармацевтика факультетінің физикалық және коллоидтық химиядан бағдарламасына сәйкес.

Кітапта физикалық және коллоидты химияның негізгі бөлімдері: химиялық термодинамиканың негіздері, фазалық тепе-теңдіктер және ерітінділер, электрохимия, химиялық реакциялардың кинетикасы және катализ, дисперсті жүйелер және жоғары молекулалық заттар, беттік құбылыстар мен процестердің заңдары мен заңдылықтарын қолдану мәселелері қарастылыған.

Ә **1701000000**
00(05) – 05

ББК 24.5я7

ISBN 9965-740-78-X

© Д.Ә.Әмірқожаева, 2006.
© Алматы, "Кітап баспасы", 2006.

Алғы сөз

"Физикалық және коллоидтық химия" оқулығы жоғары оқу орындарының медицина және фармацевтика мамандық алатын студенттеріне арналған. Оқулықтың авторы 10 жылдан бері Қазақ ұлттық медицина университетінде химиядан дәріс оқып, сабақ беріп келе жатқан тәжирибелі ұстаз.

Химия - тірі жүйелердегі процестерді зерттеуге және танып білуде күшті құрал болып табылатын іргелі ғылым. Сондықтан медициналық және фармацевтикалық факультеттерінің жоғары оқу орындарының студенттері химия ғылымының негізгі идеяларын, заңдарын мен әдістерін жетік игеруі тиіс.

Химияны оқып-үйренуге бөлінген сағаттардың (180-200) шектеулі болғанына байланысты автор жалпы, бейорганикалық, биофизикалық және коллоидтық химияның негіздері қамтылған химияның толық курсын мүмкіндігінше қысқа әрі түсінікті етіп жоғары деңгейде түсіндіруге тырысқан.

Автордың оқулықтың іздемпаз студенттердің химияға деген қызығушылығын тудыратынына, химик, биолог, физиолог, фармацевт және дәрігерлердің бір-бірімен тығыз ғылыми ынтымақтастығын арттыратынына сенімі мол. Ол бұндай ынтымақтастық бір-біріне жуық мамандықтардың тіліндегі кездесетін кейбір терминологиялық оқулықтарды түзетуге мүмкіндік береді.

Оқулықтың химияның көптеген мәселелерін түсіндірудің дәйектілігіне, анықтылығына, тілінің қарапайымдылығына байланысты осы оқулықты химиялық жоғары оқу орындарының студенттеріне, химия пәнінің оқытушыларына, сондай-ақ биолог, дәрігер, фармацевт, экологтарға ұсынады.

Кейбір тараудың басында зерттеудің негізгі мақсаттары мен маңызды түсініктемелері келтірілген. Бұл оқырманға әр тарауды оқып-үйренгеннен кейін алға қойылған мақсаттарға қол жеткізгенін тексеруге мүмкіндік береді. Маңызды қағидалардың графикалық түйіні ретінде берілген, көптеген кестелер мен суреттер қаралған тарауды игеру және қайталауға, сондай-ақ химиялық құбылыстардың өзара байланысын және олардың материя қозғаласының басқа формаларымен байланысын көруге мүмкіндік береді.

Автор қолжазбаны талқылауда және осы жұмысқа аса маңызды кеңес бергендері үшін С.Д. Асфендияров атындағы ҚазҰМУ химия кафедрасының қызметкерлеріне әсіресе А.О.Төлегенова, Ж.Т.Ешова, Л.Г.Веренцоваға еңбектің рецензенттеріне шексіз алғысын білдіреді.

Оқырмандардың барлық ескертпелерің, ақыл-кеңес, талап-тілектерін автор аса құрметпен қабылдайды.

Кіріспе

Физикалық химия ғылыми пән ретінде алғаш рет 1752-1754 ж.ж. пайда болды. Оның негізін орыстың атақты ғалымы М.В.Ломоносов қалады. Ол физикалық химияның бағдарламасын жасап, әр түрлі тәжирибелер көрсетті. Кейін орыстың атақты ғылымдарының бірі Н.Н.Бекетов Харьков университетінде физикалық химиядан жаңадан өңделген дәрістерін оқи бастады.

Физикалық химия – химиялық құбылыстарды және физиканың жалпы ұстанымдарының негізінде қалыптасқан олардың заңдылықтарын түсіндіретін ғылым.

Физикалық химия екі топ сұрақтарын қарастырады:

1. Әр түрлі заттардың қасиеттерінің құрылысының химиялық құрамына, құрылысына және баяу шарттарына тәуелділігін зерттейді.

2. Заттар және бөлшектердің арасындағы химиялық реакциялардың, әрекеттердің басқа түрлерінің (бағытталуын, жылдамдығын, молекулалық механизімін және термодинамикалық процесстерді) химиялық құрылысына және процес жүретін шарттарына, сонымен қатар, сыртқы әсер – электрлік, жарықтың және т.б. тәуелділігін зерттейді.

Коллоидты химия - гетерогенді жоғары дисперстілікті жүйелердің қасиеттерін және онда жүретін процесстерді зерттейтін ілім.

Коллоидты химия зерттейді:

а) ЖМҚ ерітінділері мен жұмсақ дәрілік заттардың жетілген технологиялары мен анализ тәсілдері коллоидты жүйелердің молекулярлы-кинетикалық, реологиялық және оптикалық қасиеттеріне негізделген;

б) Күрделі дәрілік қоспаларды бөлуде, ағзаға жедел дәрілік заттарды енгізуде электрокинетикалық құбылыстар (электрофорез) қолданылады;

в) Дәрілік препараттар технологиясында коллоидты ерітінділерді алу мен тазарту әдістерін пайдаланады;

г) Тұрақты дәрілік заттарды алуға мүмкіндік беретін коагуляция іліміне негізделеді.

Физикалық және коллоидтық химия келесі арнайы мамандарының фармацевтикалық химия, синтетикалық дәрілік зарттардың технологиясы мен химиясы, фитопрепараттардың технологиясы, дәрілердің аптекалық технологиясы және т.б. мамандықтардың негізі болып табылады.

Сол себепті фармацевтикалық оқу орындарында физикалық және коллоидтық химия игеруіне үлкен мән берілетін оқу пәні ретінде маңызды роль атқарады.

1. ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ НЕГІЗДЕРІ

1 тарау. Химиялық термодинамика және биоэнергетиканың элементтері

1.1. Ағзадағы энергия мен зат алмасу процестерінің байланысы.

Биогенді заттарда ақуыз, май, көмірсуларда күн энергиясының жинақталуымен жер бетіндегі тіршілік процестері негізделеді және осы заттардың тірі ағзадағы өзгерісі нәтижесінде энергия бөлінеді.

А.Лавуазье (1743-1794) және П.Лаплас (1749-1827) еңбектерінен кейін тірі ағзадағы химиялық өзгерістер мен энергетикалық процестердің өз ара байланысы жөніндегі түсініктер қалыптаса бастады.

Бұл ғалымдар калориметриялық өлшеулер арқылы тіршілік процестердегі энергияның бөлінуі ауадағы оттегімен тірі ағзаның дем алу нәтижесінде қоректенген тағамдарының тотығуынан жүретіндігін көрсетті.

XIX- XX ғ.ғ. энергия мен жылудың өзара айналымы жөніндегі ғылым термодинамикасының дамуымен биохимиялық реакциялардағы энергия өзгерісінің сандық мөлшерін есептеуге және бағытын болжауға мүмкіндік туады.

1.2. Химиялық термодинамика пәні және әдістері.

Энергия мен оның бір түрден басқа түрге айналуын зерттейтін ғылым саласын термодинамика деп атайды. Термодинамиканың **физикалық немесе жалпы, техникалық, химиялық** түрлері болады.

Физикалық термодинамика энергия айналуының жалпы заңдарын зерттейді.

Осы жалпы заңдарды қатты, сұйық, газ күйіндегі заттарды магнит, электр өрістерін, сәуле шығару құбылыстарын қарастыруда қолданылады.

Техникалық термодинамикада термодинамиканың жалпы заңдарын, жылу мен жұмыстың өзара айналу процестерін сипаттауда пайдаланады.

Химиялық термодинамика термодинамиканың заңдарын химиялық процестерге қолдануын зерттейді. Химиялық термодинамика химиялық

реакциялар кезінде еру, булану, кристалдану сондай-ақ басқа процестердегі энергияның бір түрінен екінші турге өзгеруін зерттейді.

Химиялық термодинамика заңдылықтарына сүйене отырып, мынадай мәселелерді:

1. Реакция нәтижесінде шығымы ең жоғары өнім алуға арналған процестің жүру жағдайын анықтауда;
2. Химиялық реакцияның өздігінен жүруін қарастыруда;
3. Химиялық процестерде жылу мен энергияның өз-ара байланысын зерттеуде;
4. Химиялық тепе-теңдікте тұрған жүйелердегі реакциялардың жүру бағыттары мен заңдылықтарын қарастыруға болады.

Химиялық процестердегі химиялық термодинамика тұрғысынан қарастыру үшін жүйенің бастапқы күйі мен оған әсер ететін факторларды білу қажет.

Термодинамиканың негізгі ұғымдары мен шарттары.

Термодинамикада қолданылатын терминдер мен ұғымдардың мағынасын ашайық.

Термодинамикалық жүйе деп қоршаған ортадан ойша бөлінген дене немесе өзара байланысқан денелер тобын айтады.

Термодинамикалық жүйелерді **гомогенді, гетерогенді, оқшауланған, жабық, ашық** деп бөледі.

Гомогенді жүйе деп жанасу беттері жоқ, қасиеттері бірдей, бір текті жүйені атайды.

Гетерогенді жүйе деп жанасу беті арқылы бөлінген бір текті емес жүйені атайды. Гомогенді жүйе бір фазадан, ал гетерогенді жүйе бірнеше фазалардан тұрады.

Қоршаған ортамен зат (масса) және энергия (жылу, жұмыс) түрлерін алмастыра алмайтын жүйені оқшауланған жүйе деп атайды.



тірі ағзаның жасушасы (қоршаған ортамен энергиясымен де массасымен де алмасады)

суыған тас

идеалды термостаттағы мұз (табиғатта мұндай жүйелер жоқ)

Қоршаған орта мен энергия алмастыра алатын, бірақ зат алмастыра алмайтын жүйені жабық жүйе деп атайды. Мысалы: суыған тас.

Қоршаған ортамен зат және энергия алмасу жүретін жүйені ашық жүйе деп атайды. Мысалы: адам, тірі ағза (дем алу, жылу алмасу, тамақтану)

Жүйе күйін сипаттайтын функциялардың өзгерісі жүру жолына тәуелді емес, тек қана реакцияға қатысатын және реакция нәтижесінде түзілетін заттардың күйіне тәуелді.

Параметрлердің барлығы екіге бөлінеді: **экстенсивті** – шамасы жүйенің өлшеміне байланысты параметрлер. Оларға көлем (V), масса (m), жылусыйымдылық (C), ішкі энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), термодинамикалық потенциалдар жатады.

Интенсивті – шамасы жүйенің өлшеміне байланыссыз параметрлер. Оларға: (температура (T), қысым (P), тығыздық (ρ), тұтқырлық (η), концентрация (C), химиялық потенциал (μ) жатады. Егер жүйе бірнеше жүйеден түзілетін болса, экстенсивті параметрлер шамасы қосылады, ал интенсивтік параметрлер шамасы теңеседі. Мысалы T_1 және T_2 температуралардағы екі жүйе өзара әрекетескенде, олардың жалпы жүйесінің температурасы орта мәнге ие болады.

Бірнеше өзгерістерден кейін жүйе бастапқы күйіне келетін термодинамикалық процесті **тұйық** немесе немесе **циклді** деп атайды.

Жүйе функцияларының (X) өзгерісін (ΔX) деп белгілейді. (Мысалы ΔH, ΔU т.б. $\Delta X = X_2 - X_1$, мұндағы X_1 – алғашқы параметрлер мағынасы, X_2 – соңғы параметрлер). Тұйықталған процесте кез-келген жүйе функцияларының өзгерісі нөлге тең болады ($\Delta X = 0$) .

Ішкі энергия – жүйе күйін сипаттайтын термодинамикалық параметрлерінің ішіндегі ең негізгісі болып табылады. Жүйенің толық энергиясы E - құрамдас үш энергияның қосындысы: жүйенің кинетикалық энергиясы ($E_{кин.}$), жүйеге сыртқы өрістер (гравитациялық, электромагниттік) әсерімен болатын потенциалдық энергия ($E_{потен.}$) және жүйенің ішкі энергиясы (U).

Жүйе салыстырмалы тыныштықта болса ($E_{кин.}=0$), сыртқы күштердің әсері аз ($E_{пот.}=0$) болады деп жорамалдайды. Олай болса, жүйенің толық энергиясы оның ішкі энергия қорымен анықталады E=U. Бұдан, **ішкі энергия – берілген жүйенің толық энергия қоры болып табылады.** Ішкі энергия жүйені құрастырған бөлшектердің кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысына тең.

Кинетикалық энергия - бұл бөлшектердің ілгермелі, тербелмелі, айналмалы қозғалыстарының энергиясы. Потенциалды энергия бөлшектер арасындағы тартылу және тебілу күштерімен анықталады. Ішкі энергия заттың массасы мен табиғатына тәуелді, яғни экстенсивті шама. Ішкі энергияның нөлдік шамасы жоқ, себебі ішкі энергиясыз жүйе күйі болмайды. Осы себепті жүйе күйін қарастырудан ішкі энергияның өзгерісі туралы ғана айтуға болады: $\Delta U = U_2 - U_1$. Мұндағы: U_2 - соңғы күйінің ішкі энергиясы , U_1 - бастапқы күйінің ішкі энергиясы. ΔU шамасы оң, егер $U_2 > U_1$ болса, теріс, егер $U_2 < U_1$ азайса.

1.3. Термодинамиканың нөлінші заңы

Егер температуралары әр түрлі екі денені бір біріне жанастырсақ, онда бір дене ысиды, екіншісі суиды. Бұл жағдайда екі дене бір бірімен термодинамикалық тепе-теңдікте болып, температуралары бірдей болады. Термодинамикалық тепе-теңдік екі немесе, оданда көп денелер жанасқанда орнайды.

1931 жылы **Р.Фаулер** термодинамикалық тепе-теңдік заңын тұжырымдаған: **егер А және В жүйелерінің әр қайсысы Д жүйесімен жылулық тепе-теңдікте болса, онда А және В жүйелері де бір бірімен жылулық тепе-теңдікте деп айтуға болады.**

Бұдан температураны анықтау тек қана тепе-теңдікте тұрған жүйелер үшін анықтауға болатынын көруге болады.

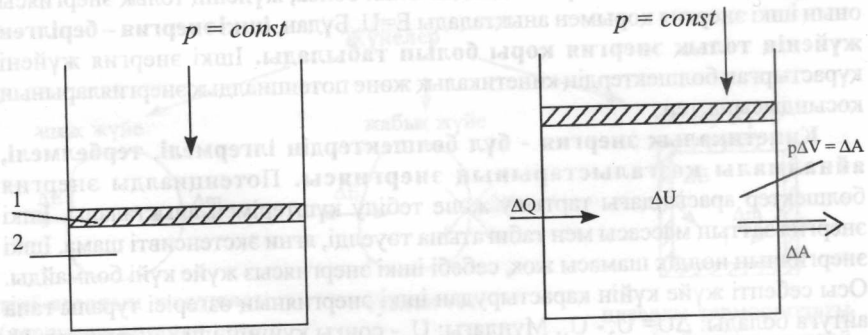
1.4. Термодинамиканың бірінші бастамасының мағынасымен тұжырымы.

Көптеген тәжірибелердің нәтижесінде ашылған термодинамиканың бірінші бастамасы энергияның сақталуы және айналуы туралы заң. Оның айтылуы әр түрлі, бірақ мазмұны бір бірнеше анықтамалары бар:

- **энергия бір түрден екінші түрге тек эквиваленттік мөлшерде ауыса алады;**
- **оқшауланған жүйелерде энергия қоры тұрақты;**
- **сырттан энергия алмаған машина жұмыс атқара алмайды;**

Термодинамиканың бірінші бастамасын математикалық тұрғыдан түсіндіру үшін 1.1. суретке назар аударайық.

Цилиндрлі ыдыс ішінде газы (2) бар жүйе және ыдыстың бетінде қажалмай жылжитын поршень (1) қарастырылған.



1.1. сурет. Термодинамиканың бірінші бастамасының математикалық өрнектелуін түсіндіретін сызба-нұсқасы.

Егер жүйеге жылу (Q) берілсе, онда жылу ішкі энергияның өзгеруіне (ΔU) және газды ұлғайту үшін жасалатын жұмысқа (А) жұмсалады:

$$Q = U+A \qquad (1.4.1)$$

немесе

$$Q = U + pV \qquad (1.4.2.)$$

Газдың ұлғаюынан жұмыс жүйе көлемінің өзгерісіне және басқада көлемнің өзгерісіне жұмсалуы мүмкін. Осы химиялық өзгерістер нәтижесінде алынатын жұмысты **пайдалы жұмыс** деп атайды. (1.4.1.), (1.4.2.) теңдеулерге сәйкес **термодинамиканың бірінші бастамасының түжырымын** былай айтуға болады:

Энергия бір түрінен екінші түріне эквиваленттік мөлшерде ауысады, энергия жоқтан пайда болмайды және жоғалып кетпейді.

Ішкі энергияның өзгерісі берілген жылу мене атқарылған жұмыстың нәтижесінде жүзеге асырылады:

$$dU = \delta Q - \delta A \qquad (1.4.3.)$$

Ішкі энергия жағдайдың функциясы болып табылады, ал жүйеге берілген жылу Q, атқарылған жұмыс А болғандықтан жүйенің функциясына жатпайды.

Жүйе атқаратын жұмысты (ұлғаю жұмысы) оң, ал сыртқы күштер әсерінен жүйе жасайтын жұмысты (сығу жұмысы) теріс деп есептейді: $Q = \Delta U-A$

1.5. Изобаралық және изохоралық жылу эффектілері. Энтальпия.

Тұрақты қысымда жүретін термодинамикалық процестерді изобаралық, тұрақты көлемде жүретін процестерді изохоралық, тұрақты температурада жүретін процесті изотермиялық дейді. Изохоралық және изобаралық процестері үшін термодинамиканың бірінші заңының математикалық өрнегін талдайық.

а) Изобаралық процесс – көптеген химиялық реакциялар тұрақты қысымда жүреді, $p=const$. Ішкі энергияның өзгеруі арқылы ұлғаю жұмысы атқарылады.

Термодинамиканың бірінші заңының бастамасының теңдеуінің өрнегі мынадай:

$$Q_p = U + pV \qquad (1.6.1)$$

$$\Delta V = V_2-V_1 \qquad (1.6.2.)$$

$$\Delta U=U_2 - U_1 \qquad (1.6.3.)$$

(1.6.2), (1.6.3.) теңдеулерді (1.6.1.) теңдеуге қойсақ, онда

$$Q_p = (U_2-U_1) + p(V_2-V_1) = U_2-U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2+pV_2) - (U_1+pV_1)$$

Бұдан: $U + pV = H$ деп белгілесек, онда

$$Qp = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (1.6.4.)$$

Н - шамасын **энтальпия** деп атайды.

Энтальпия – тұрақты қысымдағы жүйенің жылуының өзгерісін сипаттайтын күй функциясы. Тұрақты қысымда калориметрде жүретін процестің энтальпиясының артуын өлшеуге болады. А.Лавуазье, П.Лаплас тірі ағзадағы метаболизм энергетикасын осылай зерттеген.

б) Изохоралық процесс – жүйе жағдайының өзгеруі тұрақты көлемде (V = const) өтсе, $\Delta V = 0$ (1.4.1.) теңдеуіне сәйкес үлғаю жұмысы A = 0, онда $Q_v = U$. Бұл теңдеу арқылы әр түрлі процестер үшін ішкі энергияның өзгеруін анықтауға болады. Мысалы: затты қыздырған кезде химиялық реакциялардың (бейтараптану, еру) жылу эффектісі осы заттың жылу сыйымдылығы бойынша анықталады.

$$U = Q_V = nC_v\Delta T$$

мұндағы C_v - заттың мольдік жылу сыйымдылығы. V=const, n - зат мөлшері, ΔT – соңғы және бастапқы температуралардың өзгерісі.

1.6. Жылу эффектілері. Термодинамикалық теңдеулер. Гесс заңы.

Адам ағзасында ас қорытылғанда жүретін көптеген күрделі биохимиялық процестер нәтижесінде жылу түрінде энергия бөлінеді. Биохимиялық, сондай-ақ, кез келген химиялық реакциялар кезінде жылу бөлінеді, немесе сіңіріледі. Химиялық реакцияларда энергияның өзгерісін – жылу эффектісін өрнектейтін теңдеулерді **термохимиялық теңдеу** деп атайды.

Термохимия – химиялық реакциялардың жылу эффектісін зерттейтін термодинамиканың бөлімі.

Экзотермиялық деп сыртқы ортаға жылу бөліп ($\Delta Q>0$), жүйенің энтальпиясы ($\Delta H<0$) азая жүретін химиялық реакцияларды атайды. Жүйе сырттан жылу сіңірсе, нәтижесінде энтальпия артса ($\Delta H>0$), $\Delta Qp<0$. Мұндай реакцияларды эндотермиялық деп атайды.

Жылу эффектісінің шамасы тәуелді:

а) реакцияға қатысатын заттардың табиғатына;

б) олардың мөлшеріне;

в) реакцияның жүру жағдайларына (T, p).

Термохимиялық теңдеулерде реакцияға қатысатын және реакция нәтижесінде түзілетін заттардың агрегаттық күйі көрсетіледі: қ-қатты, г-газ, с-сұйық, е-ерітінді.

Термодинамикалық теңдеулерге барлық алгебралық амалдарды қолдануға болады. Әрекеттесетін заттардың бір күйден екінші күйге (балқу, булану, еру, т.б.) жүйенің жылу сыйымдылығымен байланысты $\Delta H_{балқу}$, $\Delta H_{бул.}$ және т.б.

Мысалы, $C_{(графит)} + O_{2\,(г)} = CO_{2(г)}$ ΔH=-393,41кДж/моль

Жай заттар үшін заттың модификациясы көрсетіледі:

Мысалы, С графит, Р қызыл және т.б. Әртүрлі реакциялардың Н шамасын салыстыру үшін энтальпияны **қалыпты (стандартты)** жағдайда өлшейді:

p = 1 атм (101, 325кПа), T=298K (25^0 C)

Энтальпияның қалыпты өзгеруін ΔH^0 деп белгілейді.

Түзілу жылуы деп қалыпты жағдайда 1 моль күрделі зат жай заттардан түзілгендегі реакцияның жылу эффектісін айтады

$$H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(с)}\ \Delta H_{түз.} = -285{,}8кДж$$

Ыдырау жылуы деп қалыпты жағдайда күрделі заттың 1 мөлі жай қосылыстарға ыдырағандағы реакциясының жылу эффектісін айтады.

$$H_2O_{(с)} \rightarrow H_{2(г)} + 1/2O_{2(г);}\ \Delta H_{ыд.} = 285{,}8кДж$$

Жану жылуы деп қалыпты жағдайда 1 моль заты оттегінде жоғарғы оксидіне дейін тотыққандағы бөлінетін жылу мөлшерін айтады.

Жоғарғы оксидтердің (CO_2, H_2O және т.б.) жану жылулары тең нөлге.

$$C_6H_{12}O_{6(г)} + 6O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 6H_2O_{(с)}$$

$$\Delta H^0_{жану} = -2801{,}7\ кДж/моль$$

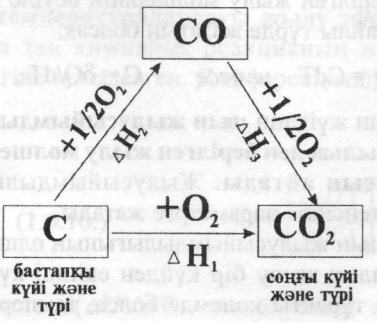
Жай заттардың ($O_{2(г)}$, $C_к$, $Br_{2(с)}$, $N_{2(с),}$ $H_{2(г)}$) қалыпты түзілу жылулары тең нөлге.

1780 ж. ***Лавуазье-Лаплас*** термохимияның бірінші заңын тұжырымдады: **кез келген химиялық реакцияның ыдырау жылуы абсолюттік шамасы бойынша тең түзілу жылуына тек таңбасы қарама-қарсы:**

$$\Delta H_{ыд.} = -\Delta H_{түз.};\Delta H_{ыд.} + \Delta H_{түз.} = 0 \qquad (1.6.5.)$$

1840 жылы орыс ғалымы Г.И.Гесс тәжірибелерге сүйене отырып, термохимияның негізгі заңын тұжырымдады: **тұрақты қысымда химиялық реакцияның жылу эффектісі жүру жолына тәуелді емес, тек қана реакцияға қатысатын және реакция нәтижесінде түзілетін заттардың түріне және күйіне тәуелді. Казіргі кезде Гесс заңы термодинамиканың бірінші бастамасының салдары болып қарастырылады.**

Гесс заңы изобаралық және изохоралық жағдайда жүретін химиялық процестерге арналған. Гесс заңы бойынша бірнеше сатыдан тұратын реакциялардың жылу эффектісі аралық сатылардың жылу эффектілерінің қосындысына тең, яғни $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$



$$C_{(к)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)},\ \Delta H_1 = -409{,}2 кДж$$

$$C_{(к)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)},\ \Delta H_2 = -124{,}3 кДж$$

$$CO_{(г)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{2(г)},\ \Delta H_3 = -284{,}9 кДж$$

Термохимиялық есептеулерде Гесс заңынан туындайтын салдар қолданылады: **химиялық реакцияның энтальпиясы реакция нәтижесінде түзілетін заттардың түзілу энтальпияларының қосындысынан реакцияға қатысатын заттардың түзілу энтальпияларының қосындысын, стехиометриялық коэфициенттерін есепке ала отырып, алғанға тең:**

$$\Delta H^0_{х.р.} = \Sigma n H^0_{түз.өнім} - \Sigma n H^0_{түз.б.з.} \qquad (1.6.6.)$$

Гесс заңының екінші салдары: **химиялық реакцияның энтальпиясы реакцияның бастапқы заттардың жану энтальпияларының қосындысынан түзілген заттардың жану энтальпияларының қосындысын, стехиометриялық коэффициенттерін есепке ала отырып, алғанға тең:**

$$\Delta H^0_{х.р.} = \Sigma n H^0_{жану\ б.з.} - \Sigma n\ H^0_{жану\ өнім\ з.} \qquad (1.6.7.)$$

Егер реакцияға қатысатын заттардың жану жылулары белгілі болса, реакцияның жылу эффектісін есептеуге болады. Көптеген қосылыстар, әсіресе органикалық заттар үшін олардың жай заттардан түзілу реакцияларын жүзеге асыру мүмкін емес, сондықтан түзілу жылуын да өлшеуге мүмкін емес. Көптеген жағдайда олардың толық жануын жүзеге асыруға болады. Жану жылуларын өлшеу арқылы заттың түзілу жылуларын есептеуге болады.

1.7. Жылусыйымдылық. Реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгофф теңдеуі.

Шайнектегі су мен кеспектегі суды ысыту үшін әртүрлі жылу мөлшері қажет. Жүйенің массасына тәуелсіз жүйеге келген жылуды қарастырсақ.

Жүйеге жылу берілсе температураның артатыны белгілі. Температураның көтерілуі жүйеге берілген жылу мөлшерінің өсуіне пропорционал: $dT \sim \delta Q$. Бұл қатынасты ыңғайлы түрде жазатын болсақ:

$$\delta Q = CdT \quad немесе \quad C = \delta Q/dT, \qquad (1.6.8.)$$

мұндағы: С шамасын жүйенің **шын жылусыйымдылығы** деп атайды.

Жылусыйымдылық деп берілген жылу мөлшерінің темпуратураның өзгеруіне қатынасын айтады. Жылусыйымдылық жүйенің массасына тәуелсіз, демек, интенсивті параметрге жатады.

1 моль заттың шын жылусыйымдылығының өлшемі бірлігі Дж/моль*К.

Жылусыйымдылық жылу бір күйден екінші күйге өткен жағдайларға тәуелді. Егер жүйе тұрақты көлемде болса, температураның көтерілуі dT,

$C_v dT$–ға тең болып жылу әсерінен жүзеге асырылады. Мұндағы C_v - тұрақты көлемдегі жылусыйымдылық $C_v=\frac{\delta Q_v}{dT}$. Ал тұрақты қысым $p=const$ температураны dT-ға көтеру үшін Ср dT-жылу қажет, мұндағы Ср - тұрақты қысымдағы жылусыйымдылық $Cp=\frac{\delta Q_v}{dT}$, $\delta Q_v = dU$; $\delta Q_p = dH$ болғандықтан

$$C_v=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V \quad C_p=\left(\frac{dH}{dT}\right)_p \qquad (1.6.9.)$$

$C_p - C_v = R$ – температурасы бір градусқа көтерілгендегі 1 моль идеалды газдың ұлғаю жұмысын көрсетеді. R – универсалды газ тұрақтысы, 8,314 Дж/моль К.

Сұйық және қатты денелерді ысытқанда көлемдерінің өзгеруі өте аз болады. Сондықтан конденсацияланған жүйелерге $C_p=C_v$.

"Δ", "δ", "∂", "*d*" символдарына назар аударайық. Кез келген параметрлердің соңғы өзгеруін "Δ" деп белгілейді, ал өте шексіз аз өзгеруін "δ" деп, "∂" деген символ жеке туынды белгілеу үшін қолданады, "*d*" символы функцияның дифференциалы, $\frac{dx}{dy}$ қатынас оның туындысын өрнектейтін шама.

1.8. Реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгофф заңы.

Түзілу және жану жылуларын анықтау қалыпты жағдайда тұрақты температурада (25^{0}C) жүргізеді.

Ауа райының әртүрлі жағдайларда температура 100-ге дейін өзгеруі мүмкін (+50^{0}C Сахарада, – 50^{0}C Антарктидада). Өнеркәсіптік жағдайларда температураның өзгеру диапазоны өндірістік процестердің, мысалы фармацевтикалық өндірісінің технологиялық шарттарымен анықталады.

Қалыпты жағдайдан өзгеше процесстердің жылу эффектісі қалай анықталады? Бұл сұраққа **Кирхгофф заңы** жауап береді. **Қалыпты жағдайда жылу эффектілерінің белгілі мағыналарынан кез келген тәжірибелік жағдайларға қажетті температуралардағы жылу эффектісін есептеуге мүмкіндік береді**. Бұл заң химиялық реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділігіне негізделген. Дифференциалды түрде тәуелділік өрнектеледі:

$$C_p=\left(\frac{\partial(H)}{\partial(T)}\right)_p \qquad (1.6.10.) \qquad C_v=\left(\frac{\partial(U)}{\partial(T)}\right)_v \qquad (1.6.11.)$$

мұндағы: $\partial(\Delta H)/\partial T$ және $\partial(\Delta U)/\partial T$ – изобаралық және изохоралық

процестердің сәйкесінше жылу эффектісінің температуралық коэффициенттері.

ΔC_p, ΔC_v – изобаралық және изохоралық процестер нәтижесінде жүйе сыйымдылықтарының өзгеруі.

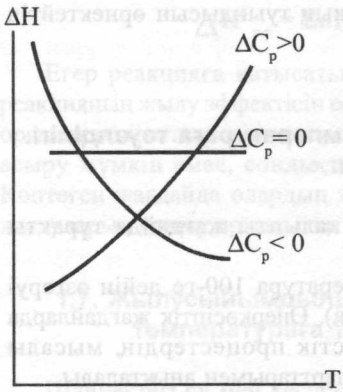
Кирхгофф заңының дифференциалды түрдегі тұжырымы:

Процестің жылу эффектісінің температуралық коэффициенті, осы процесс нәтижесінде жүретін жүйенің жылусыйымдылығының өзгеруіне тең.

Процестің жылу эффектісін дифференциалды түрде есептеу мүмкін емес болғандықтан, тәжірибиеде интегралды түрі қолданады. (1.6.10.), (1.6.11.) теңдеулерін T^0-дан T температураларында (мұндағы T және T^0 тәжірибе жүзіндегі және қалыпты температуралар) және H-тан H^0- ге немесе U-дан U^0 дейін (мұндағы H^0 және H, U^0 және U қалыпты жағдайдағы және процесс нәтижесіндегі энтальпия мен ішкі энергияның өзгерісі) интегралдайды.

Интегралдауды C_p=const, C_v=const болған жағдайда жүзеге асырған қолайлы. **Кирхгофф заңының интегралды түрінің математикалық өрнегі**:

$$\Delta H=\Delta H^0+\Delta C_p(T-T^0); \quad \Delta U=\Delta U^0+\Delta C_v(T-T^0) \qquad (1.6.12.)$$



1.2. Химиялық реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділігі

Сондықтан кез-келген H энтальпия немесе U ішкі энергия көмегімен жылу эффектісін анықтау үшін қалыпты жағдайдағы (H^0 немесе ΔU^0)дан, жылусыйымдылықтарының (ΔC_p немесе ΔC_v) өзгерістерін білу қажет. Бұл өзгеріс реакция нәтижесінде түзілген заттармен бастапқы заттардың жылусыйымдылықтарының айырмашылығы болып табылады.

Термодинамиканың бірінші бастамасымен анықталатын заңдылықтар тәжірибе жүргізбей-ақ процестің жылу эффектісін есептеуге мүмкіндік туғызады. Бұл заңдылықтарды технологиялық циклдің және немесе тұтас фармацевтикакалық өндірістің энергетикалық балансын анықтауда маңызы өте зор.

Типтік есептер шығару

1 есеп. Егер заттардың қалыпты түзілу жылулары (энтальпиялары) белгілі болса (кДж/моль), реакцияның жылу эффектісін анықтаңыз:

$\Delta H^0_{түз.} = C_2H_5OH_{(c)}$, $CO_{2(г)}$, $H_2O_{(c)}$ сәйкесінше –277,6; -393,5; -285,8.

$$C_2H_5OH_{(c)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(c)}$$

Шешуі: Гесс заңының бірінші салдарына сәйкес реакцияның жылу эффектісі өнімдердің түзілу жылуларының қосындысынан бастапқы заттардың

түзілу жылуларының қосындысының стехиометриялық коэффициенттерін есепке ала отырып айырмасына тең:

$$\Delta H^0_{х.р.} = [2(-393,5) + 3(-285,8)] - (-277,6) = -1366,8 \text{ кДж}$$

2 есеп. Егер заттардың қалыпты жану жылулары белгілі болса кДж/моль сірке қышқылының этил спиртімен этерификациялану реакциясының жылу эффектін есептеңіз:

$$\Delta H^0_{жану} = CH_3COOH,\ C_2H_6OH,\ CH_3COOC_2H_5 \text{ сәйкесінше}$$

$$-870,7;\ -1365,4;\ -1801,2.$$

$$CH_3COOH_{(c)} + C_2H_5OH_{(c)} = CH_3COOC_2H_{5(c)} + H_2O_{(c)}$$

Шешуі: Гесс заңының екінші салдарына сәйкес реакцияның жылу эффектісі стехиометриялық коэффициенттерін есепке ала отырып бастапқы заттардың жану жылуларының қосындысынан түзілген заттардың жану жылуларының қосындысының айырмасына тең:

ΔH^0х.р. $=$(-870,7) + (-1365,4) - (-1801,2) = - 434,9 кДж

3 есеп. Судың конденсацияланғандағы жылуын есетеңіз. Егер су бу түрінде түзілгенде $\Delta H_{н_2O_{(г)}} =$ - 241,8 кДж/моль, ал сұйық жағдайда $\Delta H_{н_2O_{(c)}} =$ = - 285,8 кДж/моль болса.

Шешуі: - 285,8 - (-241,8) = - 44,0 кДж/моль

Судың конденсациялану жылуы. Әрекеттесуші заттар мен түзілген өнімнің агрегаттық күйін есепке алу керек.

4 есеп. Калыпты жағдайда, адам ағзасында жүретін биохимиялық реакцияның жану жылуын есептеңіз:

$$C_6H_{12}O_{6(c)} + 6O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 6H_2O_{(c)}$$

Анықтамалық кестелерден бастапқы заттар мен өнімдердің жану жылулары бойынша реакцияның жылу эффектісін есептеңіз:

$$\Delta H^0_{х.р.} = \Delta H_{жануC_6H_{12}O_6} + 6\Delta H_{жануO_2}$$

$$-(6\Delta H_{жануCO_2} + 6\Delta H_{жануH_2O}) = -2802 \text{кДж / моль}$$

Оттегінің және реакция өнімдерінің жану жылулары нөлге тең.

5 есеп. $C_3H_{6(г)} + H_2O_{(г)} = (CH_3)_2CHOH + \Delta H_{х.р.}$ Изопропил спирті пропиленді тура гидратациялау әдісімен катализатор қатысында 240^{0}С алғанда, процестің жылу эффектісін есептеңіз, ΔC_p, стандартты энтальпияны анықтамалық кестеден алыңыз.

Шешуі: Кирхгофф интегралды теңдеуі бойынша:

$$\Delta H^0 = \text{ - 51,13 кДж/моль}$$

$$\Delta C_p = \text{ - 3,57 Дж/моль· К}$$

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta C_p (T\text{-}T^0) = -51,13*10^3 + [-3,57(513-298)] =$$

$= -51,96 * 10^3$ Дж/моль.

Егер $\Delta C_p = const$, $\Delta C_v = const$ болмаған күрделі жағдайларда дәрежелік қатар түрінде ΔC_p мен ΔC_v температураға тәуелділігін тауып, содан кейін интегралдайды.

Гесс заңы бойынша қалыпты жағдайда процестің жылу эффектісін анықтап алады. Кирхгофф заңының интегралды түрі химиялық реакцияның жылу эффектісін кез келген температурада анықтауға мүмкіндік береді.

6 есеп. $B_2O_3+3Mg= 3MgO+2B+Qx.p.$ Реакциясы үшін жылу эффектісін анықтаңыз.

Шешуі:

$$\Delta Qx.p.=\Sigma\Delta Q_{түз.өнім} - \Sigma\Delta Q_{түз.б.з.} =$$

$$= (3\Delta Q_{MgO}+2\Delta Q_B)-(\Delta Q\, B_2O_3+3\Delta Q_{Mg}) =$$

$$= (3601,6+O)-(1406+O) = 398,8 \text{ кДж}$$

Реакция экзотермиялық $\Delta H = -398,8$ кДж

Өздігінен шығарылатын есептер

1. Қай заттардың түзілу жылуы нөлге тең?

$$N_{2(г)}, CO_{2(г)}, H_{2(г)}, H_2O_{(с)}, Br_{2(г)}, Br_{2(с)}$$

2. Қай заттардың жану жылулары нөлге тең?

$$O_{2(г)}, CO_{(г)}, CO_{2(г)}, H_{2(г)}, H_2O_{(с)}$$

3. Қалыпты түзілу жылуларын анықтамалық кестелерден ала отырып фермент уреаза қатысымен жүретін мочевина гидролизі реакциясының жылу эффектісін анықтаңыз:

$$CO(NH_2)_{2(с)}+H_2O_{(с)} = CO_{2(г)}+2NH_{3(г)}$$

Жауабы: 30,8 кДж

4. Егер реакцияның $2C_6H_{6(г)}+15O_{2(г)}= 12CO_{2(г)}+6H_2O_{(с)}$ жылу эффектісі $\Delta H^0_{x.p.}= -3119,4$ кДж болса, этанның түзілу жылуын есептеңіз.

Жауабы: -84,7 кДж/моль

5. Келесі реакциялар жүргенде энтропия қалай өзгереді:

а) $2C+3O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)}$

б) $CS_{2(г)}+3O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)}+2SO_{2(г)}$

в) $CH_{4(г)}+Cl_{2(г)} \rightarrow CH_3Cl_{(г)}+HCl_{(г)}$

г) $Al_{(к)}+Sb_{(к)} \rightarrow AlSb$

Жауабы: а) $\Delta S > 0$; б) $\Delta S < 0$; в) $\Delta S = 0$; г) $\Delta S = 0$.

6. 16,8 л. күркіреуік газ қалыпты жағдайда жарылғанда неше жылу бөлінеді, егер $H_{2(г)}+1/2O_{2(г)}= H_2O_{(г)}+241,8$ кДж/ болса.

Жауабы: $\Delta Q = 120,9$ кДж, реакция экзотермиялық.

Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Термодинамиканың бірінші заңының қандай анықтамаларын білесіз?

2. Термодинамикалық жүйе күйінің функциялары және оларға қандай қасиеттер тән?

3. Қалыпты түзілу, ыдырау, бейтараптану, жану жылулары деген не?

4. Қалыпты түзілу және жану жылулары бойынша реакция жылу эффектісі қалай есептеледі?

5. Гесс заңы қалай оқылады және қолданылуы?

6. Химиялық реакцияның жылу эффектісі температураға қалай тәуелді?

«Қазақстан-Ресей медициналық университеті» МЕББМ. Кітапхана
62052
НУО «Казахстанско-Российский медицинский университет». Библиотека

53-2

II тарау. Термодинамиканың екінші және үшінші заңдары. Энтропия. Термодинамикалық потенциалдар.

2.1. Қайтымды және қайтымсыз термодинамикалық процестер.

Табиғаттағы барлық процестер **қайтымды** және **қайтымсыз** болып екіге бөлінеді. Жүйе мен оны қоршаған ортада процесс тура және кері бағытта жүріп бастапқы күйіне келетін болса, онда процесті **термодинамикалық қайтымды** деп атайды. Қайтымды процестер жүргенде жүйе үздіксіз тепе-теңдік күйде және оның жылдамдығы шексіз аз болады. Қайтымды процесте жүйенің бастапқы күйіне келуіне қосымша энергияның қажеті жоқ. Қайтымды процестің барлық бөліктері қайтымды.

Термодинамикалық процесс **қайтымсыз** болса жүйені бастапқы күйіне келтіру үшін сырттан энергия жұмсалады.

Жұмыс жылуға оңай және толығымен ауысады, ал жылу жұмысқа толығымен ауыса алмайды, тек белгілі дәрежеде ғана ауыса алады.

Термодинамикалық процестің қайтымдылығының шарттары биохимиялық процестің қайтымдылығының шарттарына сәйкес келмейді.

Биохимиялық процесс қайтымды болады, егер ол кері бағытта жүргенде бастапқы күйіне келу үшін энергия қажет етпесе.

Термодинамиканың бірінші бастамасы - **энергияның сақталуы және айналуы туралы заң.** Бұл заң химиялық реакциялардың жылу эффектісін анықтаудың негізін және энергия жойылмайтындығын, оның әрбір түрінің өзара бір-біріне эквивалентті мөлшерде ауыса алатындығын көрсетеді, ал бірақ жүйедегі энергияның ауысу бағытын көрсете алмайды.

Сондықтан термодинамиканың бірінші бастамасы процестің бағытын анықтай алмағандықтан термодинамиканың екінші бастамасы пайда болды. Екінші бастама да бірінші бастама сияқты бүкіл адамзаттың көп жылдар бойындағы жинақтаған тәжирибелер қорытындысының негізінде қалыптасты.

2.2. Термодинамиканың екінші бастамасы.

Бізді қоршаған ортада көптеген процестер сырттан әсер болмаса да "өзінен өзі" жүріп жатады. Мысалы, жылу ыстық денеден суық денеге ауысады, су биіктен төмен қарай ағады, газ қысымы көп кеңістіктен қысымы аз кеңістікке қарай тарайды. Бұл процестер интенсивті параметрді теңестіруге бағытталған (температура, қысым, химиялық потенциалды).

Өздігінен жүретін, тепе-теңдік процестерден басқа өздігінен жүрмейтін процестер де бар. Мысалы, су төменнен жоғары қарай өздігінен ақпайды. Өздігінен жүрмейтін процестерді жүргізу үшін жүйеге сырттан энергия керек. Шын мәнінде, суды жоғары айдау үшін, газды қысу үшін, жылуды салқын денеден ыстық денеге ауыстыру үшін (тоңазытқышта) энергия жұмсау керек.

Сондықтан термодинамика өздігінен жүретін, тепе-теңдігі және өздігінен жүрмейтін процестерді қарастырады.

Термодинамиканың екінші бастамасының мағынасы бірдей бірнеше анықтамалары бар: **Жылу өзінен салқын денеден ыстық денеге ауыспайды. Оқшауланған жүйеде өздігінен процесстер жүргенде жүйенің энергиясы жоғары деңгейден төменгі деңгейге ауысады. Табиғатта жүретін барлық процесстер өздігінен ықтималдығы төмен күйден ықтималдығы жоғары күйге ауысуға ұмтылады. Мәңгі қозғалғыштың екінші түрін жасауға болмайды.**

2.3. Энтропия және оның әртүрлі процестерде өзгеруі.

1854 жылы неміс ғалымы Клаузиус энтропия (грек сөзі troph- айналу) деген ұғым енгізген.

Энтропия (S)жүйе күйінің негізгі термодинамикалық функциясы, экстенсивті шама. Өлшем бірлігі $Дж / моль \cdot К$. Ол зат массасына тәуелді.

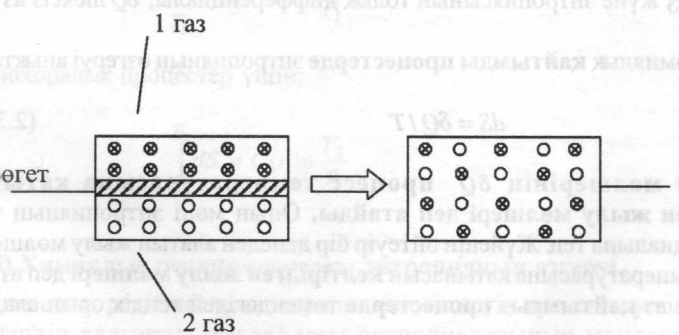
Энтропия жүйенің ретсіздік дәрежесін сипаттайды.

а) Энтропия және оның жүйе күйінің ықтималдығымен байланысы.

1) Энтропия ретсіздіктің сандық өлшемі екендігін келесі мысалдар арқылы көрсетуге болады.

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

Жүйедегі ретсіздік азаяды, олай болса, энтропия кемиді: $\Delta S < 0$.



1 сурет. Энтропияның өзгеруі

2) Жоғары температурада су буы ыдырағанда екі молекуладан үш молекула түзіледі

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

Жүйедегі ретсіздік көбейді, олай болса, энтропия артады: $\Delta S > 0$.

3) Көптеген термодинамикалық процестердің жүруі екі құбылыспен айқындалады:

1) энергия беру;

2) бөлшектердің өзара орналасуының өзгеруі.

Бөгетпен бөлінген ыдысты қарастырайық (1 сурет). Бөгеттің бір жағында бір газ, екінші жағында басқа газ. Егер бөгетті алсақ газдар бір бірімен араласып ыдыстың ішінде бірқелкі таралады. Молекулалар ретсіздігі төмен жағдайдан ретсіздігі жоғары, ықтималдығы төмен жағдайдан ықтималдығы жоғары жағдайға ұмтылады. Жылу бөлінбейді және сіңірілмейді. Қайтымды процесс өздігінен жүрмейді. Жүйе күйінің төмен немесе жоғары ықтималдығы ықтималдықтың өзімен емес, оның логарифмі арқылы сипатталады. Жүйе күйінің ықтималдығы (W) энтропиямен келесі қатынас арқылы байланысады.

$$S = K \cdot \ln W \qquad (2.3.1.)$$

мұндағы, K – Больцман тұрақтысы, $K = R / N_A = 1.38 \cdot 10^{-2}$ Дж / К, N_A – Авогадро саны.

б) Қайтымды және қайтымсыз процестердің энтропиясы.

Қайтымды және қайтымсыз процестер үшін жүйе күйі шексіз аз өзгергенде энтропия, жылу және температура арасында мынадай байланыс бар:

$$dS \geq \delta Q / T \qquad (2.3.2.)$$

мұндағы dS жүйе энтропиясының толық дифференциалы, δQ шексіз аз жылу мөлшері.

Изотермиялық **қайтымды процестерде** энтропияның өзгеруі анықталады

$$dS = \delta Q / T \qquad (2.3.3.)$$

Жылу мөлшерінің δQ процесс температурасына қатынасы келтірілген жылу мөлшері деп атайды. Оның мәні энтропияның толық дифференциалына тең. Жүйенің әйтеуір бір денеден алатын жылу мөлшерінің дененің температурасына қатынасын **келтірілген жылу мөлшері** деп атайды.

Шексіз аз **қайтымсыз процестерде** төмендегідей теңдік орын алады:

$$dS > \delta Q / T \qquad (2.3.4.)$$

Энтропия жүйенің күй функциясы болғандықтан оның өзгерісі ΔS

процестің жүру жолына тәуелсіз болып, тек қана жүйенің соңғы және бастапқы күйімен анықталады:

$$\Delta S = S_{соңғы} - S_{бастапқы\ зат} = \int_{бастапқы\ зат}^{соңғы} \delta Q / T \qquad (2.3.5.)$$

2.4. Кейбір процестердегі энтропияның өзгеруі.

а) Фазалық айналудағы энтропияның өзгеруі.

Фазалық айналуларға балқу, кристалдану, булану, конденсация процестері жатады. Мұндай процестер тұрақты қысым мен тұрақты температурада жүреді.

Бұл процестердегі энтропияның өзгеруі төменгі теңдеумен

$$\Delta S = S_{сон} - S_{баст} = \int_{баст}^{сон} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_{баст}^{сон} \delta Q = \int_{баст}^{сон} d(\Delta H) = \frac{\Delta H}{T} \qquad (2.4.1.)$$

мұндағы, ΔН және Т фазалық айналудың мольдік жылуы мен температурасы.

$\delta S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$ теңдеуді T_1 ден T_2-ге дейін интегралдасақ

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \Delta S = S_2 - S_1$$

болғандықтан, изобарлық процестер үшін:

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.4.2.)$$

изохоралық процестер үшін:

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (2.4.3.)$$

б) Химиялық реакциялардағы энтропияның өзгеруі.

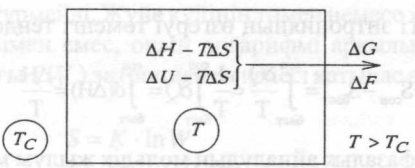
Химиялық реакцияларда энтропияның өзгеруін әрекеттесуші заттар мен өнімдердің қалыпты жағдайдағы энтропияларының мәндері бойынша есептейді:

$$\Delta S^0_{298} = \Sigma n \Delta S_{өнім} - \Sigma n \Delta S_{б.з.} \qquad (2.4.4.)$$

мұндағы $\Sigma n\Delta S_{онім}$, $\Sigma n\Delta S_{б.з.}$ стехиометриялық коэффициенттері ескеріліп алынған реакция өнімдерін мен бастапқы заттардың қалыпты энтропияларының қосындысын көрсетеді.

2.5. Изобаралық-изотермиялық, изохоралық - изотермиялық потенциалдар және олардың максималды жұмыспен байланысы.

Энтропия өздігінен жүретін, тепе-теңдіктегі, өздігінен жүрмейтін табиғатта жоқ оқшауланған жүйелердің мүмкіндігін сипаттайды. Ал оқшауланбаған жүйелердегі әртүрлі процестерідің жүру мүмкіндігін қалай сипаттауға болады? Бұл сұраққа 2.5.1. сурет көмегімен жауап берейік.



2: 5.1. схема

Оқшауланбаған жабық жүйе (мысалы консервіленген банка) қоршаған ортаға өзінің ішкі энергиясының бір бөлігін ғана бере алады. Ол энергияны **"бос энергия"** деп атайды. Изобаралық-изотермиялық жағдайда Гиббс энергиясы ΔG, ал изохоралық-изотермиялық жағдайда Гельмгольц энергиясы ΔF деп аталады.

Гиббс энергиясы мен Гельмгольц энергиялары жүйе жағдайының термодинамикалық функциялары болып табылады. Олар жүйенің қоршаған ортаға бере алатын энергиясының бөлігі. Осы себептен оларды "еркін, бос" энергия деп атайды.

Жүйеде қалған ішкі энергия бөлінген **"байланысқан"** энергия деп атайды. Ол энергия жүйені реттеуге жаратылады, жұмыс атқаруға жаратылмайды. Байланысқан энергия жүйенің энтропиясына тәуелді және абсолюттік нөлден жүйенің абсолюттік температурасына дейінгі энтропиясының өзгерісінің абсолюттік температура көбейтіндісіне тең. Демек TdS және $T\Delta S$. Изотермиялық процестерде ол жұмысқа ауыса алмайды.

Сондықтан Гиббс энергиясы мен Гельмгольц энергиялары деп жүйенің бере алатын энергия бөлігін айтады. Бұл энергия бөлігі жүйенің энергияларының қосындысынан (dU немесе dH) жүйеде қалатын энергиясының (TdS немесе $T\Delta S$) айырмасына тең.

Гиббс энергиясы мен Гельмгольц энергияларының математикалық өрнектелуі:

$$dG = dH - TdS \qquad (2.5.1.)$$

$$dF = dU - TdS \qquad (2.5.2.)$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$; Бұл теңдеулер тепе-теңдіктегі (теңдік белгісі) және өздігінен (теріс белгісі) жүретін процестерге тұрақты температура мен тұрақты қысым немесе тұрақты көлемде жүретін процестерге сәйкесінше.

Теңдеулерге сәйкес Гиббс энергиясы мен Гельмгольц энергияларының азаюы бір жағынан энтальпия мен ішкі энергияның азаюымен, екінші жағынан энтропияның артуымен немесе энтальпиялық және энтропиялық факторларымен анықталады.

Максималды пайдалы жұмыс изобаралық-изотермиялық процестерде теріс белгісімен алынған Гиббс энергиясынының өзгеруіне, изохоралық-изотермиялық процестерде теріс белгісімен алған Гельмгольц энергиясының өзгеруіне тең:

$$\Delta G = -A_{\max}$$
$$\Delta F = -A_{\max} \qquad (2.5.3.)$$

Максималды пайдалы жұмыс мәні температураға тәуелді өзгереді.

Гиббс және Гельмгольц энергиялары потенциалдар функцияларын атқарады: Гиббс энергиясы изобаралық-изотермиялық, ал Гельмгольц энергиясы изохоралық-изотермиялық потенциалдарды.

2.6. Планк постулаты. Абсолюттік энтропия.

Термодинамиканың бес күй функцияларымен таныстық: ішкі энергия ΔU, энтальпия ΔH, энтропия ΔS, Гиббс энергиясы ΔG, Гельмгольц энергиясы ΔF. Осы фактор, олардың туындылары арқылы жүйенің термодинамикалық қасиеттерін сипаттауға болады.

Функциялардың ерекшеліктері:

1) бір немесе бірнеше белгілі функция мәндері бойынша қалғанын белгісіз функцияларды анықтауға;

2) өздігінен жүретін, тепе-теңдіктегі процестердің мүмкіндігін бағалауда, жылу эффектілерін есептегенде абсолюттік мәндерінің қажеті жоқ, тек өзгеру шамаларымен шектелуге болады.

Энтропия үшін, абсолюттік мәнін анықтауға болады. Оны Планк постулаты мен Нернст жылулық теоремасының көмегімен анықтауға болады.

Бұларды **термодинамиканың үшінші бастамасы** деп те атайды.

Планк постулаты: барлық жағынан мінсіз кристалдардың абсолюттік нөль температурасында энтропия мәні де нөлге тең

$$S(0) = 0$$

Математикалық өрнектелуі температура абсолюттік нөлге ұмтылғанда энтропияда нөлге ұмтылады

$$\lim_{T \to 0} S(T) \to 0 \qquad (2.6.1.)$$

Тәжирибе жағдайында көптеген реалды кристалдар қоспасында, деффектілер болып, энтропиялары абсолюттік нөлге тең болмайды. Себебі "энтропияның жоқтығы, өмір жоқтығы" деген сөз. Бұдан абсолюттік температураға жету мүмкін емес.

Термодинамиканың үшінші бастамасы энтропияның абсолютті шамасын анықтаудың негізі болып табылады:

$\Delta S = S(T) - S(0)$. $S(0) = 0$ болғадықтан $\Delta S = S(T)$.

Берілген температурада алынған энтропияның мәндері $S(T)$ абсолютті энтропияны сипаттайды. Қалыпты жағдайда ($T = 298K$, қысым $1\,атм$ ($101.325кПа$) анықталған заттардың энтропиясы стандартты энтропия ΔS^0 деп белгіленеді. Газдар ретсіз, олардың стандартты энтропиялары сұйық пен қатты заттардың энтропияларына қарағанда жоғары.

3. тарау. Тепе-теңдіктің термодинамикалық шарттары.

3.1. Химиялық потенциал (μ).

Химиялық реакцияның бастапқы заттар немесе реакция өнімдері жағына ығысуға немесе тепе-теңдікті сақтап қалуға қандай фактор әсер етеді? Кез келген физика-химиялық процестің қарқындылық факторы болып не табылады?

Кез келген физика-химиялық процестің қарқындылық факторы болып **химиялық потенциал (μ)** болып табылады.

Кез келген химиялық реакция процесінде әрекеттесуші заттар мен реакция өнімдерінің мөлшері өзгереді. Мысалы,

$$H_{2(г)} + \frac{1}{2} O_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(с)}$$

H_2O өнімінің мөлшері нөльден тепе-теңдік мағынасына дейін артады, ал H_2 мен O_2 бастапқы заттардың мөлшері азаяды.

Барлық химиялық реакцияны жүйеден бастапқы заттардың кетуі мен реакция өнімінің қосылуы деп қарастыруға болады. Кез келген физика-химиялық процестердің (химиялық реакциялар, фазалар ауысуы және т.б.) нәтижесінде әрекеттесуші заттардың мөлшері өзгерсе, заттардың моль саны да (n) өзгереді. Бұл жүйенің ішкі энергиясы мен басқа сипаттамалық функциялары да өзгереді.

Белгілі бір (i) компонентіне байланысты моль сандарының өзгерісінен сипаттамалық функциялардың (Гиббс энергиясы жиірек) тәуелділігі былай өрнектеледі:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1 \ldots n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_k} \qquad (3.1.1.)$$

мұнда: индекстері температура, қысым, і- компонентінің (n_i) басқаларынан моль саны өзгермейді деген мағынада.

Стандартты жағдайда біркомпонентті жүйенің химиялық потенциалы Гиббстің мольдік энергиясына тең:

$$\mu^0 = G^0_M \qquad (3.1.2.)$$

Стандартты химиялық потенциал тұрақты белгілі шама, анықтамалық

кестелерде келтіріледі. Стандартты емес жағдайдағы идеалды газдар мен идеалды ерітінділер үшін химиялық потенциал анықталады:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \qquad (3.1.3.)$$
$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

мұндағы: μ және μ^0 – кез келген және стандартты температурадағы химиялық потенциалдар, p –газдың сыбағалы қысымы, C –еріген компоненттің концентрациясы. (2.5.1.). Теңдеуге сәйкес Гиббс энергиясын былай өрнектеуге болады:

$$dG = \Sigma \mu_i dn_i \leq 0 \qquad (3.1.4.)$$

3.2. Химиялық тепе теңдік.

Химиялық реакцияларды сандық жағынан толық жүргендігі мен толықтығын реакция өнімдерінің толық шығымын қалай бағалауға болады?

Тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығына тең болатын күйді химиялық тепе-теңдік деп атайды.

Тепе-теңдік жағдайдың ерекшеліктері:

– жүйе құрамы өзгермейді;

– сыртқы әсер тоқтағаннан кейін тепе-теңдіктің өздігінен орнығуы;

– тура және кері процестердің теңдігі;

– өздігінен жүретін және өздігінен жүрмейтін процестер нәтижесінде тепе-теңдіктің орнығуы;

– Гиббс немесе Гельмгольц энергияларының өзгермей минималды шамада болуы.

Химиялық реакцияларының тепе-теңдігі тепе-теңдік тұрақтысымен анықталады.

Тепе-теңдік тұрақтысы – химиялық реакциялардың тепе-теңдік жағдайын сандық жағынан сипаттайды.

Мысалы:

$$bB + eE \leftrightarrow qQ + rR \qquad (3.1.5.)$$

мұндағы: B және E бастапқы заттар, Q және R реакция өнімі.

Тепе-теңдік жағдайын ($\Sigma \mu_i dn_i = 0$) және химиялық потенциалдың өрнектелуін

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p$$
$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

ескере отырып тепе-теңдік тұрақтысын былай сипаттауға болады:

$$K_C = \frac{\left(C_Q^q \cdot C_R^r\right)}{\left(C_B^b \cdot C_E^e\right)} \qquad K_P = \frac{\left(P_Q^q \cdot P_R^r\right)}{\left(P_B^b \cdot P_E^e\right)} \qquad (3.1.6.)$$

мұндағы: K_C мен K_p әрекеттесуші заттар мен өнімнің концентрациялары, және сыбағалы қысымдарымен өрнектелген тепе-теңдік тұрақтылары.

Тепе-теңдік константасының ***анықтамасы:***

Стехиометриялық коэффициенттерін дәреже ретінде ала отырып тепе-теңдік күйдегі реакция өнімдері концетрацияларының (сыбағалы қысымдарының) көбейтіндісінің бастапқы заттар концентрацияларының (сыбағалы қысымдарының) көбейтіндісіне қатынасы тұрақты шама болады.

Тепе-теңдік константасы тепе-теңдік және қайтымды процестерді сипаттайды. Қайтымсыз процестерде тепе-теңдік константасы түсінігін жоғалтады. K_C және K_p аралығындағы байланыс өрнектеледі:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \qquad (3.1.7.)$$

мұндағы: Δn – егер әрекеттесуші заттардың тек біреу ғана газ күйінде болса химиялық реакция процесіндегі моль санының өзгеруі.

Иодсутекті алу реакциясында

$$H_{2(г)} + J_{2(г)} = 2HJ_{(г)}$$

$$\Delta n = 2n_{HJ} - (n_{H_2} + n_{J_2}) = 2 - (1+1) = 0$$

сондықтан

$$K_p = K_C \qquad (3.1.8.)$$

Парциалды (сыбағалы) қысым деп – берілген температурада газ қоспасынан тұратын жүйенің белгілі бір компонентінің осы қоспасы алатын көлеміндей көлем алып тұрғандағы тұғызатын қысымды айтады.

Газ қоспасының қысымы $p_{қоспа}$ осы газ қоспасы құрайтын компоненттердің сыбағалы қысымдарының қосындысы

$$p_{қоспа} = \sum_{i=1}^{i=k} p_i \qquad (3.1.9.)$$

ескере отырып тепе-теңдік тұрақтысын былай сипаттауға болады:

$$K_C = \frac{\left(C_Q^q \cdot C_R^r\right)}{\left(C_B^b \cdot C_E^e\right)} \qquad K_P = \frac{\left(P_Q^q \cdot P_R^r\right)}{\left(P_B^b \cdot P_E^e\right)} \qquad (3.1.6.)$$

мұндағы: K_C мен K_P әрекеттесуші заттар мен өнімнің концентрациялары, және сыбағалы қысымдарымен өрнектелген тепе-теңдік тұрақтылары.

Тепе-теңдік константасының ***анықтамасы:***

Стехиометриялық коэффициенттерін дәреже ретінде ала отырып тепе-теңдік күйдегі реакция өнімдері концетрацияларының (сыбағалы қысымдарының) көбейтіндісінің бастапқы заттар концентрацияларының (сыбағалы қысымдарының) көбейтіндісіне қатынасы тұрақты шама болады.

Тепе-теңдік константасы тепе-теңдік және қайтымды процестерді сипаттайды. Қайтымсыз процестерде тепе-теңдік константасы түсінігін жоғалтады. K_C және K_P аралығындағы байланыс өрнектеледі:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \qquad (3.1.7.)$$

мұндағы: Δn – егер әрекеттесуші заттардың тек біреу ғана газ күйінде болса химиялық реакция процесіндегі моль санының өзгеруі.

Иодсутекті алу реакциясында

$$H_{2(г)} + J_{2(г)} = 2HJ_{(г)}$$
$$\Delta n = 2n_{HJ} - (n_{H_2} + n_{J_2}) = 2 - (1+1) = 0$$

сондықтан

$$K_P = K_C \qquad (3.1.8.)$$

Парциалды (сыбағалы) қысым деп – берілген температурада газ қоспасынан тұратын жүйенің белгілі бір компонентінің осы қоспасы алатын көлеміндей көлем алып тұрғандағы тұғызатын қысымды айтады.

Газ қоспасының қысымы $p_{қоспа}$ осы газ қоспасы құрайтын компоненттердің сыбағалы қысымдарының қосындысы

$$p_{қоспа} = \sum_{i=1}^{i=k} p_i \qquad (3.1.9.)$$

3.3. Ле-Шателье Браун тепе - теңдігінің ығысу принципі.

Температураның өзгергенде тепе-теңдік тұрақтысы қалай өзгереді және химиялық реакция қай бағытта жүреді?

Химиялық реакцияның бағыты реакция экзотермиялық немесе эндотермиялық па, соған тәуелді.

Мысалы, аммиак алудағы - экзотермиялық реакцияны қарастырайық:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3,\ \Delta H > 0 \qquad (3.1.10.)$$

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

а) Температура өзгеруінің әсері.

Температураның артуы тепе-теңдік константасын төмендететіні тәжирибелік жүзінде дәлелденген. Тепе-теңдіктің ығысу бағытын анықтау үшін Ле-Шателье Браун ережесі қолданылады:

Тепе-теңдік күйдегі жүйенің сыртқы жағдайларының (C, T, P) бірі өзгерсе, тепе-теңдік сол өзгеріске қарсы әрекет туғызатын реакцияның бағытына қарай ығысады.

Осыдан мынандай қорытынды шығаруға болады. Температурының өсуі тепе-теңдікті эндотермиялық реакция жағына, ал оның төмендеуі экзотермиялық реакция бағытына қарай ығыстырады.

б) Қысым өзгеруінің әсері.

Қысымның өсуі тепе-теңдікті моль саны аз заттардың түзілу бағытына қарай ығыстырады. Қысымның азаюы тепе-теңдікті моль саны көп газ күйіндегі заттардың түзу реакцияларының бағытына қарай ығыстырады.

в) Концентрацияның әсері.

Бастапқы заттардың біреуінің концентрациясының өсуі немесе өнімнің біреуінің концентрациясының кемуі тепе-теңдікті тура реакцияның бағытына қарай ығыстырады.

г) Катализатордың әсері.

Катализатор тура және кері реакцияны бірдей тездетіп тепе-теңдіктің ығысуына әсерін тигізбейді. Катализатор тепе-теңдік күйге жетуді тездетеді.

Типтік есептердің шығарылуы.

1 есеп. $CH_{4(г)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$ реакциясының Гиббс энергиясының өзгеруін және реакция өздігінен қай бағытта жүретінін анықтаңыз. Заттардың стандартты Гиббстің еркін энергиясының шамасын анықтамалық кестелерден алынған (***кДж / моль***).

Шешуі: Стехиометриялық коэффициенттерін есепке ала отырып реакцияның Гиббстің еркін энергиясының өзгеруі өнімдердің және бастапқы заттардың Гиббстің еркін энергияларының қосындыларының айырмасы:

$$\Delta G^0_{xp} = 2\Delta G_{CO} - (\Delta G_{CH_4} + \Delta G_{CO_2});$$

$$\Delta G^0_{xp} = -2 \cdot 137.3 - (-50.7 - (-394.4)) = 170,5\ кДж$$

$\Delta G^0_{xp} > 0$ болғандықтан тура реакция өздігінен жүрмейді, кері реакция өздігінен жүреді.

2 есеп. Глюкоза алу процесіндегі энтропияның өзгеруін есептеңіз.

$$C_6H_{12}O_{6(c)} \rightarrow 2C_2H_5OH_{(c)} + 2CO_{2(г)},\ \Delta H^0_{xp} = -78кДж.$$

Өздігінен қай бағытта жүреді? Ашу процестерін қандай температурады жүргізу керек?

Шешуі: Ашу процесінде газ бөлінеді. Сондықтан энтропия артады ($\Delta S > 0$). $\Delta S > 0$ және $\Delta H < 0$ болғандықтан, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ өрнегіне сәйкес) Гиббс энергиясының шамасы кез келген температурада теріс ($\Delta G < 0$). Сондықтан глюкозаның ашу процесі өздігінен кез келген температурада жүреді. Реакцияны төмен немесе жоғарғы температураларда да жүргізуге болады.

3 есеп. $\underset{глюкоза}{C_6H_{12}O_{6(c)}} + \underset{фруктоза}{C_6H_{12}O_{6(c)}} \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11(c)} + H_2O_{(c)}$ реакциясында стандартты энергияның өзгеруі $\Delta G^0 = 23\ кДж\ /\ моль$ болса. Қай жағдайларда тура реакция жүруі мүмкін?

Шешуі: Егер сахароза синтезделетін реакцияциясы АТФ гидролизі реакциясымен қосарланған реакциялар болса:

$$АТФ + H_2O - АДД + Ф_Н$$

$$\Delta G = -30.5кДж\ /\ моль$$

Қосарланған реакциясының Гиббстің еркін энергиясының өзгеруі: глюкоза + фруктоза + АТФ сахароза → АДФ+Ф, тең болса. Сондықтан, глюкоза мен фруктозадан сахароза синтезі тура бағытта АТФ гидролизі реакциясымен қосарланғанда ғана жүреді.

Өздігінен шығаруға арналған есептер.

1 есеп. $2CaC_{2(кк)} + 5O_{2(г)} = 4CO_{2(г)} + 2CaO_{(к)},\ \Delta H^0_{xp} < 0$

Тура реакция процесін қандай температурада жүргізу керек? Тура реакцияның жүруін және бағытын қандай факторлар анықтайды?

Жауабы. $\Delta S < 0$. Төменгі температураларда. Энтропиялық факторлар.

2 есеп. $C_2H_5OH_{(c)} = C_2H_{4(г)} + H_2O_{(г)},\ \Delta H^0_{xp} = 44.1кДж$

Реакцияның тура процесін анықтайтын фактор? Кері процесті қандай температурада жүргізу керек?

Жауабы. Энтропиялық фактор. Жоғары температурада.

3 есеп. $25\ ^0C$ және $3.16 \cdot 10^3\ Па$ қысымда 1 моль су булану процесіндегі энтропияның өзгеруін есептеңіз, егер осы жағдайда молярлы булану жылуы тең болса.

Жауабы. $0.15\ кДж\ /\ моль \cdot К, \Delta H_{бул} > 0$ және $\Delta S_{бул} > 0$.

4 есеп. $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH_{(г)}$ реакциясының қалыпты жағдайдағы тепе-теңдік константасын есептеңіз.

Жауабы. $\lg K_p = 4.38$.

5 есеп. H_3PO_4 + аденозин = АМФ + $H_2O, \Delta G = 14$ кДж/ моль реакциясы қалыпты жағдайда қалай бағытталады. Тепе-теңдік константасының шамасы қанша?

6 есеп. $A_{(г)} + 3B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)} + Д_{(к)}$ реакциясы үшін тепе-теңдік константасының теңдеуін жазыңыз.

7 есеп. 298 K тепе-теңдік константасы 1-ге тең болса, ΔG^0 шамасы қанша?

8 есеп. 9 г фруктоза толық тотыққандағы қандай жұмыс алуға болады?

Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар

1. Термодинамиканың екінші заңының мәні неде ?

2. Химиялық процестерге термодинамиканың екінші заңының математикалық өрнектелуі қалай?

3. Энтропияның математикалық өрнектелуі қалай?

4. Термодинамиканың үшінші заңының мәні неде?

5. Қандай мәселелерді шешуде энтропия қолданылады?

6. Термодинамикалық потенциалдар нені сипаттайды? Қайда қолданылады?

7. Химиялық потенциал нені сипаттайды? Неге тәуелді? Қайда қолданылады?

8. Қысым мен температура тұрақты болған жағдайда химиялық реакцияның өздігінен жүру критерийлары болып не табылады?

9. Өздігінен жүретін изохоралық - изотермиялық процестің бағыты қандай?

10. Қандай жағдайда оқшауланған жүйеде химиялық реакция өздігінен жүреді?

IV тарау. Фазалық тепе-теңдіктер. Ерітінділер

4.1. Негізгі түсініктер: фаза, компонент, еркіндік дәреже саны, жүйенің вариантты лығы

Қасиеттері бірдей және жүйенің басқа бөлшектерінен жанасу беттері арқылы бөлінген біртекті жүйе бөлшектерінің жиынын фаза дейді.

Компонент деп - жүйеден бөліп алуға болатын және жүйеден тыс бола алатын әрбір химиялық жеке затты айтады. Мысалы, натрий хлоридінің сулы ерітіндісін алсақ, бұл жүйе екі компоненттен тұрады: су және натрий хлориді. Натрий және хлор иондары компонентке жатпайды, өйткені олар жүйеден тыс жеке зат бола алмайды.

Гетерогендік жүйелердегі тепе-теңдік қысымға, температураға, концентрацияға тәуелді болады. Тепе-теңдікті бұзбай бұл параметрлерді кейде өзгертуге (белгілі шамада) болады.

Еркіндік дәреже саны (жүйенің вариантты лығы) деп жүйедегі фазалар санын өзгертпей жүйені, оның күйін, туынды өзгерісін толық сипаттау үшін қажетті термодинамикалық параметрлер санын айтады. Бұл параметрлерге сыртқы факторлар (p, T) және ішкі фактор (C) жатады.

Фазалық ауысуы деп заттардың химиялық құрамы өзгермей, бір күйден екінші күйге өту процесін атайды.

Кейбір жағдайларда гетерогендік жүйеде фазалар арасында тепе-теңдік орнайды. Оны **фазалық тепе-теңдік** дейді.

Мұз ериді, су қайнайды және қатады. Бұдан біз судың үш фазалық ауысуын: қатты, сұйық, газ байқаумызға болады.

4.2. Гиббстің фазалар ережесі

1876 жылы Гиббс гетерогендік жүйедегі фазалар саны, компоненттер мен еркіндік дәрежесі арасындағы қатынасты тапты:

$$C = K - \Phi + n \qquad (2.1.)$$

мұндағы, C – еркіндік дәреже саны, K – компоненттер саны, n – жүйенің тепе-теңдігіне әсер ететін сыртқы факторлар саны (C, T, P), Φ – фазалар саны.

Конденсацияланған денелер (сұйық, қатты) үшін сыртқы әсер температура ($n = 1$), ал конденсацияланбаған (газ) жүйелер үшін қосымша қысым жатады.

Сонда (2.1.) теңдеу конденсацияланған жүйелер үшін $C = K - Ф + 1$, ал конденсацияланбаған жүйелер үшін $C = K - Ф + 2$.

Келтірілген теңдеулерге сәйкес Гиббс ережесі былай айтылады: **әртүрлі факторлар әсер ететін тепе-теңдіктегі термодинамикалық жүйенің еркіндік дәреже саны (С) жүйенің тәуелсіз компоненттер санынан (К) фаза санын (Ф) алып *n* (бір немесе екі нақты жүйелер үшін) мәнінің қосындысына тең.**

Гиббстің фазалар ережесі фазалар мен және компоненттер саны шектелген жүйелер үшін қолданылады. Бір-, екі-, үш фазалы ($Ф = 1, 2, 3$) жүйелер немесе бір-, екі-, үшкомпонентті жүйелерді айырады ($K = 1, 2, 3$). Еркіндік дәреже саны жүйенің вариантты лығын анықтайды. Жүйе **моновариантты** (егер $C = 1$), **бивариантты** ($C = 2$) және **үшвариантты** ($C = 3$) болады.

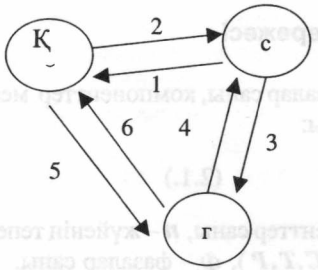
Еркіндік дәреже санын бильярд шарын мысалға ала отырып түсіндірейік. Ол кеңістікте еркін орын ауыстырса еркіндік дәрежесі (С = 3) үшке тең болады. Ал стөл үстінде шар еркін орын ауыстырса, еркіндік дәреже саны екіге тең (С = 2) болады. Егер шардың ортасынан сым өткізіп, оны бірнеше рет бұрмаласақ та еркіндік дәреже саны бірге (С=1) тең болады.

Ойын басында, шар пирамида ішінде болғандықтан ешқандай орын ауыстыру мүмкін емес. Сондықтан оның еркіндік дәреже саны нолге тең. Бұл жағдайда жүйе (шар) **инвариантты** ($C = 0$).

4.3. Булану, балқу, сублимация процестеріне Клапейрон-Клаузиус теңдеуін қолдану

4.3. суретте көрсетілгендей алты фазалық ауысуларды ажыратады.

Шайнектегі су қайнау үшін ысыту керек екенін мектеп оқушысы да біледі. Бұл жағдайда жүйеге жылу түрінде энергия беріледі. Физикалық химияда компоненттің бір фазадан (су) екінші фазаға (буға немесе керісінше) өту үшін жылу сіңірілуі (немесе бөлінуі) мүмкін.



1. қату; 2.балқу; 3. булану
4. конденсация;
5. сублимация
6. десублимация

қ, с, г – қатты, сұйық, газ күйіндегі фазалар

4.3. сурет. Фазалар ауысу схемасы

Жүйенің негізгі параметрлеріне (қысым, меншікті көлем, заттың қатты, сұйық, газ күйлеріне әртүрлі, температура) тәуелді фазалық ауысуларында жылу эффектісінің әсері қалай өрнектеледі?

Қысымға тәуелді фазалық ауысу процесінде бөлінген жылудың дифференциалды түріндегі Клапейрон-Клаузиус теңдеуі былай өрнектеледі :

$$\Delta H_{ауысу} = T(\frac{dp}{dt})\Delta V \qquad (4.3)$$

мұндағы $\Delta H_{ауысу}$ – фазалық ауысудың жылу эффектісі, $\frac{dp}{dt}$ – фазалық ауысуға сәйкес қысымның температураға тәуелді өзгеруі, ΔV – фазалық ауысу процесінде меншікті көлемінің өзгеруі.

4.3. суреттегі алты фазалық ауысуға жоғарыда келтірілген теңдеуді қолдануға болады.

Мысалы, фенолдың балқуына қысымның әсерін қарастырайық. Қысымның 1 атмосфераға ($1{,}013 \cdot 10^5$ Па) артуы фенолдың балқу температурасын $4{,}525^{-8}$ градусқа арттырады. Ол өте аз шама. Қысымның бес жүз есе артуы $5{,}065 \cdot 10^7$ Па-ға температураны $2{,}29$ градусқа арттырады.

Булану процесі үшін 4.3. теңдеуді түрлендіріп процестің жылу эффектісін интегралды түрде анықтайтын Клапейрон-Клаузиус теңдеуі былай өрнектеледі:

$$ln(p_2 / p_1) = \left(\frac{\Delta H_{бул}}{R}\right)\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (4.4)$$

мұндағы $\Delta H_{бұл}$ – жылу эффектісі немесе буланудың энтальпиясы, p_1, p_2 және T_1, T_2 булану процесіндегі сәйкесінше қысым мен температура.

Графикалық әдіс бойынша "$ln\ p$ мен кері температура" тәуелділігіндегі түзу сызықтың қисаю бұрышының тангенсі

$\Delta H_{бул} / R$ - мәніне тең. Бұдан $\Delta H = tg\alpha * R$. Белгілі булану жылуы бойынша булану процесіндегі температура өзгергенде қысымның өзгеруін анықтауға болады.

Балқу процестеріне, эндотермиялық процестерде

$$dT / dp = T_{балқу}(V_c - V_к) / \Delta H_{балқу}, \Delta H > 0,$$

егер заттың балқуы көлемінің ұлғаюымен ере жүретін болса, онда сыртқы қысымның артуы заттың балқу температурасын да арттырады, $V_c > V_к$, онда $dT / dp > 0$

Булану процестеріне $dT / dp = T_{қайнау}(V_б - V_c) / \Delta H_{булану}$. Бу көлемі су көлемінен көп болғандықтан $\Delta H_{булану}$ оң шама, онда $dT / dp > 0$, сыртқы қысымның артуы булану температурасын арттырады.

4.4. Бір компонентті жүйелердің (су, күкірт) күй диаграммалары. Фазалар ережесін қолдану

Бір компонентті жүйе күйінің, мысалы, судың сыртқы факторларға (p,T) тәуелділік графигін қарастырайық. Мұндай графиктер **фазалар диаграммалары** немесе **күй диаграммасы** деп аталады.

Көптеген сұйықтардың қатты күйіндегі тығыздығы сұйық түріндегі тығыздығынан жоғары. Суда керісінше – мұздың тығыздығы – судың тығыздығынан төмен. Егер мұз судан ауыр болса қалай болар еді! Өзен, көлдер түбіне дейін мұз қатып, су астындағы өмір мүмкін емес болар еді.

OB, OC және *OA* сызықтары екі фазалық жүйенің тепе-теңдік кейін бейнелейді. *OA* қатты және сұйық, қату-1 және балқу -2 процестерін 4.3- суретке сәйкес сипаттайды.

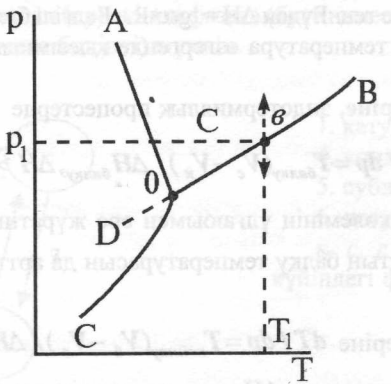
OB сұйық және газ, булану-3 және конденсация -4 процестерімен байланысты.

OC қатты және газ, сублимация -5 және десублимация -6 процестерін анықтайтын сызық.

Екі фазалық, біркомпонентті жүйеде, Гиббс фазалар ережесіне сәйкес еркіндік дәреже санына тең: $C = 1 - 2 + 2 = 1$ жүйе моновариантты. Бұдан тепе-теңдікті бұзбай бір параметрді өзгертуге болады. Мысалы, белгілі температурада қысымды өзгертуге немесе белгілі бір қысымда температураны өзгертуге болады. Мұндайда, екі фаза тепе-теңдікте, бір белгілі бекітілген параметрде ұсталады.

OB, OA сызықтарының көлбей орналасуы Клапейрон-Клаузиус теңдеуімен анықталады.

$$OB\left(\frac{dp}{dt}\right)_{c=бу} = \frac{\Delta H_{бул}}{T_{кайнау}(V_{бу} - V_c)},\ \Delta H > 0, V_{бу} >> V_c$$



4.4. сурет. Бір компонентті жүйелердің (су, күкірт) күй диаграммалары. Фазалар ережесін қолдану

онда $\Delta V > 0$, температураның артуы қысымды арттырады, сондықтан OB оңға орналасқан.

4.4. сурет бойынша OA сызығы солға қарай көлбей орналасқан, яғни, қысым жоғарлағанда мұздың балқу температурасы төмендейді.

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{K\leftrightarrow ж} = \frac{\Delta H_{балқу}}{T_{балқу}(V_c - V_к)}, \Delta H_{балқу} > 0, V_c < V_к$$

будан

$$\Delta V < 0 \text{ сондықтан } \left(\frac{dp}{dt}\right) < 0$$

Қисықтың осындай бағыты аздаған заттарға ғана тән (H_2O, Ag, Bi). Бұл, олардың қатқанда көлемін ұлғайтатындығын көрсетеді. Көптеген сұйықтар қатқанда көлемі кішірейеді және олардың қисығы оңға қарай көлбей орналасады. 4.4. суретте пунктир сызығымен көрсетілген.

Барлық сызықтар O нүктесінде қиылысады. Бұл нүктеде үш фаза тепе-теңдікте болады:

мұз ↔ су ↔ бу

Бұл нүкте **үштік нүкте** деп аталады және оның координаттары дәл анықталған (температура $0.01\,^0$C, қысым 4.579 мм с.б.).

Үштік нүктеде K=1, Φ=3 және фазалар ережесі бойынша еркіндік дәрежесінің саны C=1−3+2=0. O нүктесінде жүйе инвариантты.

Егер қисықтарда нүктелер үшін еркіндік дәреже санын анықтайтын болсақ, онда K=1, және Φ=2 (тепе теңдікте екі фаза болады):

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

C = 1 болғанда екінші бір параметр (p немесе T) өзгереді. Фазалар тепе-теңдігін сақтау үшін екінші параметр бірінші параметрге тәуелді түрде өзгеруге тиіс.

BOC, COA, AOB салаларында кез келген нүктеде: $K = 1$, $\Phi = 1$, $C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, яғни белгілі мөлшерде фазалар санын өзгертпей қысымды және температураны өзгертуге болады.

Үздіксіздік принципі. Жүйе күйін анықтайтын параметрлердің үздіксіз өзгеруі, кейбір фазалардың қасиетін үздіксіз өзгертеді. Сол себебті жүйенің жалпы қасиеттері фазалардың табиғаты мен саны өзгергенше өзгереді.

Жүйенің қасиеттері алғашқы фаза жойылып, жаңа фаза пайда болған кезде секірмелі түрде өзгереді.

Сәйкестік принцип. Осы принцип бойынша күй диаграммаларында әр фазаға немесе фазалар жиынтығына геометриялық кескін (жазықтық, сызық, нүкте) сәйкес келеді. **Жазықтық** деп біркомпонентті жүйедегі тепе-теңдік жағдайды бейнелейтін фигуративті нүктелер жиынтығын атайды. Екі фазалық тепе-теңдікті бейнелейтін жазықтықтар қиылысын **сызық деп атайды**. Үш сызықтың қиылысу нүктесі (үштік нүкте) үш фазааралық тепе-теңдікке сәйкес келеді. **Фигуративті нүкте** жүйенің белгілі жағдайын сипаттайтын параметрлердің мәнін көрсетеді.

4.5.1. Екі компонетті жүйелердің балқу диаграммасы. Сұйық күйінде компоненттердің өзара шексіз ерігіштігі және қатты күйінде ерімей химиялық қосылыс түзбейтін жүйелер.

Кез келген құрамдағы балқыманы суытқанда таза компоненттер кристалданатын жүйелерге балқу диаграммасы тән.

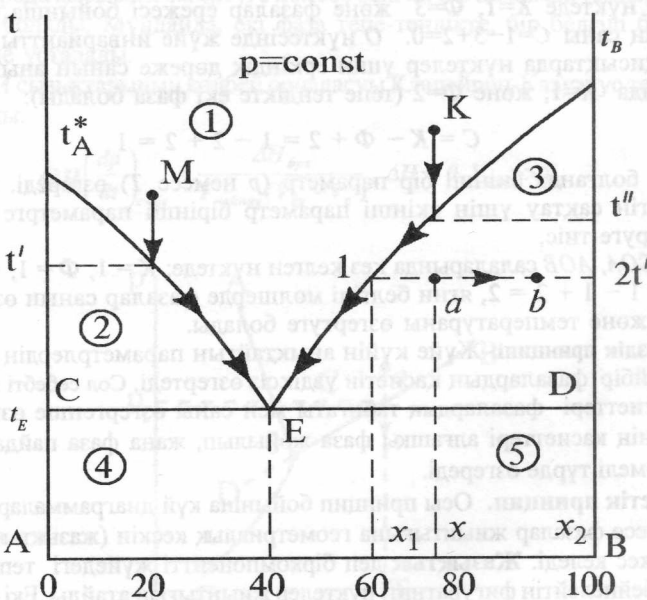
Күй диаграммасы – қоспалардың құрамы мен олардың балқу температураларына тәуелділігін көрсететін жүйенің күй диаграммасы.

Осы типтегі жүйелер: аммоний хлориді - су, антипирин - фенацитин, ацетилсалицил қышқылы-амидопирин және т. б.

t_A және t_B нүктелері таза A және B компоненттерінің балқу (кристалдану) температураларына сәйкес (4.5.сурет). Егер A компонентіне B компонентін қоссақ, A компонентінің балқымадан кристалдана басталу температурасы t_A нүктесінен төмен болады (t_AE сызығы). Сол сияқты, егер таза B компонентіне A компоненті қосылса, B компонентінің балқымадан кристалдану температурасы t_B нүктесінен төмен болады (t_BE сызығы).

t_AEt_B қисығын – **ликвидус сызығы** деп атайды (лат. тіл. liguor–сұйықтық).

Көптеген бинарлық қоспалардың таза компоненттерден ерекшелігі тұрақты температурада кристалданбайды, жүйе құрамымен анықталатын белгілі температуралық аралығында кристалданады.



4.5. сурет. ($p = const$) A және B компоненттерінің өзара қатты күйінде ерімейтін балқу диаграммасы.

Кез келген құрамдағы балқыманың кристалдануы аяқталып бітетін минималды температураны эвтектикалық температура (t_E) деп атайды. Эвтектикалық температураға сәйкес сызығын **солидус сызығы** (лат. тілінде solid – қатты) деп атайды.

Ликвидус және солидус сызықтары қиылысқан нүкте (E) **эвтектикалық нүкте**, XE құрамдағы балқыма **эвтектикалық балқыма** деп аталады. t_E температурасында осы балқымадан түзілген A және B компонентерінің кристалдарының қоспасын **қатты эвтектикалық қоспа** немесе **эвтектика** деп атайды.

Екі компоненттің де кристалдарымен тепе - теңдіктегі температураның (Е нүктесі) тұрақты мәнінде құрамы тұрақты болып, еркіндік дәрежесі болмайтын балқыманы сұйық эвтектикалық қоспа деп атайды.

Ликвидус және солидус сызықтары диаграмманы бірнеше салаға бөледі:

1. A және B компонентерінің қанықпаған балқымасы ($C = 2 - 1 + 1 = 2$);

2. A компоненттерінің кристалдары мен және компоненттерінің балқымасы (C=2−2+1=1);

3. B компоненттерінің кристалдары мен және компоненттерінің балқымасы (C=2−2+1=1);

4-5. A және B компонентерінің кристалдары ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Еркіндік дәрежесі бірдей әр температураға жүйенің белгілі бір құрамы сәйкес болады.

4 және 5 салаларға концентрация түсінігі қолданылмайды, өйткені қатты заттар өзара ерімейді және еркіндік дәрежесі бірге (температура) тең болады.

4.5.2. Сұйық күйінде компонентері өзара шексіз еритін және қатты күйінде компоненттері конгруэнтты балқитын химиялық қосылыс түзетін жүйелер.

Сұйықтықтың құрамы қатты химиялық қосылыстың құрамына сәйкес келетін балқуды конгруэнтты (лат. тіл.сәйкес келетін) деп атайды. А және **В** компоненттері конгруэнтті балқитын бір химиялық қосылыс түзеді.

Бұл диаграмма (4.5.2-сурет) екі күй диаграммасынан үйлескен бір эвтектикасы бар диаграммалар болып табылады.

Мұнда екі жаңа 6 және 7 салалар пайда болады – химиялық қосылыстардың кристалдары мен балқымасы.

$t_A E_1$; $E_1 t_{x.k.}$; $t_{x.k.} E_2$; $E_2 t_B$ ликвидус сызықтары және CD, LG солидус сызықтары диаграмманы бірнеше салаға бөледі. $t_{x.k.}$ нүктесі – $A_m B_n$ химиялық қосылыстың балқу (кристалдану) температурасы ($C = 1 - 2 + 1 = 0$).

Диаграммада екі эвтектиканың кристалдану температуралары E_1 және E_2 екі эвтектикалық нүктелерге сәйкес көрсетілген.

Әрқайсысы жүйенің инвариантты үш фазалық күйін бейнелейді.

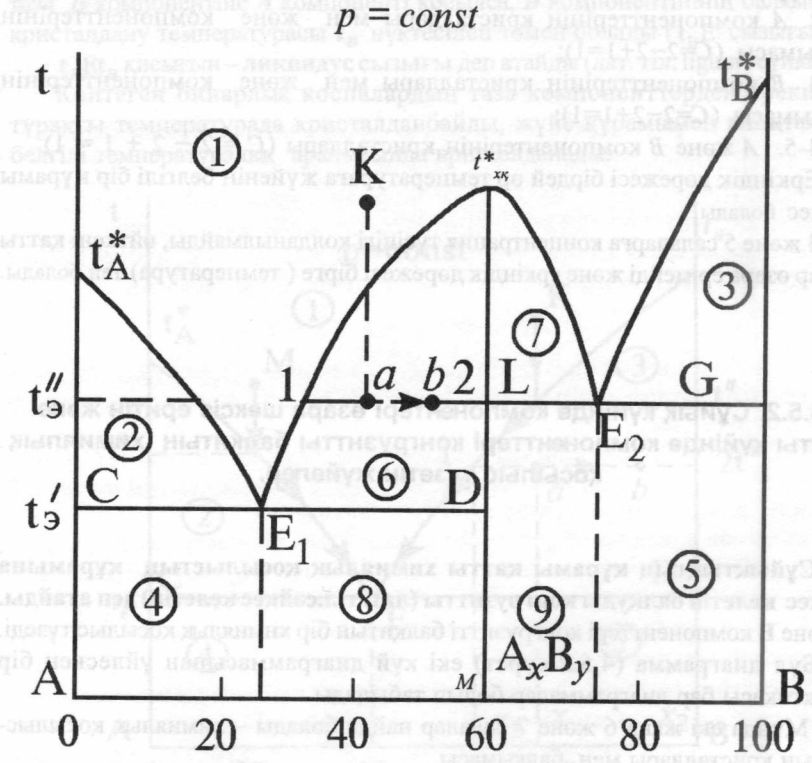
E_1 нүктесі A мен B компоненттерінің балқымасын, химиялық қосылыстың кристалдарын және A компонентінің кристалдарын бейнелейді.

Немесе, E_2 нүктесі сәйкесінше B компонентерінің кристалдарын бейнелейді.

Химиялық қосылыстың диссоциациялану дәрежесі неғұрлым аз болса, соғұрлым балқу қисығыда максимум үшкір болады.

$t_{хк}M$ сызығында жатқан фигуративті нүктелер әртүрлі температурадағы қатты химиялық қосылыстарды бейнелейді.

Егер A және B компоненттері бірнеше конгруэнтті балқитын қоспалар түзсе, онда балқу диаграммасында әр қосылысқа сәйкес максимумдер болады.



4.5.2. сурет. Конгруэнтты балқитын химиялық қосылысы бар екі компонентті жүйенің диаграмасы.

4.5.3. Қатты және сұйық күйінде өзара шексіз еритін жүйелер.

Мұндай жүйелерге (4.5.3-сурет) тән айырмашылық эвтектиканың жоқтығы.

Қатты күйде өзара шексіз еритін заттардың атомдық, иондық радиустары жақын, химиялық құрамы ұқсас және кристалдық торларының типі бірдей болады.

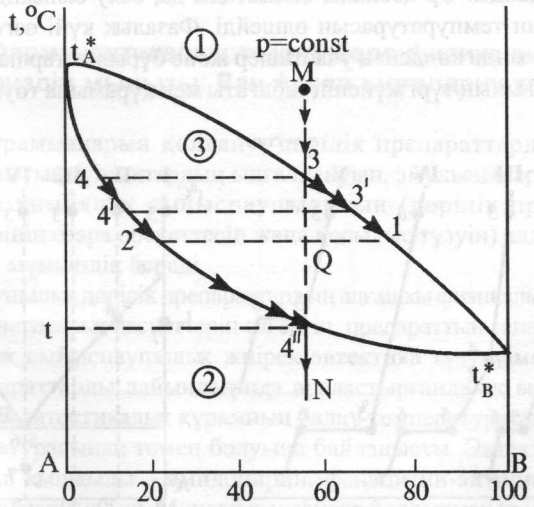
Бұл жағдайда, балқыма кристалданғанда, компоненттің екеуі де кристалға түседі. Кристалдық торда, бір компонент екіншімен ауысып, кез келген қатынаста бір фазалы қатты ерітінді түзу мүмкін. Осы типтегі жүйелерге: натрий хлориді-натрий бромиді, натрий хлориді-күміс хлориді, алтын-күміс жүйелерге жатады.

Жоғарғы қисық ликвидус сызығы **құрамға тәуелді балқыманың кристалдана басталу температурасын көрсетеді. Ликвидус сызығынан жоғары кез келген температура мен кез келген құрамда жүйе бір фазада және сұйық, еркіндік дәреже саны екіге тең, бивариантты болады.**

Төменгі қисық солидус сызығы **құрамға тәуелді балқыманың кристалдануының аяқталу температурасын көрсетеді. Солидус сызығынан төмен жүйе бивариантты, бір фазада болады.**

Ликвидус және солидус сызықтары t_A және t_B нүктелерінде қиылысады. Бұл нүктелер ***A*** және ***B*** таза компоненттерінің кристалдану температураларына сәйкес келеді.

3 салада қатты және сұйық ерітінділер бірге болып жүйе моновариантты болады.



4.5.3. Қатты және сұйық кезінде өзара шексіз еритін жүйелер.

4.6. Физика-химиялық анализ (Н. С. Курнаков) туралы түсінік. Термиялық анализ.

Н.С. Курнаков (1950-1941) химияға жаңа бөлім **физика-химиялық анализін** енгізді. **Физика-химиялық анализдің негізінде бірнеше заттан тұратын жүйенің химиялық құрамының өзгеруіне қарай физикалық қасиеттерінің біреуінің (электрөткізгіштік, балқу температурасы және т. б.) өзгеруін зерттеу құрайды.** Осы зерттеуден алынған мәліметтерді пайдаланып, "құрам-қасиет" деп аталатын диаграмма сызылады.

Диаграмманың абциссасында - жүйедегі компоненттердің пайыздық құрамы, ал ординатасында- балқыма түзуші металдардың (компоненттердің) балқу температурасы көрсетіледі.

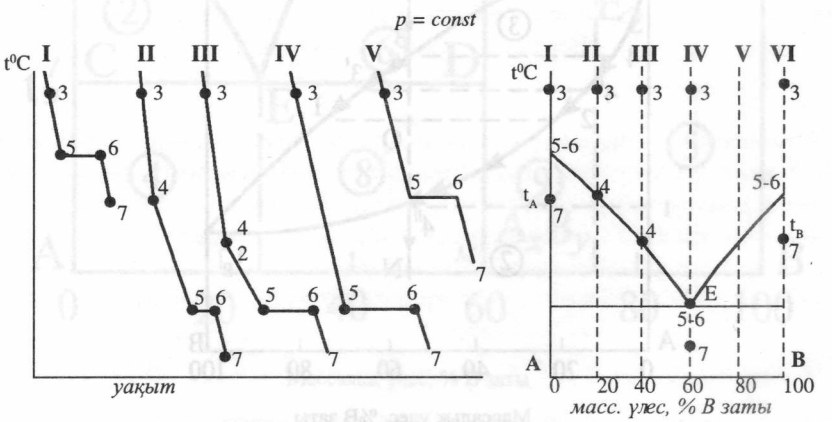
Күй диаграммасынан фаза санын, фазалардың бола алатын шекарасын, компоненттердің өзара әрекеттесу түрін, жаңа қосылыстардың пайда болуын және олардың құрамын анықтауға болады. Әдіс сәйкестік және үздіксіздік принциптеріне негізделген.

Күй диаграммасын құру үшін қоспаның салқындатылатын немесе қыздырылатын температурасын өлшеуге негізделген термиялық анализ **әдісі қолданылады. Термиялық анализдің екі түрі болады:**

1) көз мөлшері; 2) салқындату қисықтары әдісі.

Салқындату қисығы деп жүйе салқындағандағы температурасының уақыт бойынша өзгеру графигін айтады.

Салқындау қисығын тұрғызу үшін екі компоненттің әртүрлі құрамындағы қоспасын дайындайды. Әр қоспаны балқытады да, баяу салқындата отырып уақыт өткен сайын темпуратурасын өлшейді. Фазалық күйі өзгерген сайын салқындату қисығында көлденең участкілер және бұрылыстар пайда болады. Салқындату қисығының түрі жүйенің табиғаты мен құрамына тәуелді болады.



4.6. Күй диаграмалларын тұрғызу принциптері:
а) салқындау қисықтары; б) – күй диаграммасы

Әртүрлі құрамдағы жүйелердің салқындату процесін қарастырайық.

1. Фигуративті нүкте. Таза A компоненттінің балқымасын t_A температурасына дейін салқандатамыз ($C = 1 - 1 + 1 = 1$). температурасынан кейін балқымадан сұйық және қатты фазаларының құрамы бірдей А кристаллдары түзіле бастайды. Кристалданғанда бөлінетін жылу қоршаған ортаға таралып температура тұрақты болып қала береді. Салқындату қисығында температураның тұрақты мәні пайда болады ($C=1–2+1=0$). А компоненті кристалданған соң температура қайтадан төмендейді ($C = 1 - 1 + 1 = 1$).

2. Фигуративті нүкте. Екі компоненттен құралған құйманы салқындатамыз. t_1- ге дейін температура түседі де, балқымадан А компонентті түзіліп, кристалдану жылуы бөлінеді. Жүйенің салқындау жылдамдығы төмендеп, салқындау қисығында бұрылыс пайда болады. А компонентті кристалданғанда температураның төмендеуі баяулап балқыманың құрамы - XE - ге дейін өзгереді. t_E температурасында эвтектика құрамында және кристалдарынан тұратын XE қоспасы кристалданады. Салқындату қисығында температураның тұрақты мәні пайда болады ($C=1–2+1=0$).

Эвтектикалық қоспа кристалданып болған соң температура төмендейді. **3 құрамдағы** қоспаның салқындату қисығы 2- ге ұқсас.

4. Фигуративті нүкте - балқыма құрамы XE - ге сәйкес. Температура t_E-дейін төмендейді, эвтектикалық құрамдағы балқыма кристалданып салқындату қисығында температураның тұрақты мәні пайда болады. Кристалдану процесі аяқталған соң температура қайтадан төмендейді.

5. Фигуративті нүкте - 2, 3 фигуративті нүктелерге ұқсас.

6. Фигуративті нүкте - 1 фигуративті нүктеге ұқсас, тек қана В заты үшін.

4.6.2. Фармацевтикалық тәжирибеде физика-химиялық анализдің мыңызы. Ван-Аркел ылғалдану кестесі.

Күй диаграммаларын қолдану, дәрілік препараттардың физикалық сыйыспаушылығын (ұнтақтардың ылғалдануын, эмульсиялардың қабаттарға бөлінуі) мен химиялық сыйыспаушылығын (дәрілік препараттардың компоненттерінің өзара әрекеттесіп жаңа қосылыс түзуін) алдын ала ескеріп, жол бермеуге мүмкіндік береді.

Сыйыспаушылық дәрілік препараттардың алғашқы физикалық, химиялық және фармакокинетикалық қасиеттерін өзгертіп, препараттың сапасына әсер етеді.

Физикалық сыйыспаушылық жиірек эвтектика түзулуімен байланысты. Мұндай препараттарды дайындағанда араластырғанда-ақ ылғалдану пайда болады. Себебі эвтектикалық құрамның балқу температурасы таза заттардың балқу температурасынан төмен болуына байланысты. Эвтектиканың түзілуі ацетилсалицил қышқылы – амидопирин, фенацитин-антипирин, резорцин-анестезин қоспаларына тән. Мұндай жағдайлар болдырмау үшін сыйыспайтын ұнтақтардан қоспа дайындау алдында ұнтақтардың ылғалданатынын және балқитын қоспалары туралы мәліметтерді Ван-Аркел кестесінен біліп, сонан кейін ғана дайындау керек.

Әрқашанда солай бола бермейді. Кейде эвтектиканың түзілуі дәрілік препараттың фамакологиялық әсерін жақсартып оң роль атқарады. Эвтектикалық құрамның компоненттері майда болғандықтан дәрілік препаратта компоненттер біркелкі таралады да, сапасы артып, дозалауы дәл анықталады.

Дәрілік заттар қоспаларының күй диаграммасы препараттардың дұрыс құрамын анықтауға мүмкіндік береді. Дәрілік білте-суппозиторий дайындауда маңызды болып табылады. Білтелер 35 ^{0} – 36^{0}C - да балқып, 32^{0}C - да қатты түрінде болу керек. Күй диаграммасы бойынша осындай қоспалардың құрамын анықтауға болады.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Фаза, компонент, еркіндік дәреже деп нені айтады?

2. Екі заттың тепе-теңдік диаграммасын келтіріңіз: а) бір эвтектикамен; б) тұрақты химиялық қосылыстың түзілуімен; в) қатты ерітінділердің түзілуімен. Диаграмма бойынша термиялық анализдің мәнін түсіндіріңіз. Неге күй диаграммасы қысымға тәуелді емес?

3. Келесі диаграммаларға салқындату қисығын сызыңыз: а) бір эвтектикамен; б) тұрақты химиялық қосылыстың түзілуімен; в) қатты ерітінді түзілуімен. Қисықтың кейбір участкілерінде жүретін процестерді түсіндіріңіз.

4. Бинарлық жүйеден еркіндік дәреже санын көрсету, егер белгілі құрамға сәйкес нүкте қисықтың шетінде, қисықтың үстінде немесе қисықтар қиылысқан нүктеде (эвтектикалық нүкте) болса.

5. Қандай құрамдағы балқыманың балқу температурасы тұрақты.

6. "Эвтектикалық нүкте", "Эвтектикалық температура", "эвтектика" түсініктерінің айырмашылығыны қандай?

Өздігінен шығаратын есептер.

1 есеп. Келесі мағлұматтарға сүйене отырып, О-динитробензол (А) *п*-динитробензол (В) жүйесінің балқығыштық диаграммасын тұрғызыңыз:

А, масс. %	0	20	40	70	80	90	100
В, масс. %	100	80	60	30	20	10	0
Қату температурасы, °С	174	161	146	112	104	107	117

Эвтектикалық нүктенің координатасын анықтаңыз. 15 г. *п* - динитробензолдың қату температурасын 112 ^0C -ға дейін төмендету үшін неше грамм *о* - динитробензол қосу керек? ***419K*** *о* - динитробензолдың п-динитрибензолда ерігіштігін анықтаңыз.

2 есеп. Бір эвтектикалы ***KCl – AgCl*** жүйенің күй диаграммасын тұрғызыңыз, егер ***KCl*** -дың балқу температурасы ***768^0C***, ***AgCl – 455^0C***, эвтектикалық температура ***310^0C***. эвтектика құрамы 70 мол. % ***AgCl***.

А. 40 мол. % ***AgCl*** және 60 мол. % ***KCl*** жүйесі не болып табылатынын анықтаңыз.

Б. Қай зат бірінші кристалданып түзіледі?

В. Қандай температурада жүйе кристалданып бітеді?

Жауабы: ***0.625*** кг ***KCl*** кристалдары, сұйық фазасы 71 масс. % ***AgCl***.

V.тарау. ӘЛСІЗ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР.

5.1. Әлсіз электролит ерітінділеріндегі тепе-теңдік.

5.1.1. С. Аррениус теориясы.

Еріткіш әсерінен иондарға диссоциациялайтын, ерітіндісі ток өткізетін заттарды электролиттер деп атайды.

Диссоциациялану дәрежесіне (α) орай электролиттер **күшті, орташа, әлсіз** болып бөлінеді.

Егер концентрациясы бірдей электролиттерді өзара салыстыратын болсақ, онда α **>30%** жоғары болатын **электролиттер күшті** деп аталады. Күшті электролиттере HCl, H_2SO_4, HNO_3 секілді қышқылдар, сілтілер және суда еритін тұздар жатады.

Егер **3% < α < 30%** болса, онда **орташа электролит** болғаны (H_3PO_4, $Ca(OH)_2$) т.б.). Егер **α < 3%** болса, олар **әлсіз электролиттерге** жатады (CH_3COOH, NH_4OH, HCOOH т.б.).

1887 ж. Швед ғалымы С. Аррениус гипотеза ретінде электролиттік диссоциациялану теориясын ұсынған. Осы теория бойынша қышқыл, негіз және тұз молекулалары ерітінділерде оң және теріс иондарға ыдырайтынын көрсетілген.

Теорияға қышқылдың дәмін, индикаторға әсерін, химиялық қасиеттерін сипаттайтын гидроксоний ионын (H_3O^+) түзетін заттарды, суда ерігенде сутек иондарына (H^+) ыдырайтын заттарды - **қышқыл** деп аталған. Мысалы:

$HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$, яғни $HNO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$; Суда ыдырағанда гидроксил ионын түзетін заттарды **негіз** деп аталған. $KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-$

Суда ыдырағанда әрі сутек ионын (H^+), әрі (OH^-) гидроксил ионын түзетін заттарды **амфотерлік** заттар не **амфолиттер** деп атаған. Мысалы:

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ Амфотерлік заттар үшін қышқылдық ыдырау механизмі: $R–OH \leftrightarrow RO^- + H^+$, негіздік ыдырау механизмі мынадай: $R – OH \leftrightarrow R^+ + OH^-$

С. Аррениус теориясының көптеген кемшіліктері бар:

1. Еріткіш тек су болғанда ғана бұл теория орынды болады, ал басқа еріткіш алынса қандай затты қышқыл не негіз деп алуға болатыны түсініксіз;

2. Электролиттердің иондарға диссоцияланатын себебін түсіндірмейді; қышқыл және негіздердің анықтамалары онша дұрыс емес. Мысалы, көптеген дәрілік заттар (фенобарбитал, сульфадимезин және т.б.) диссоцияланғанда сутек иондарын түзбесе де қышқылдық қасиеттері байқалады. Ал мына

заттардың (амидопирин, антипирин, гексамителентриаммин) гидроксил иондарын түзбесе де негіз екені белгілі;

4. Көптеген заттар суда бейтарап , сірке қышқылында негіздік, ал сұйық аммиакта қышқылдық қасиеттер көрсетеді.

5.1.2. Бренстед Лоури қышқыл мен негіздердің протолиттік теориясы.

Аррениус теориясы еріткіштің ролі мен еріген заттың онымен әсерін қарастырмағандықтан электрөткізгіштік, электролиттердің диссоциациялану дәрежесінің концентрацияға тәуелділігі бойынша және т.б. тәжирибелік мағлұматтарды түсіндіре алмады. Соған байланысты XX ғ. бірінші жартысында көптеген теориялар ұсынылды. Бренстед Лоури протолиттік теориясы жоғарыда аталған сұрақтарға жауап бере алды. Бұл теория қышқылдар мен негіздерді, заттардың протонға қандай байланысы бар екендігін анықтады. Қышқылдар мен негіздерді бұл теория бойынша **протолиттер** деп, ал олардың бір бірімен әрекеттесуін **протолиттік тепе теңдік** деді. Бренстед Лоури теориясы бойынша қышқылға тек қана молекулалар емес, сонымен бірге иондар да жатады:

молекула $- HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$

катион $- NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + NH_3$

анион $- HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

Қышқылдар мен негіздер бірбірімен өте тығыз байланысты заттар.

Протолиттік теория бойынша **қышқыл** сутек ионын (H^+)- протон **беретін** молекула не ион (донор), ал **негіз -** протон **қабылдайтын** молекула не ион (акцептор).

Қышқылдан протонның бөлінуі негіздің түзілуіне әкеп соқтырады.Бұндай негіздерді бастапқы қышқылмен **қосарланған негіз** деп атайды. Мысалы:

$H\ A \leftrightarrow H^+ + A^-$

қышқыл протон қосарланған негіз

$H\ Cl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$

қышқыл протон қосарланған негіз

$NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + :NH_3$

қышқыл протон қосарланған негіз

Нейтралдау реакциясы:

1 қышқыл + 2 негіз ↔ 1 негіз + 2 қышқыл

Бұл процесс өздігінен әлсіз қышқыл және әлсіз негіз түзілуіне бағытталып жүреді. Қышқыл және негіз дегеніміз қандай да бір абсолюттік қасиет емес, салыстырмалы қасиет. Қышқылдық қасиеті негіздер қатысқанда, негіздік қасиеттері қышқылдар қатысқанда ғана жүзеге асады. Демек, қышқыл мен

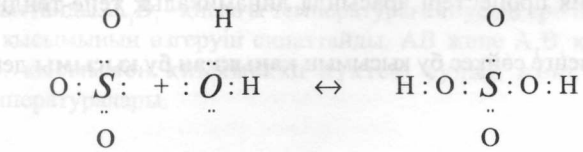
негіз қосарланған жұп болып табылады. Қышқыл неғұрлым күшті (әлсіз) болса, онымен қосарланған негіз соғұрлым әлсіз (күшті) болады.

Еріген қышқылдың (негіздің) еріткішпен әрекеттесу дәрежесі протонды қабылдағанына немесе бергеніне тәуелді. Мысалы $HClO_4$, HCl, HBr және т.б. қышқылдардың судағы ерітіндісі күшті электролиттер болып табылады. Қышқылдар диссоцияланғанда лионий иондары (H_3O^+, NH_4^+, жалпы түрінде SH_2^+) түзіледі. Негіздер диссоцияланғанда лиат иондары (OH^-, CH_3COO^-, жалпы түрінде S^-) түзіледі. Берілген еріткіште лионий және лиат иондары күшті қышқыл және күшті негіз болып табылады.

5.1.3. Льюис және Н. А. Измайловтың әлсіз электролиттердің диссоциациялануының казіргі теориясы.

Бұл теорияның Бренстед – Лоури теориясымен салыстырғанда мағынасы кеңірек.

Г. Льюис ұсынған электрондық теория бойынша қышқыл электрон жұбының - акцепторы, ал негіз электрон жұбының - доноры. Бұл теория бойынша қышқыл мен негіз донорлы акцепторлы коваленттік байланыс түзе жүреді. Льюис түсінігі бойынша қышқыл (SO_3) мен негіз (H_2O) әрекеттесіп H_2SO_4 түзілуін былай көрсетуге болады:



қышқыл *негіз* *реакция өнімі*

Льюис теориясы Бренстед теориясына қарсы емес. Бұл теория органикалық реакциялардың механизмін түсіндіруге ыңғайлы, өйткені қышқылдық - негіздік өзара әрекеттесулерге сан жағынан қосылыстарды енгізді. Бірақ қышқылдық - негіздік өзара әрекеттесулерді түсіндіру үшін Бренстед-Лоури теориясын қолданған жөн, себебі бұл әрекеттесулер протон арқылы айқындалады.

Бренстед-Лоури теориясын Н. А. Измаилов (1950ж.) және одан кейініректе оның оқушылары (В. В. Александров, В. Д. Безуглов) дамытып толықтырған.

Измайлов теориясы қышқылдар протондардың доноры, ал негіздер протондардың акцепторы ретінде ұсынуына негізделген. Қышқыл мен негіздердің диссоциациялану процессі Измайлов теориясы бойынша келесі сатылардан тұрады:

а) қышқыл мен еріткіш молекулалары әрекеттесіп мына сызба нұсқа бойынша өнім түзіледі: $HA + nM \leftrightarrow HAM_n$

б) артық еріткіш молекулаларының әсірінен өнімнің сольватты иондарға диссоциялануы: $HAM_n + mM \leftrightarrow nMH^+_{соль} + (m\ n)\ A^-_{соль}$;

в) сольваттанған иондардан ионды ассоциаттардың түзілуі:

$$MH^{+}_{сол} + A^{-}_{с} \leftrightarrow MH^{+}_{сол} + A^{-}_{сол}$$

5.1.4. Бейэлектролит ерітінділерінің коллигативті қасиеттері.

Ұшқыш емес компоненттері бар ерітінділердің коллективтік (шет елдік және отандық әдебиеттерде коллигативтік деп айтылатын) қасиеттерін қарастырайық. Мұндай қасиеттер еріткіштің табиғаты мен еріген заттың концентрациясы немесе бірлік көлемдегі бөлшектердің қасиеттеріне тәуелсіз.

Ерітінділердің коллигативтік қасиеттеріне жатады:

1) ерітінді бетіндегі еріткіш қанныққан бу қысымының төмендеуі;

2) ерітіндінің қату температурасының еріткіш қату температурасынан төмендеуі;

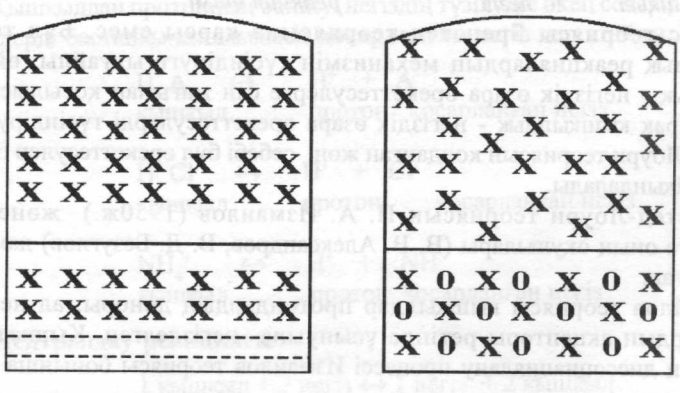
3) ерітіндінің қайнау температурасының еріткіш қайнау температурасына қарағанда жоғарлауы;

4) осмос және осмостық құбылыстар.

Ерітінді бетіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымының төмендеуі – негізгі қасиеті қалғандары салдары.

Кез келген сұйық кез келген температурада ашық ыдыста буланады. Булану процессі қайтымды. Булану мен бірге конденсация процессі жүреді. Бір кезде булану мен конденсация процестері арасында динамикалық тепе-теңдік орнайды

($V_{бұл}=V_{конд}$). Осы кезеңге сәйкес бу қысымын **қаныққан бу қысымы** деп атайды.



5.1.4.1. Сурет. Таза еріткіштен (а) және ерітіндіден (б) еріткіштің буланууы
х - еріткіш молекулалары (су), о - еріген зат молекулалары.

p_1^0 – еріткіштің қаныққан бу қысымын (ҚБҚ) белгілесек.

Егер суда аз мөлшерде бейэлектролит (мыс. қант) ерітсек, ерітінді бетінде еріткіш молекулаларының саны азайып, уақыт бірлігінде буланатын еріткіш молекулаларының саны азаяды. Зат ерігенде бірлік көлемдегі еріткіштің концентрациясы азаяды, сондықтан газ фазасында ұшатын еріткіш молекулаларының саныда азаяды.

p_1 – ерітінді бетіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымы.

$\Delta p = p_1^0 - p_1$ - ерітінді бетіндегі еріткіш бу қысымының төмендеуін **депрессия** деп атайды.

Рауль заңы бойынша: ерітінді бетіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне тең.

$\Delta p / p_1^0 = X_2$ - Раульдың 1 заңының математикалық көрінісі.

Мұндағы: $X_2 = 1 - X_1$

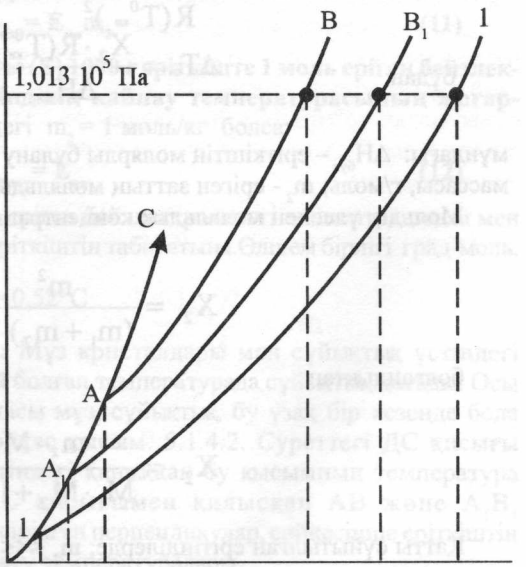
X_1 - еріткіштің ерітіндідегі мольдық үлесі

X_2 - еріген заттың ерітіндідегі мольдық үлесі

$X_2 = n_2 / n_2 + n_1$, мұндағы: n_1 еріткіштің мөлшері; n_2 - еріген заттың мөлшері.

Ерітінділердің қайнауы және қатуы. Раульдің екінші заңы.

а) Ерітінділердің қайнауы: ерітіндінің қаныққан бу қысымы сыртқы ортаның қысымына теңелгенде кез келген сұйықтық қайнайды. АВ қисығы температураға тәуелді еріткіш бетіндегі қаныққан бу қысымының өзгеруін сипаттайды. A_1B_1 - қисығы температураға тәуелді ерітінді бетіндегі қаныққан бу қысымының өзгеруін сипаттайды. АВ және A_1B_1 қисықтарының 760 мм с.б. қысыммен қиылысқан нүктесі судың және ерітіндінің қайнау температуралары.



5.1.4.2. сурет.

Температураға байланысты ерітінді және еріткіш бетіндегі бу қысымының өзгеруі.

Ерітіндінің еріткішпен салыстырғанда қайнау температурасы жоғарлайды да, қату температурасы төмендейді:

$$\Delta T_{\text{қайнау}} = T_{\text{қайнау ер-ді}} \; T^0_{\text{қайнау еш}}$$

$$\Delta T_{\text{қату}} = T^0_{\text{қату еш}} \; T_{\text{қату е-ді.}}$$

Қайнау немесе қату температураларының өзгерістерінің моляльдық концентрация арасындағы сандық қатынасын Клапейрон Клаузиус теңдеуінен анықталады:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{бул}}}{RT^2_{\text{кн}}} \cdot p_1 \qquad (1)$$

Айнымалы шамаларды бөліп және шексіз аз өзгерістерді соңғы шамаларға ауыстырғанда:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{\Delta H_{\text{бул}} \cdot \Delta T_{\text{кн}}}{R(T^0_{\text{кн}})^2} \qquad 2)$$

мұндағы: p_1^0 – еріткіш бетіндегі қаныққан бу қысымы; T^0 - еріткіш қайнау температурасы

Раульдің бірінші заңына сәйкес:

$$\frac{\Delta H_{\text{бул}}}{R(T^0_{\text{кн}})^2} \frac{\Delta T_{\text{кн}}}{} = X_2 \qquad (3)$$

бұдан:

$$\Delta T_{\text{кн}} = \frac{X_2 \cdot R(T^0_{\text{кн}})^2}{\Delta H_{\text{бул}}} \qquad (4)$$

мұндағы: $\Delta H_{\text{бул}}$ – еріткіштің молярлы булану жылу; M_1- еріткіштің молярлық массасы, г/моль; m_2 - еріген заттың моляльдық концентрациясы, моль/кг;

Мольдік үлеспен моляльдық концентрация арасындағы байланыс:

$$X_2 = \frac{m^2}{(m_1 + m_2)} \qquad (5)$$

болғандықтан

$$X_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_1 \cdot M_2 + 1000} \qquad (6)$$

Қатты сүйытылған ерітінділерде: $\mathbf{m_2 <<< 1}$, ал $m_2 M_1 << 1000$

сондықтан $m_2M_1 + 1000 \approx 1000$, бұдан

$$X_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{1000} \quad (8)$$

ендеше X_2 мәнін (4) теңдеуге қойсақ:

$$\Delta T_{бул} = \frac{R(T^0_{бул})^2 \cdot M_1}{\Delta H_{бул} \cdot 1000} \cdot m_2 = \frac{R(T^0_{бул})^2}{l_{бул} \cdot 1000} \cdot m_2$$

жоғарыда айтылғандай:

$$L = \frac{\Delta H}{M_1} \quad (9)$$

мұндай еріткіштің меншікті булану жылуы:

$$E = \frac{R(T^0_{бул})^2}{L_{бул} \cdot 1000} \quad (10)$$

Е – эбулиоскопиялық тұрақтысы немесе қайнау температурасының молярлық жоғарлауы деп аталады.

Температурасының жоғарлауы мен концентрация арасындағы байланыс Раульдің екінші заңына сәйкес:

$$\Delta T_{қайнау} = E_{кн} m_2 \quad (11)$$

Эбулиоскопиялық тұрақты (Е) 1000 г еріткіште 1 моль еріген бейэлектролит зат болғандағы ерітіндінің қайнау температурасының жоғарлауын көрсетеді. (11) теңдеудегі $m_2 = 1$ моль/кг болса:

$$\Delta T_{қайнау} = E_{кн} \quad (12)$$

Эбулиоскопиялық тұрақты еріген бейэлектролитегі концентрациясы мен табиғатыны байланыссыз, тек еріткіштің табиғатына.Өлшем бірлігі град-моль.

$$E_{H_2O} = 0{,}52^0\,C$$

б) Еріткіштердің қатуы: Мұз кристалдары мен сұйықтық үстіндегі қаныққан бу қысымдары бірдей болған температурада сұйықтық қатады. Осы қаныққан бу қысымының шамасы мұз, сұйықтық, бу ұзақ бір кезеңде бола алатын заттың жағдайына сәйкес қысым. 5.1.4.2. Суреттегі ДС қисығы еріткіштің қатты фазаның бетіндегі қаныққан бу қысымның температура тәуелділігін суреттейді. ДС қисығымен қилысқан АВ және A_1B_1 қисықтарының нүктелерінен түсірілген перпендикуляр, сәйкесінше еріткіштің ($t^0_{к\text{-}ту}$) және ерітіндінің ($t_{қату}$) қату температуралары.

Таза еріткішке қарағанда ерітіндінің қату температурасы төмен болады. Ерітіндінің қату температурасының төмендеуі ерітінді бетіндегі еріткіш бу қысымының азаюымен түсіндіріледі.

Ерітіндінің концентрациясы неғұрлым жоғары болса, оның қайнау температурасы да соғұрлым төмен болады:

$$\Delta T_{қату} = T^0_{қату} - T_{қату} \qquad (13) \qquad \Delta T_{қату} = K \cdot m_2 \qquad (14)$$

мұндағы: К – криоскопиялық тұрақты; m_2– еріген заттың молярлық концентрациясы, моль/кг; $L_{балқу}$ – еріткіштің қатты фазасының меншікті балқу жылуы; Т – еріткіштің абсолюттік қату температурасы.

$$K = \frac{R(T^0_{кн})^2}{L_{бул} \cdot 1000} \qquad (15)$$

Криоскопиялық тұрақты (К) еріген бейэлектролиттің концентрациясы мен табиғатына байланыссыз, тек еріткіштің табиғатына байланысты. Ол 1000 г еріткіште 1 моль еріген зат бейэлектролит зат болғанда ерітіндінің қату температурасының төмендеуін көрсетеді.

(14) теңдеудегі m_2 = 1 моль/кг болғанда $\Delta T_{қату}$ = К, $К_{н_2О} = 1{,}86^0$С.

в) криоскопиялық және эбулиоскопиялық әдісімен еріген заттың молекулярлық массасын анықтау: еріген заттың молекулярлық массасын ерітіндінің қату температурасы бойынша анықтау әдіс **криоскопия** деп аталады.

Еріген заттың молекулярлық массасын ерітіндінің қайнау температурасы бойынша анықтау әдіс **эбулиоскопия** деп атайды.

Дәрілік заттың молекулярлық массасын анықтау үшін криоскопиялық немесе эбулиоскопиялық тұрақтысы белгілі еріткіш алынады. Еріткіштің қату (қайнау) температурасы (T^0) анықталады. Зерттелетін дәрілік заттың сұйытылған ерітіндісі дайындалады да қату (қайнау) температурасы (T^0) анықталады. Қату температурасын өлшеу оңай болғандықтан крископия әдісі жиі қолданады.

Егер, w_1 еріткіштің (су) массасы, г; w_2 – еріген заттың массасы, г; M_2 еріген заттың молекулярлық массасы, г/моль белгілесек онда:

$$m_2 = \frac{W_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot W_1} \qquad (16)$$

мұнда $\mathbf{m_2}$ – еріген заттың моляльдық концентрациясы. Раульдің екінші заңының теңдеуіне (11), (14) қойсақ:

$$\Delta T = \frac{KW_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot W_1} \qquad (17)$$

бұдан:

$$M_2 = \frac{KW_2 \cdot 1000}{\Delta T_{қату} \cdot W_2} \quad (18)$$

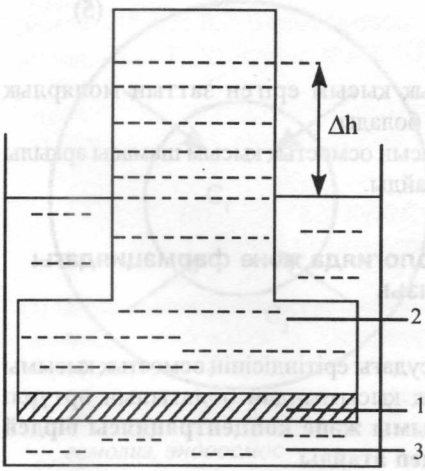
Фармацияда криоскопиялық әдісті жаңа дәрілік заттардың молекулярлық массасын және изотондық коэффициент анықтағанда қолданылады.

5.1.5. Фармациядағы осмостың мәні. Инъекциялық және көз тамшы дәрілік заттар ерітінділерін изотондау.

Диффузия құбылысы еріген зат молекулаларының жылулық қозғалысының нәтижесінде, энтропиялық фактордың әсерінен өздігінен жүреді. Жартылай өткізгіш мембранадан еріткіш молекулалары өтеді де, ірірек еріген зат молекулалары өтпейді. Жартылай өткізгіш мембраналарын үш топқа бөлуге болады.

Біріншісі жануарлар мен өсімдіктердің қабыршықтары, мысалы ішек немесе қуық қабыршықтары т.б., екінші топқа жасанды түрде органикалық заттардан алынған мембраналар (мысалы, коллодий, желатин, целлофан қабыршықтары), үшінші топқа бейорганикалық заттардан алынған тұңбалық мембраналар.

Еріткіші бар (5.15-сурет) ыдысқа (3) ерітіндісі (судағы қант) бар ыдыс (2) батырылады. Екінші ыдыстың түбі жартылай өткізгіш мембранамен (1) қапталған. Судың молекулалары әртүрлі жылдамдықпен мембрана арқылы өтеді.Судан ерітіндіге өтетін молекула саны көп болады, ал ерітіндіден еріткішке өтетін еріткіш молекулаларының аз болады. Екі жаққа өтіп жатқан молекулалар сандары теңелгенше процесс жүреді. Тепе-теңдік жағдайда еріткіш деңгейі өседі.



5.1.5. сурет.
Осмометр:
1 – жартылай өткізгіш мембрана
2 – ерітінді бар ыдыс
3 – еріткіш су бар ыдыс.

Міне осы **еріткіштің ерітіндіге жартылай өтгізгіш мембрана арқылы бір бағытта жүретін диффузиясын осмос деп, ал оны болдыратын мембрананың бірлік ауданына түсетін күшті осмостық қысым деп айтады.**

1885ж. Я. Вант-Гофф ерітіндідегі заттың күйі мен сол заттың газ күйіндегі жағдайының ұқсастығын айтты.

Осмос қысымын өлшейтін құралды **осмометр** деп атайды.

Вант-Гофф заңы былай тұжырымдалады: ерітінді - еріткіш аралығындағы ерітіндінің осмостық қысымы сол зат газ күйінде болып, ерітінді көлеміндей көлем және ерітіндінің температурасындай температурада болса, сол газдың қысымына тең болады.

$$\pi_{осм} = CRT \qquad (2)$$

мұндағы: С – молярлық концентрация, моль/л; R – универсалды газ тұрақтысы, 8,314 Дж /моль К; Т – абсолюттік температура, К; $\pi_{осм}$ – осмостық қысым, н/м². Вант - Гоффтың тұжырымы бойынша ерітінді идеалды газ қасиеттеріне сай болғанда

$$\pi_{осм} V = nRT \ (2),\ C = \frac{m}{M \cdot V} \qquad (3)$$

(3) теңдеуді (2)-ге қойсақ

$$\pi_{осм} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot RT \qquad (4)$$

бұдан:

$$M = \frac{mRT}{\pi_{осм} \cdot V} \qquad (5)$$

Берілген температурада осмостық қысым еріген заттың молярлық концентрациясына тура пропорционал болады.

Дәрілік заттың молекулярлық массасын осмостық қысым шамасы арқылы анықтайтын әдісті **осмометрия** деп атайды.

5.1.6. Осмостық қысымның биологияда және фармациядағы маңызы.

0,9% NaCl немесе 0,15М NaCl-дың судағы ерітіндісінің осмостық қысымы қызыл қан түйіршектерінің осмостық қысымындай болатынын әртүрлі зерттеулер көрсетеді. **Осмостық қысымы және концентрациясы бірдей ерітінділерді изотондық ерітінділер деп атайды.**

Егер ерітіндінің осмостық қысымы мен концентрациясы стандартқа алынған ерітіндінің осмостық қысымы мен концентрациясынан жоғары болса, **ол ерітіндіні гипертонды** деп атайды.

Егер бір ерітіндінің осмостық қысымы мен концентрациясы стандартқа алынған ерітіндінің осмостық қысымы мен концентрациясынан төмен болса, **ол ерітіндіні гипотонды** деп атайды.

Егер ағза жасушасын осмостық қысымы төмен ерітіндіге батырсақ, онда ол ісініп кейін олардың қабыршықтары жарылып кетуі мүмкін. Оны **лизис** деп атайды. Эритроциттерді батырғанда жарылса суды қызыл түске бойяды. Бұл құбылысты **гемолиз** немесе **эндоосмос** деп атайды ($c_1 > c_2$). Егер жасушаны осмостық қысымы жоғары ерітіндісіне батырсақ, онда су протоплазмалық қабыршықтардан сыртқа шыққандықтан жасуша жиырылады.

Бұл құбылыс **плазмолиз** немесе **экзоосмос** деп аталады.

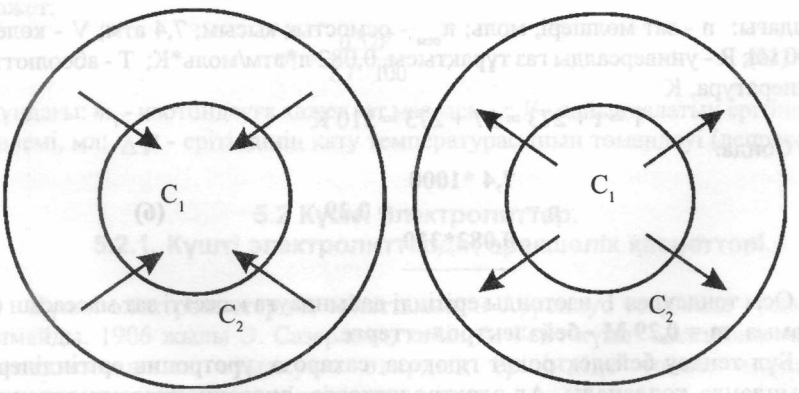
Осмостық қысымның адам өмірінде маңызы зор. Адамның шөлдеуі, тер, зәрдің бөлінуі, демалуы заттардың алмасуы және т.б еріген заттардың ағза қабыршықтарынан әр түрлі өту бейімділігіне осмостық қысымға байланысты.

Тургор – деп жасушаның серпімділігін айтады. Бұл қысым өсімдіктер мен жануарлар қабыршықтардың мықтылығы мен тұрақтылығын анықтай түседі.

Қан, лимфа, ұлпа аралық сұйықтардың осмостық қысымы нақты шамада не 37^{0}С қан плазмасының осмостық қысымы 7,7 атм немесе 800 кПа.

Қанның осмостық қысымының тұрақтылығы дем алғанда су буының бөлінуімен, бүйрек жұмысында тер бөлінуімен анықталады. Бүйрек жұмысында метаболизм өнімдері жартылай өткізгіш мембрана арқылы концентрлі ерітіндіге – зәрге өтеді.

Тәтті не тұзды тағам-тамақ жегенде шөлдеу ұлпа аралық не ұлпада пайда болған жоғарғы қысыммен түсіндіріледі.



$c_1 > c_2$ *гемолиз, эндоосмос*

$c_1 < c_2$ *плазмолиз, экзоосмос*

Тұзды суда шомылғанда көздің қызарып кішкене ауырғаны көз алмасынан теңіз суына судың осмосы жүргені.

Тұщы суда шомылғанда судың осмосы көз алмасының ішіне қарай жүреді.

Көптеген дәрілік заттардың әсері осмостық қысымның жоғарлауымен немесе төмендеуімен түсіндіріледі. Мысалы әлсіздендіретін дәрілердің әсері ішектердегі тұздардың концентрацияларын жоғарлатып, су ағымын тұғызады.

Инъекциялық және көз тамшы дәрілік заттар ерітінділерін изотондау.

Инъекциялық ерітінділердің ішіндегі ерекше топ изотондық ерітінділер. Олардың осмостық қысымы ағза сұйықтарының қан плазмасына, жас сұйығына, лимфа және т.б. осмостық қысымына тең.

Егер ағзаға енгізілетін инъекциялық ерітіндінің осмостық қысымы плазманың осмостық қысымынан айрықша болса, осмостық айырмашылығы көп болған сайын ауру сезімі артады. Тіс емдеу тәжирибеде, тіс жұлғанда анестетиктар енгізілгенде немесе хирургияда осмостық зақым туады.

Көз алмасы осмостық қысымының өзгеруіне сезімтал. Сондықтан қолданылатын инъекциялық және көз тамшы дәрілік заттар ерітінділерін изотондау керек.

Дәрілік заттардың изотондық концентрациясын есептеуде бірнеше тәсілі бар:

а) Вант Гофф заңы бойынша жоғарында айтып кеткендей, еріген зат ерітіндісі газдарға ұқсас болғандықтан оларға газ заңдарын (Авогадро заңы, Менделеев Клапейрон теңдеуі) белгілі шарттарда жуықта қолдануға болады.

Менделеев Клапейрон теңдеуінен:

$$\pi_{2осм} V = nRT,$$

n анықтасақ $n = \frac{p \cdot V}{RT}$

мұндағы: n - зат мөлшері, моль; $\pi_{осм}$ - осмостық қысым; 7,4 атм; V - көлем, 1000 мл; R - универсалды газ тұрақтысы, 0,082 л*атм/моль*К; Т - абсолюттік температура, К

$$T = t + 273 = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

Сонда:

$$n = \frac{7,4 * 1000}{0,082 * 310} = 0,29 \qquad (6)$$

Осы теңдеуден 1 изотонды ерітінді дайындауға қажетті зат массасын (г) табамыз **m = 0,29 М - бейэлектролиттерге.**

Бұл теңдеу бейэлектролит глюкоза, сахароза, уротропин ерітінділерін дайындауда қолданады. Ал электролиттерге, диссоциациялану дәрежесі артқан сайын осмостық қысымы да артады. Сондықтан түзету коэффициентін есепке алу керек.

Түзету коэффициенті диссоциация нәтижесінде еріген зат бөлшектері неше есе көбейгенін көрсететін сан

$$m = \frac{0{,}29M}{i} \qquad (7)$$

электролиттерге. Тәжірибеде қолданылатын теңдеулер:

1. Егер ерітінді бір затпен изотонданатын болса, бейэлектролиттерге

$$m_1 = \frac{0{,}29V \cdot M_1}{1000} \qquad (8)$$

электролиттерге -

$$m_1 = \frac{0{,}29V \cdot M_1}{1000 \cdot i} \qquad (9)$$

мұндағы:

m_1 - ерітіндіні изотондау үшін қосылатын заттың массасы, г;

V - көлем, мл;

M_1 - еріген заттың молекулярлық массасы, г/моль;

i -изотондық коэффициент.

2. Егер ерітінді екі затпен изотондырылатын болса

$$m_2 = \left(\frac{0{,}29V}{1000} - \frac{m_1 i_1}{M_1}\right)\frac{M_2}{i_2} \qquad (10)$$

мұндағы: $\mathbf{m}_1$, $\mathbf{M}_1$, i_1 - бірінші негізгі изотондайтын заттың массасы, молекулярлық массасы, изотондық коэффициенті; $\mathbf{m}_2$, $\mathbf{M}_2$, $\mathbf{i}_2$ - екінші қосымша изотондайтын заттың массасы, молекулярлық массасы, изотондық коэффициенті.

б). Криоскопиялық әдіс.

Бұл тәсілмен изотондық концентрацияны есептегенде, изотондық ерітінділер бір температурада қатады деген түсініктен туады.

Мысалы: $\Delta T_{\text{қату қанның}} = 0{,}52^0$

Мұндай есептерге дәрілік заттардың криоскопиялық тұрақтыларын білу қажет:

$$m_1 = \frac{0{,}52V}{\Delta T \cdot 100} \qquad (11)$$

мұндағы: m_1 - изотондауға қажет зат массасы, *г*; V - дайындалатын ерітіндінің көлемі, мл; ΔT - ерітіндінің қату температурасының төмендеуі (депрессия).

5.2 Күшті электролиттер.

5.2.1. Күшті электролиттердің ерекшелік қасиеттері.

Күшті электролиттердің сипаттамасын Аррениус теориясы түсіндіре алмайды. 1906 жылы Э. Сазерленд, кейін А. Ганч күшті электролиттердің сипаттамасының ауытқуын олардың ерітіндіде толық иондарға диссоциациялануымен түсіндірілген.

Күшті электролиттердің толық диссоциацияланатынына көз жеткізетін дәлелдер:

1. Көптеген заттардың кристалдары иондардан тұрады. Ерігенде иондардан молекула түзілетіні мүмкін емес.

2. Боялған ерітіндіден жарық өткенде, жарық қарқындылығы концентрацияға пропорционал. Аррениус теориясы бойынша диссоциациялану дәрежесі артқан сайын иондардың концентрация артады. Бірақ күшті электролиттерде концентрацияның кең аумағында жарықты сіңіру қарқындылығы өзгермейді.

3. Күшті қышқылды күшті негізбен бейтараптандыру реакцияларында қышқыл мен негіздің табиғатына тәуелсіз бірдей жылу бөлінеді

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O + 56 \text{ кДж/моль.}$$

Күшті электролиттердің толық диссоциациясын дәлелдейтін фактілерге қарамастан кейде активтік концентрация жалпы концентрациядан аз болады. Бұл құбылысты Дебай Хюккель теориясы бойынша түсіндіруге болады.

5.2.2. Дебай - Хюккель күшті электролиттердің электростатикалық теориясының негізгі түсініктері.

Еріген зат бөлшектерінің өзара және еріткіш молекулаларымен әрекеттесуін есепке алмағаны Аррениустың электролиттік диссоциация теориясының негізгі кемшілігі болды.

1923 ж. Дебай Хюккельдің күшті электролиттер теориясы осы кемшілікті жойды.

а) Теорияның негізгі қағидалары:

1. Күшті электролиттер кез-келген концентрациядағы ерітіндіде толық диссоциацияланады.

2. Электролит ерітінділерге электростатикалық күштер әсер етіп аттас зарядталған бөлшектер бір-бірін тебеді де, әр аттас зарядталған бөлшектер бір-біріне тартылады.

3. Әр ион айналасында оған қарсы зарядты иондардан түзілген иондық атмосфера пайда болады.

Егер күшті электролит ерітіндісіне электродтарды батырып, тұрақты электр тоғын өткізсе, иондардың қозғалуы баяулайды. Өйткені иондық атмосфера мен қарсы ион әр түрлі полюстарға жылжиды. Иондармен қоса тартылатын сольватты қабықшаларда иондардың тежейді. Неғұрлым ерітінді концентрациясы жоғары болса, соғұрлым иондық атмосфера тығыздау болып иондар баяу жылжиды.

Белгілі шарттарда, мысалы еріткіштің көп емес диэлектрлік өтімділігінде қарама-қарсы сольватталған иондардың өзара әрекеттесуіне мүмкіндік туады. Электр заряды өзара компенсацияланып, әртүрлі зарядты екі ион бір біріне тартылып агрегат түзеді. Бұл процесті **ассоциация** деп атайды.

Түзілген иондық жұптар әлсіз электролиттердің диссоцияланбаған молекулаларымен бірдей мәнді емес. Осы жағдайда ерітіндіде иондар аз деген ой пайда болады. Сондықтан күшті электролит ерітінділерінде диссо-

циациялану дәрежесін тәжирибелік анықтағанда 100% немесе 1-ден аз болады және оны танымалы **диссоциациялану дәрежесі** дейді.

б) Ерітіндінің активтілік коэффициенті және иондық күші.

Күшті электролиттер ерітінділерінің қасиеттерін қарастырғанда ион мен молекулааралық әрекеттесудің барлық түрлерінің әсерін есепке алу күрделі және тәжирибелік қолайсыз.

Сондықтан электролит ерітінділер қасиеттерінің сандық сипаттамаларында идеалды ерітінділерге қолданылатын жалпы заңдар сақталады. Бірақ концентрация активтілік шамасына ауыстырылады

$$a = f * C \qquad (12)$$

мұндағы:a - активті концентрация, моль/л; f- активтілік коэффициенті; C- концентрация.

Тәжирибилердің мәліметтері бойынша электролиттің активтілік коэффициенті тек иондық күшке байланысты, ал иондық күш бірдей болған жағдайда ол тұрақты және басқа электролиттердің қатысуына тәуелсіз болады.

Бұл **иондық күштің ережесі** деп аталады. Алғаш рет оны 1921ж. Г. Льюис пен М. Рендал көрсеткен болатын.

Бинарлық электролиттердің (NaCl, KCl, KNO_3 және т.б.) 25^0C судағы ерітінділері үшін:

$$\mathbf{I = 0{,}5\ (C_1z_1 + C_2z_2 + C_3z_3 + ..., +....,)} \qquad (13)$$

Мұндағы: C_1, C_2, C_3, ерітіндідегі әртүрлі иондардың молярлы концентрациялары; z_1, z_2, z_3 - сол иондардың заряды.

$$\mathbf{lg\ J = -\ 0{,}5\ z^2}\sqrt{J} \qquad (14)$$

Бұл өрнек **Дебай мен Хюккельдің шектік заңы** деп аталады.

Кейбір электролиттердің ағзаға әсерін білу үшін өте дәл тәжірибилерде ерітінділердің иондық күштерін бірдей етіп даярлау керек. Адам қанының иондық күші шамамен 0,15 моль/кг тең.

5.2.3. Сұйытылған электролит ерітінділерінің коллигативтік қасиеттері.

Сұйытылған электролит сұйытылған ерітінділерінің коллигативтік қасиеттерін зерттегенде оларды бейэлетролиттермен салыстырғанда:

1) осмостық қысымын Вант Гофф заңына қарағанда артық тұғызатыны;
2) ерітінді депрессиясының жоғарлығы;
3) қату температурасының төмендігі;
4) қайнау температурасының жоғарлығы жатады.

Коллигативтік қасиеттер еріген заттың бөлшектеріне тәуелді болғандықтан электролит ерітінділерінде бөлшектер саны көбейеді, мысалы:

$$NaCl = Na^+ + Cl,\ n=2;\ CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl,\ n=3.$$

Сондықтан Вант-Гофф пен Рауль заңдарын электролит ерітінділеріне қолдану үшін олардың қасиеттерін концентрацияға тәуелділігін сипаттайтын теңдеулерге қосымша түзету коэффициенті енгізіледі. Ол коэффициент (i) деп белгіленіп **Вант - Гофф коэффициенті не изотондық коэффициент** деп аталады.

Раульдің бірінші заңы:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = ix_2$$

Раульдің екінші заңы:

$$\Delta T_{\text{қату}} = \mathbf{iKm}_2 \qquad _{\text{қайнау}} = \mathbf{iEm}_2$$

Вант Гофф заңы:

$$\pi_{\text{осм}} = \mathbf{iCRT}$$

Изотондық коэффициент (i) электролит ерітіндісіндегі бөлшектердің концентрациясы бейэлектролит еріген молекулалар санынан неше есе артық екендігін көрсетеді:

$$i = \frac{\pi_{\text{осм}}^{\text{тәж}}}{\pi_{\text{осм}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кн. тәж}}}{\Delta T_{\text{кн. тәж}}} = \frac{\Delta T_{\text{қн. тәж}}}{\Delta T_{\text{кт. теор}}} = \frac{\Delta \pi_{\text{тәж}}}{\Delta \pi_{\text{теор}}}$$

Изотондық коэффициенті (**i**) іс жүзінде де, теория бойынша да есептеуге болады. Изотондық коэффициентті байқалатын диссоциациялану дәрежесімен байланыстырып қарастырсақ. Ол үшін келесі белгілеулер енгізсек:

a- еріген электролиттің жалпы молекула саны; **α**- диссоциациялану дәрежесі; *n* - әр молекулалардың бөлінген иондар саны; **α**a - иондарға ыдырыған иондар саны; **α**an - түзілген иондар саны; a(1-**α**)- ыдырамаған молекулалар саны; **α**an + a(1-**α**)- ерітіндідегі иондар мен молекулалардың жалпы саны. Бұл жағдайда *Вант Гофф коэффициенті:*

$$\mathrm{i} = \frac{\mathrm{a}\alpha\mathrm{n} + \mathrm{a}(1-\alpha)}{\mathrm{a}} = \frac{\mathrm{a}(\alpha\mathrm{n} + 1 - \alpha)}{\mathrm{a}} = \alpha\mathrm{n} + 1 - \alpha = \alpha(\mathrm{n} - 1)$$

Осы теңдеуден:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

Изотондық коэффициент (**i**) электролиттерде бірден көп, бейэлектролиттерде бірге тең болады.

5.3. Типтік есептердің шығарылуы.

1. Мысал: 25^0 С да, концентрациясы 0,45 %, масс.үлеспен инъекциялық натрий хлориді изотондық ерітіндісінің, активтілік концентрациясы мен активтілік коэффициентін есептеңіз?

Шығарылуы: Пайыздық концентрацияны молярлыққа ауыстырамыз $0,45*10/M_r = 4,5/5,8 = 0,075$ моль/л. Ерітіндінің иондық күшін (13) теңдеуге салып есептейміз: $I = 0,5\ (0,075*1^2 + 0,075*1^2) = 0,075$

$$\lg\gamma = -\ 0,508\sqrt{m}$$

теңдеуіне салып

$$\lg\gamma = -\ 0,508\sqrt{m}\ 0,075 = -0,14,\ \lg\gamma = 1,86,$$
$$\gamma = 0,72.$$

Осыдан

$$a = c\gamma = 0,075*0,72 = 0,054 \text{ моль/л}$$

2. Мысал: егер 2,5 г бейэлектролиті бар 5л ерітіндідегі бейэлектролит молекулярлық массасын анықтаңыз 20°С осы ерітіндінің осмостық қысымы $0,23x10^5$ Па.

Шығарылуы: n ауыстырсақ m/M өрнегіне, мұндағы m еріген зат массасы, M оның молекулярлық салмағы:

$$\pi_{осм} = \frac{mRT}{mV}$$

осы арадан еріген заттың молекулярлық массасы тең:

$$M = \frac{mRT}{\pi_{осм} \cdot V} = \frac{2.5*8.3144*293}{0.23*10^5*5*10^{-3}} = 52.96 \text{ г/моль}$$

Сондықтан бейэлектролит молекулярлық массасы 52,96 г/моль.

3 мысал. 65°С 45,05 г суда 34,23 г қанта $C_{12}H_{22}O_{11}$ бар ерітінді бетіндегі бу қысымын есептеңіз. Егер осы температурада судың бу қысымы $2,5x10^4$ Па болса.

Шығарылуы: Таза еріткіш бетіндегі бу қысымы әр қашанда еріткіште бар ұшқыш емес зат ерітінді бетіндегі бу қысымынан төмен. Ерітінді бетінде еріткіш бу қысымының салыстырмалы төмендеуі Рауль заңына сәйкес өрнектеледі келесі қатынаспен:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

мұндағы p_1^0 – таза еріткіш бетіндегі бу қысымы; p_1 – ерітінді бетіндегі еріткіш бу қысымы; n_2 – еріген зат мөлшері, моль; n_1 – еріткіш мөлшері, моль;

4 мысал. 785 г суда 28,5 г заты бар ерітінді бетіндегі су бу қысымын 40°С 52,37 Па дейін төмендетін бейэлектролит молекулярлық массасын есептеңіз. Осы температура су бу қысымы 7375,9 Па тең.

Шығарылуы: Рауль заңына сәйкес ерітінді бетіндегі еріткіш бу қысымының салыстырмалы төмендеуі өрнектеледі қатынаспен:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

Табамыз: $n = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = 785/18{,}02 = 43{,}56$ моль; $n = \frac{m_x}{M_x} = \frac{28{,}5}{M_x}$, мұнда m_x – бейэлектролит массасы, молекулярлық массасы M_x г/моль

$$\frac{52{,}37}{7375{,}9} = \frac{28{,}5/Mx}{43{,}56 + 28{,}5/Mx};$$

$$0{,}309\ M_x + 0{,}202 = 28{,}5.$$

$$0{,}309\ M_x = 28{,}298;$$

$$M_x = 91{,}58 \text{ г/моль}$$

бейэлектролит молекулярлық массасы ≈ 92 г/моль.

5 мысал. Егер этилспиртінің (ω=11,3%) судағы ерітіндісі 5°С температурада қататын болса, судың криоскопиялық константасын есептеңіз.

Шығарылуы: Этил спиртінің молекулярлық массасы 46,07. Рауль заңынан:

$$\Delta T = \frac{K \cdot W_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot W_1}$$

бұдан, анықтаймыз:

$$K = \frac{\Delta T^{кт} \cdot M_2 \cdot W_1}{W_2 \cdot 1000} = \frac{5.0 \cdot 88.7 \cdot 46.07}{1000 \cdot 11.3} 0 = 1.81^0 C$$

судың криоскопиялық константасы $K_к$ = 1,86°С.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. С. Аррениус электролиттік теориясы мен кемшіліктері.

2. Бренстед-Лоури қышқылдар мен негіздердің пролиттік теориясы.

3. Г.Льис және Н.А.Измайлов әлсіз электролиттердің диссоциялануының кәзіргі теориясы.

4. Бейэлектролит пен электролит ерітінділерінің коллигативтік қасиеттері.

5. Раульдің заңдары. Криоскопия, эбулиоскопия, осмометрия әдістері.

6. Инъекциялық және көз тамшы дәрілік заттарын изотондау.

7. Дебай мен Хюккельдің күшті электролиттер теориясы.

8. Ацетилсалицил қышқылының диссоциялану дәрежесі мен константаларының өрнектелуі жазыңыз. Диссоциялану дәрежесі қандай факторларға тәуелді.

9. Бренстед-Лоури теориясы бойынша негіз деген не?

10. Тұздың гидролиздену дәрежесі қандай факторларға тәуелді?

11. Иондық атмосфера дегеніміз не және оның қалыңдығы қандай факторларға тәуелді?

12. Активтілік коэффициенттің концентрациядан тәуелділігі қандай?

13. Концентрациялары 0,002 және 0,01 моль/л $MgCl_2$ ерітінділерінің орташа активтілік коэффициентін есептеңіз. Амидопириннің судағы ерітіндісіндегі ассоциациялану константасы неге тең, егер диссоциациялану тұрақтысы $1*10^{-7}$?

14. Сольваттардың тұрақтылығы қандай факторларға тәуелді және қалай анықталады?

15. Концентрацияның қандай көрсету жолдарын білесіз?

16. Парциалды молярлы шамалар дегеніміз не және оның қандай мәні бар? Қай жерде қолданылады?

17. Вант-Гофф заңының мәні неде және оны қай жағдайларда қолданады?

18. Рауль заңының қандай формулалары сізге таныс.

19. Қандай ерітінділерді реалды дейді? Шексіз сұйытылған? Идеалды емес?

20. Ерітіндінің коллигативті қасиеттерін қандай сұрақтарды шешуде қолданылады?

21. Эбулиоскопиялық және криоскопиялық тұрақтар дегеніміз не? Олар неге тең?

22. Еріткіш пен ерітіндінің қату температуралы туралы не білесіз?

23. Эбулиоскопиялық, криоскопиялық және осмотриялық тқсілдер арқылы заттың молярлық массасын есептеу формаларын жазыңыз?

24. Идеалды ерітінділер заңдылықтарынан қандай ауытқуларды білесіз?

25. Неге $2,6*10^{-2}$ кг судағы $7,71*10^{-4}$ кг сірке қышқылы бар ерітінді үшін $T_{қату} = -0,337^0C$, ал $2*10^{-2}$ кг бензолдағы $6,11*10^{-4}$ кг сірке қышқылы бар ерітінді үшін $T_{қату}=1,254^0C$ екенін түсіндіріңіз?

5.4. Протолиттік баланс. Буферлік жүйелер.
5.4.1. Судың ионизациясы және иондық көбейтіндісі.

Адам ағзасындағы барлық жасушасы мен ұлпаларының 58%-97%-ке дейінгі құрамын су құрайды. Су әлсіз электролитке жатады, сутек және гидроксил иондарына аз диссоциацияланады. Мына теңдеу бойынша:

$$H_2O = OH^- + H^+$$

$t = 25^0 C$, тепе-теңдіктің ионизациялану константасы мына теңдеумен өрнектеледі:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (5.4.1)$$

Су әлсіз электролит болғандықтан, диссоциацияланбаған молекуланың концентрациясын тұрақты шама жалпы мөлшері 1 л-мольға тең деп алуға болады.

Сонда:

$$C_{H_2O} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55{,}56 \text{ моль/л}$$

$$K_D = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{55{,}56} = 1{,}82 \cdot 10^{-16} \qquad (5.4.2)$$

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 1{,}82 \cdot 10^{-10} \cdot 55{,}56 = 10^{-14} \qquad (5.4.3)$$

$$K_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14} = K_W \qquad (5.4.4)$$

K_W **– тұрақтысы, судың иондық көбейтіндісі** деп аталады. Судың иондық көбейтіндісінің шамасы, әртүрлі әдістермен анықталады: электр қозғаушы күшті, электр өткізгіштікті өлшеу және т.б. Температураны өсіргенде судың иондық көбейтіндісі шамасы артады.

Су және сұйытылған сулы ерітінділердің, берілген температурада сутек және гидроксил иондарының концентрацияларының көбейтіндісі – тұрақты шама және ол – 10^{-14}-ға тең. Өте таза суда (бейтарап ортада) сутек және гидроксил иондарының концентрациялары (активтілігі) тепе-теңдікте болады, ол - $t = 25^0 C$ мынаған тең:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Егер сутек ионының концентрациясы гидроксил ионының концентра-

циясынан үлкен болса: $C_{H^+} > C_{OH^-}$ – ерітінді қышқылдық реакцияны көрсетеді:

$$C_{H^+} > 10^{-7} \quad (10^{-6}, 10^{-5} ...)$$

5.4.2. Сутектік және гидроксилдік көрсеткіштер

Ортаны сипаттау үшін сутектік көрсеткіш (pH) ең ыңғайлы шама болып табылады.

Сулы ерітіндіде сутек ионының молярлық концентрациясының теріс ондық логарифмі сутектік көрсеткіші (pH) деп аталады:

$$\mathrm{pH} = -\lg \mathrm{C}_{\mathrm{H}^+} \qquad (5.4.5.)$$

Ортаның pH –ын анықтауда, кейде аралық есептеулерде, **гидроксилдік көрсеткіш** (pOH) қолданылады.

Гидроксил ионының молярлық концентрациясының теріс ондық логарифмі гидроксилдік көрсеткіш (pOH) деп аталады.

$$\mathrm{pOH} = -\lg \mathrm{C}_{\mathrm{OH}^-} \qquad (5.4.6.)$$

Ерітінділерінің жоғарғы концентрациясында және есептеуде активтілікті қолданылады

$$pH = -\lg a_{H^+}, pOH = -\lg a_{OH^-}$$

Кез-келген сулы ерітінділерде:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = const = 10^{-14} \quad t = 25^0\mathrm{C} \qquad (5.4.7)$$

(5.4.7) өрнекті логарифмінен мына теңдеуді аламыз:

$$\lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-} = -14$$

түрлендіргеннен соң

$$pH + pOH = 14 \qquad (5.4.8)$$

Сонымен: бейтарап ортада:

$$pH = pOH = 7 \qquad (5.4.9)$$

Қышқылдық ортада:

$$pH < 7, pOH > 7 \qquad (5.4.10)$$

Сілтілік ортада:

$$pH > 7, pOH < 7 \qquad (5.4.11)$$

5.4.3. Буферлік ерітінділер. Жіктелуі және әсер ету механизмі.

Буферлі ерітінділер дегеніміз – сұйылтқанда немесе қышқылдың не сілтінің аз мөлшерін құйғанда *pH* **-ты сақтайтын қабілеті бар ерітінділер.**

Оларға жататындар:

а) әлсіз қышқыл және әлсіз қышқыл мен күшті негізінің тұзының ерітіндісінен тұратын $CH_3COOH + CH_3COONa$ - **қышқылдық буфер;**

б) әлсіз негіз және әлсіз негізбен күшті қышқылдың тұзының ерітіндісі $NH_4OH + NH_4Cl$ - **сілтілік буфер;**

в) екі қышқыл тұздарының ерітіндісі $Na_2HPO_4 + Na\ H_2PO_4$ қышқылдық буфер.

Буфер ерітіндісінің көмегімен белгілі бір деңгейде ұстап тұру механизмі былай түсіндіріледі.

CH_3COOH және CH_3COONa - ацетат буфері. (pK=4,76)

$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$
$$CH_3COONa = CH_3COO^- + Na^+ \qquad (5.4.12.)$$

Тұздардың толық диссоциациялану нәтижесінде, CH_3COO^- анионының мөлшері көбейді, ол анион әлсіз қышқылдың диссоциацияның тежейді.

Егер осындай ерітіндіге **күшті қышқылды қоссақ**, онда сутек иондары аниондармен қосылып, диссоциацияланбаған CH_3COOH молекулалары түзіледі және реакцияның ортасы өзгермейді.

Молекулалық түрдегі теңдеу:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Толық иондық теңдеу:

$$CH_3COO^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

Қысқартылған иондық теңдеу:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

Егер осындай ерітіндегі **күшті негіз қоссақ**, онда гидроксил ионы сутек иондарымен әрекеттесіп, сутек иондарының мөлшері ерітіндіде азаяды (немесе $CH_3\ COOH$ молекуласымен). Аз мөлшерде судың пайда болуы реакцияның ортасына әсер етпейді. Сутек ионының орнын, CH_3COOH диссоциациялануы толтырады, тепе-теңдік оңға қарай ығысады.

Реакцияның молекулалық түрдегі теңдеуі:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Иондық теңдеу:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$
$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Аммиакты буфер: $(K_O = 1{,}87 \cdot 10^{-5}$ (5.4.13)

$pK_O = 4{,}75)$

$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$

$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$

Күшті қышқылды қосқанда:

$$NH_4OH + HCI \rightarrow NH_4CI + H_2O$$

Иондық теңдеуі:

$$NH_4OH + H^+ + Cl^- \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Буферге қосылған сілті тұзбен әрекеттесіп, нәтижесінде әлсіз негіз түзіледі және қоспаның pH - ы өзгермейді.

$$NH_4 + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH + Na^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + OH^- = NH_4OH$$

5.4.4. Гендерсон - Гассельбах теңдеуі

Диссоциациялану реакциясының тепе-теңдік константасын диссоциациялану ($K_Д$) ((5.4.12)) теңдеу үшін

$$K(CH_3COOH) = \frac{C_{H^+} C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}} \qquad (5.4.15)$$

Қышқылдық буфердің pH-ын Гендерсон - Гассельбах теңдеуімен есептеуге болады.

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg K_k - \lg \frac{C_{қышқыл}}{C_{тұз}} = pK_k - \lg \frac{C_{қышқыл}}{C_{тұз}}$$

Сілтілік буферлер үшін (аммиак буфері):

$$C_{OH^-} = K_{негіз} \frac{C_{негіз}}{C_{тұз}} \text{ және } pOH = pK_{негіз} - \lg \frac{C_{негіз}}{C_{тұз}}$$

$$pH = 14 - pK_{негіз0} + \lg \frac{C_{негіз}}{C_{тұз}} \qquad (5.4.16.)$$

Қажетті белгілі pH**-ты буферлі ерітінді дайындау үшін,** сәйкес диссоциациялану константасы бар қышқыл немесе негізді қолдану керек, сонымен бірге компоненттердің анықталған қатынасын алу қажет.

Компоненттердің бірдей қатынасында pH мәні әртүрлі, ол қышқылдың (негіздің) $K_Д$ шамасына байланысты. Компоненттердің бірдей қатынасында

(мысалы, 9:1) ацетаты, фосфаты және аммиакты буферлі жүйелерінде мына мәндерге сәйкес келеді: 3,72; 5,91; 10,28.

Буферлі ерітінділердің pH-ы қышқыл (негіз) және тұз көлемінің қатынасына байланысты, ал компоненттердің концентарциясына тәуелді емес.

$$C_{H^+} = K_k \frac{0,1}{0,1} = K \frac{0,01}{0,01} = K \frac{0,001}{0,001}$$

Қорыта айтқанда, буферлі ерітінділердің pH-ы концентрациясының қатынасына байланысты емес, тек қана буферлі ерітіндінің компоненттерінің концентрациясының қатынасына байланысты және қышқыл немесе негіздің ($K_Д$) күшінің көрсеткішіне байланысты. Сондықтан, алдын ала берілген $K_Д$ буферлі ерітінді дайындау үшін, компоненттердің қатынасын өзгерту қажет.

5.4.1. Сурет. Биологиялық сұйықтықтардың pH-ы

Биосұйықтық	pH нормада
Қан сарысу	7,4 ± 0,05
Сілекей	6,35 - 0,05
Таза асқазан сөлі	0,9 - 1,1
Несеп	4,8 - 7,5
Жұлын сұйығы	7,4 ± 0,05
Ұйқы безінің сөлі	7,5 - 8,0
Ащы ішегінің құрамы	7,0 - 8,0
Өт жолдары	7,4 - 8,5
Сүт	6,6 - 6,9
Көз жасы	7,4 ± 0,1
Тері (жасуша ішіндегі сұйықтық, әрқилы қабаттары	6,2 - 7,5

5.4.5. Буферлік сыйымдылық. Оларды анықтайтын факторлар.

Буферлік сыйымдылық (В) **– бұл есептелетін шама, 1 литр буферлі ерітіндінің pH-ын бір бірлікке өзгерту үшін қосылатын күшті қышқылдың** $nHCl$, $[1/2\ H_2SO_4]$ **немесе күшті негіздің** $nNaOH$ $n[1/2\ Ba(OH)_2]$ **эвиваленттi зат мөлшерін айтады.**

$$B = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_б(pH_O - pH_1)};\ \text{ммоль/л} \qquad (5.4.17.)$$

Мұндағы: C - қосылған қышқыл немесе сілтінің концентрациясы, ммоль/л; V – қосылған қышқыл немесе сілті көлемі, $V_б$- буфер көлемі,

pH_0 – қышқыл немесе негіз қоспай тұрғандағы буфер pH -ы,

pH_1 – қышқыл немесе негіз қосқаннан кейінгі буфер pH -ы,

Буферлік сыйымдылықтың шамасы неге байланысты?

1. Буфер қоспасының компоненттерінің концентрациясына, концентрацияны өсіргенде – буферлік сыйымдылық артады.

2. Компоненттердің концентрациясының қатынасына тәуелді

Ең үлкен буферлік сыйымдылық мына жағдайда, егер:

$$C_{қышқыл} = C_{туз} \quad \text{немесе} \quad \frac{C_{қышқыл}}{C_{туз}} = 1$$

сонда: $$pH = pK$$

5.4.6. Буферлік ерітінділердің медицинадағы және фармациядағы маңызы

Физиологиялық ерітінділер және қан алмастырғыштардың осмостық қысымы, иондық күші, pH -ы қан плазмасындай болуы керек. (pH =7,36).

Сутек иондарының концентрациясын белгілі бір деңгейде ұстап тұру қабілеті болу керек. Қандағы бұл тұрақтылық карбонаттық, фосфаттық және белоктық буферлі жүйелердің қатысуымен орнайды. Белокты жүйелер, өзінің табиғатынан амфолиттер болғандықтан, сутек және гидроксил иондарын тұрақты ұстап тұрады.

Қан сияқты қаналмастырғыштарға және физиологиялық ерітінділерге ортаның pH -ын реттейтін сәйкес реттегіштер қосылады, нәтижесінде олар изогидритті болады. Көзге тамызатын тамшыларда еріген дәрілік заттардың ерігіштігі тұрақты болуы керек.

Қанның қалыпты pH - нан (7, 36), өте аз ауытқуы жағымсыз зардапқа әкеледі (5.4.1. сурет). оңға не солға 0,3 бірлікке ауытқуы ауыр коматоз жағдайына әкеліп соғады, ал 0,4 бірлікке ауытқуы өлімге әкеледі. Кейбір жағдайларда адам ағзасы әлсіреу үшін pH - тың 0,1 ауытқуы жеткілікті.

Типтік есептердің шығарылуы.

1. Концентрациясы 0,1 моль/л фенобарбитал ерітіндісіндегі $C_{н+}$ және $C_{он-}$ есептеңіз ($K_{фен.}$ = 1 10^{-7} моль/л). Фенобарбитал әлсіз қышқыл болып табылады.

Шығарылуы: $C_{н^+} = C_{он^-} = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{1 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}1} = 1 * 10^{-4}$;

$$C_{он^-} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.0 \cdot 10^{-4}} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{моль/л}$$

2. а) 0,2 моль/л NaCl ; б) 0,1 моль/л фенобарбитал ерітінділерінің сутектік көрсеткіштерін табыңыз.

Шығарылуы: а) pH = -lg 5,0*10^{-14} = 13,3: б) pH = -lg 1,0*10^{-4} = 4,0

Өз беттерімен орындауға арналған тапсырмалар

1. Судың иондық көбейтіндісі. Сутектік және гидроксилдік көрсеткіш.

2. Тұздар гидролизі.

3. Ерітінділер. Күшті және әлсіз электролиттер.

4. Буферлік жүйелер. Қышқылдық және негіздік буферлерге мысалдар. Әсер ету механизмі. Молекулалық және иондық теңдеулер.

5. Гендерсон - Гассельбах теңдеуі.

6. pH және pOH буферлік ерітінділерді анықтайтын факторлар.

7. Буферлік сыйымдылық және әсер ететін факторлар.

8. Медицинадағы, фармациядағы маңызы.

IV тарау. ЕКІ КОМПОНЕНТТІ ЖҮЙЕЛЕР. ӨЗАРА ШЕКСІЗ ЕРИТІН ҰШҚЫШ СҰЙЫҚТЫҚТАР ЖҮЙЕСІ.

Сұйықтық ↔ бу тепе - теңдігі. М.И. Коновалов заңдары.

6.1. Ерітінділердің жалпы сипаттамасы.

Ерітінді деп ерігіштік шегінде құрамы өзгеретін екі немесе одан да көп құрамдас бөліктерден тұратын гомогенді термодинамикалық тұрақты жүйені айтады. Фармацияда көбінесе сұйық ерітінділер кездеседі. Термодинамикалық көзқарас бойынша ерітіндінің барлық компоненттері бірдей бағалы болғанымен, ерітінділердің газ, сұйық және қатты түрлерін ажыратады. Сұйық ерітінділерде еріген зат және еріткішті ажыратады. Ерітіндіде аз мөлшерде еріген заттар, ал көп мөлшерде еріткіш болады.

Сұйық ерітінді алу үшін еріткіш ретінде су, кейде түрлі органикалық заттар (эфир, кетон, спирт т.б.) алынады. Ерітіндінің құрамы және компонент концентрациясы негізгі сипаттамасы болып табылады.

Егер еріген заттың мольдік үлесін x_1 деп белгілесек,онда:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + ... + n_i}$$

жалпы теңдеу:

$$x_i = \frac{n_1}{\sum n_1},$$

мұндағы n_1, n_2, n_3, ..., n_i - зат мөлшері.

6.2.1. Рауль заңына бағынатын өзара шексіз еритін сұйықтықтар. "Қысым-құрам" және "температура-құрам" күй диаграммалары. Коноваловтың бірінші заңы.

Өзара шексіз еритін сұйықтықтар деп бір-бірінде кез келген қатынаста шексіз еріп, сұйық фаза түзетін сұйықтарды атайды.

Тұрақты температурада ерітіндінің қаныққан бу қысымының құрамға тәуелділік сипаттамасына орай шексіз еритін сұйықтар үш топқа бөлінеді:

1. Идеалды, Рауль заңына бағынатын ерітінділер;

2. "Қаныққан бу қысымы мен құрам" тәуелділік қисығында Рауль заңынан оң және теріс ауытқитын максимум немесе минимумдары жоқ ерітінділер;

3. Қаныққан бу қысымы мен құрам тәуелділік қисығында максимум және минимумдары бар ерітінділер.

6.2.2. Идеалды, Рауль заңына бағынатын ерітінділер.

Ұшқыш емес және нашар ұшқыш заттардың ерітінділерінің қаныққан бу қысымын өлшеу нәтижелерін анализдегенде, **Рауль келесі заңдылықты байқады: тұрақты температурада газ фазасында еріткіштің парциалды қысымы оның ерітіндідегі концентрациясына пропорционал:**

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 \quad (1)$$

мұндағы: p_1^0 - таза еріткіш бетіндегі қаныққан бу қысымы; p_1 - ұшқыш емес зат ерітіндісінің бетіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымы; x_1 - еріткіштің мольдік үлесі (6.2-сурет).

Рауль заңы: Берілген компонеттің ерітінді бетіндегі қаныққан бу қысымы (p_1) осы компоненттің таза күйіндегі қаныққан бу қысымының (p_1^0) ерітіндідегі мольдік үлесінің (x_2) көбейтіндісіне тең.

6.2.3. Теориялық дәлелденуі

Кез келген концентрация мен температурада Рауль заңына бағынатын ерітінділер идеал ерітінділер деп аталады.

Егер мәліметті температурада А заты сұйықтығының қаныққан бу қысымы p^0 болса, онда ұшқыш емес В затының белгілі мөлшерін А сұйықтығында ерітеміз.

Бұл жағдайда А затының мольдік үлесі 1-ден х шамасына дейін азаяды. Ерітінді бетіндегі қаныққан бу қысымы еріткішпен салыстырғанда төмендеп р-ға тең болады, өйткені буланған А молекулалар саны аз болады. А және В молекулаларының күш өрістері бірдей болса, А-А; В-В; А-В молекулааралық күштері де бірдей және буланған А молекулалар саны ерітіндідегі А затының мольдік үлесінің төмендеуіне тура пропорционал болады.

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0} = x_2 \quad (2)$$

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 \quad (3)$$

Мысалы, бензол мен толуол, дибромэтилен-дибромпропилен және т.б. қоспалары идеал ерітінділерге жатады.

Ерітінді бетіндегі еріткіштің қанықкан бу қысымының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне тең: $x_1 = 1 - x_2$ болса

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2 \qquad (4)$$

Ерітінді бетіндегі бастапқы жалпы қысым құрамдас бөліктердің үлестік қысымдарының қосындысына тең, яғни аддитивтік шама:

$$p_1^0 x_2 = p_1^0 - p_1 \qquad (5)$$

онда:

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \qquad (6)$$

Егер идеалды ерітінді екі ұшқыш компоненттен тұрса және бу идеалды газ қасиеттеріне ие болса, онда еріткіш те, еріген зат та Рауль заңына бағынады.

$$p_1 = p_1^0 x_1 \qquad (7)$$

$$p_2 = p_2^0 x_2 \qquad (8)$$

Бұл теңдеулерден идеалды ерітінді бетіндегі әр компоненттің парциалды қысымы ерітіндідегі мольдік үлесінің сызықты функциясы болып табылады.

Дальтон заңы бойынша идеалды ерітінді бетіндегі жалпы бу қысымы ерітінді компоненттерінің парциалды қысымдарының қосындысына тең:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n$$

Бинарлы жүйе үшін:

$$p = p_1 + p_2 \qquad (9)$$

(7) және (8) теңдеуді (9) теңдеуге қойсақ:

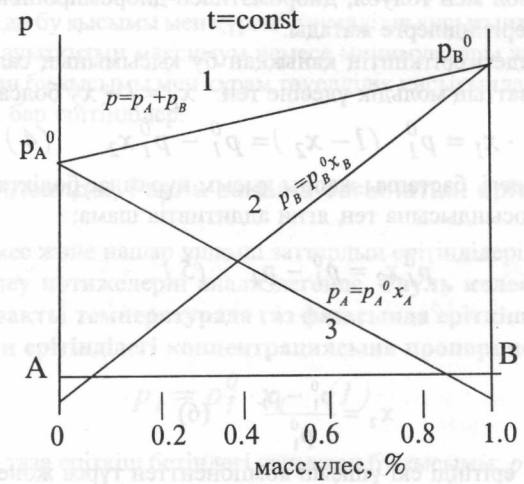
$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 \qquad (10)$$

Бинарлық жүйелерде $x_1 + x_2 = 1$ (11) болғандықтан $x_1 = 1 - x_2$, (10) теңдеуге қойсақ:

$$p = p_1^0 (1 - x_2) + p_2^0 x_2 = p_1^0 - p_1^0 x_2 + p_2^0 x_2 = p_1^0 + x_2 (p_2^0 - p_1);$$

$$p = p_1^0 + x_2 (p_2^0 - p_1^0) \qquad (12)$$

(12) теңдеу тұрақты температурада идеалды ерітінді бетіндегі жалпы бу қысымы ерітінді құрамының сызықты функциясы болып табылатынын көрсетеді.



6.2. сурет.

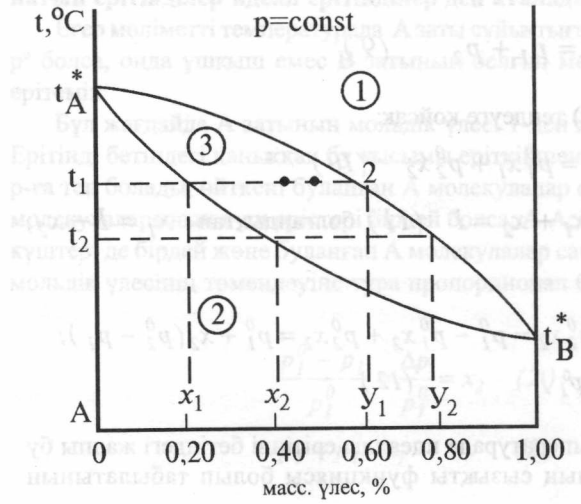
Идеалды ерітіндінің жалпы бу қысымы мен әр компоненттің парциалды қысымының ерітінді құрамына тәуелділік графигін қарастырайық.

1 сызық $p=p_A+p_B$; 2 сызық $p_B=p_B^0x_B$; 3 сызық $p_A=p_A^0x_A$

"Бу-сұйық ерітінді" тепе-теңдігін зерттеу үшін екі типтегі күй диаграммалары қолданылады:

1. Тұрақты температурада "Бу қысымы-құрам" диаграммасы;
2. Тұрақты қысымда" қайнау температурасы-құрам" диаграммасы.

Тәжірибеде қайнау диаграммалары жиірек қолданылады



6.2.2. сурет
Идеалды бикомпонентті жүйенің қайнау диаграммасы

Келтірілген диаграммада t_A және t_B нүктелері мәліметті сыртқы қысымдағы таза А және В компоненттерінің қайнау температураларын көрсетеді.

6.2.2. суретіндегі екі қисық диаграмманы үш салаға бөледі:

1. жоғарғы - бу саласы, С=К-Ф+1=2;
2. төменгі - сұйықтық саласы, С=2-1+1=2;
3. сұйық-бу тепе-теңдік саласы, С=2-2+1=1.

Төменгі қисықтағы фигуративті нүктелер берілген құрамдағы және қысымдағы сұйықтардың бастапқы қайнау температураларын және қайнаған сұйықтардың құрамын сипаттайды.

Жоғарғы қисықтағы фигуративті нүктелер бастапқы қоспалар қайнағанда соңғы тамшыларының жойылатын температураларын және қанықкан бу қысымының құрамын сипаттайды.

Сұйық пен будың тепе-теңдік құрам қатынастарын зерттей келіп орыс ғалымы М.И. Коновалов (1881) екі заң ұсынған.

М.И. Коноваловтың бірінші заңы:

1. Сұйық пен теңдікте тұрған бу, сұйықпен салыстырғанда, қосқанда жалпы қысымды арттыратын компонентке бай болады. Бу әрқашан ұшқыш компонентке бай.

2. Қайнау температурасының максимум және минимум нүктелерінде теңдіктегі жүйенің сұйық және бу фазаларының құрамдары бірдей болады. Буда ерітіндіге енгізгенде оның қайнау температурасын төмендететін немесе ерітінді бетіндегі жалпы қанықкан бу қысымын жоғарылататын компонент көбірек болады.

Коноваловтың бірінші заңы сұйық ерітінділерді бастапқы құрамдас бөліктерге фракциялық айдау арқылы анықтаудың теориялық негізі болып табылады.

Күйінте ережесі. Бинарлық жүйенің қайнау диаграммасын (6.2.3. сурет)қарастырсақ. Күй диаграммасында жүйенің барлық құрамы және фазалардың тепе-теңдік құрамы А және В заттарының құрам сызығында нүктелермен белгіленген.

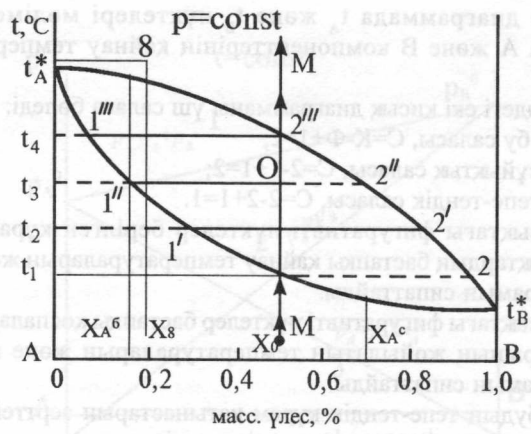
Гетерогенді жүйеде *О* фигуративті нүктесінің t_1 температурасындағы құрамы x_0. Гомогенді жүйедегі 8 құрамы x_8 - *В* затының , ендеше Ax_B сызығы *А* затының массалық үлесін анықтайды.

Тепе-теңдіктегі сұйық және бу фазаларының құрамы осы фигуративтік К нүктесі арқылы жүргізілген изобара түзуімен сұйық және бу қисықтарының қиылысу нүктелерімен анықталады. $1''$-$2''$ – түзу сызығы нода деп аталады. Тепе-теңдіктен фазалар құрамын анықтау үшін нодадағы нүктелерден перпендикуляр түсіру керек. Мысалы:

$x_A^б$ - қанықкан будың құрамы;

x_A^c - ерітіндінің құрамы.

Екі фаза аралық сандық қатынасты анықтау үшін **күйінте ережесі** қолданылады.



6.2.3. сурет. Идеалды екі компонентті жүйенің қайнау диаграммасының анализі (температура-құрам).

Күйінте ережесі бойынша тепе-теңдіктегі фазалардың массаларының қатынасы жүйенің фигуративтік нүктелері бөлетін нода кесінділердің қатынасына кері пропорционал. Реал ерітінділер Рауль заңына бағынбайды.

Ерітінді буының жалпы және оның құрамдас бөліктерінің үлестік қысымдары идеал ерітіндінің жалпы және үлестік қысымдарынан көп немесе аз болады (6.3.1. сурет).

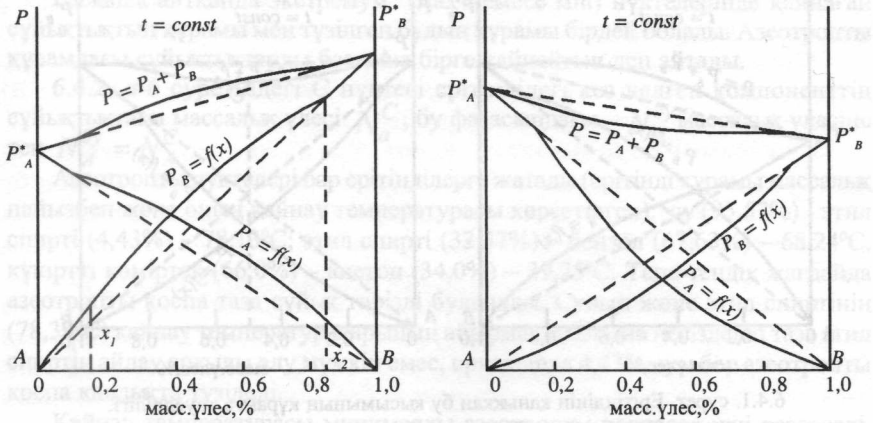
$$\frac{m^c}{m_б} = \frac{02''}{1''0}$$

6.3. Рауль заңына бағынбайтын "теріс" және "оң" ауытқитын, бірақ "қанықкан бу қысымы - ерітінді құрамы" тәуелділік қисығында максимум және минимумдары жоқ өзара шексіз еритін сұйықтар.

Идеалдымен салыстырғанда ерітінді бетінде бу қысымы көп болса – Рауль заңынан оң, ал аз болса – теріс ауытқу байқалады.

Біртекті молекулаларға қарағанда әртекті молекулалардың ерітіндідегі өзара тартылуы әлсіздеу келеді. Ендеше молекулалардың сұйық буға айналуы оңайырақ болғандықтан, Рауль заңынан оң ауытқуды байқауға болады (*6.3.1.а сурет*).

Әртүрлі молекулалардың өзара әрекеттесуі күштірек болса (химиялық қосылыс, сутектік байланыстар түзілу, сольватация), онда молекулалардың газ фазасында ауысуы қиындау болғандықтан, Рауль заңынан теріс ауытқуларды байқаймыз (*6.3.1. б сурет*).



6.3.1.сурет. Қаныққан бу қысымның жүйе құрамына тәуелділігінің Рауль заңынан ауытқуы; *а*-оң, *б*-теріс.

Мысалы, ацетон-күкіртті көміртек, ацетон-этанол, су-метанол және т.б. оң ауытқу болса, су-азот қышқылы, су-хлорлы сутек, хлороформ-ацетон т.б. ерітінділерінен теріс ауытқуларды байқауға болады.

Молекулалардың сұйықтан буға ауысуының жылулық эффектісі болады. Әртүрлі молекулалардың буға айналуы – оң, ал бірдей молекулалардың әрекеттесу кезінде теріс жылулық эффектілері байқалады.

Кейбір ерітінділерде жылулық эффектілері мен ауытқулар таңбасы сәйкес келмеуі де мүмкін.

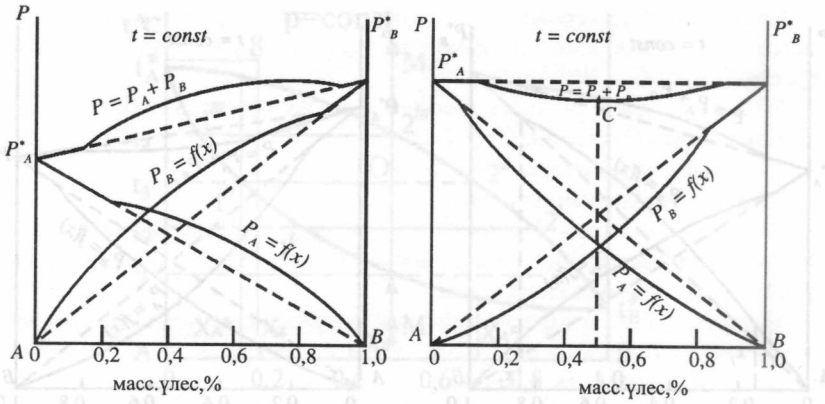
6.3.1. суретте қысым-құрам және температура-құрам координаталарындағы диаграммалар келтірілген.

Пунктир сызықтар Рауль заңына бағынатынын көрсетеді. Сала, сызық, нүктелердің физикалық мәні және диаграммалардың оқылуы алдыңғы қарастырған типтей болады. Мұндай диаграммалар тәжирибелік мағлұматтар бойынша тұрғызылады.

6.4. Рауль заңына бағынбайтын "теріс" және "оң" ауытқуымен және "қаныққан бу қысымы – ерітінді құрамы" тәуелділік қисығында максимум және минимумдары бар өзара шексіз еритін сұйықтар. Коноваловтың екінші заңы.

Кей жүйелерде Рауль заңынан ауытқу өте үлкен болуы мүмкін, соның нәтижесінде жалпы қысымның жүйе құрамына тәуелділік қисығында бу қысымының таза ұшқыш компонент бу қысымынан үлкен (6.4.1 *а* суреттегі оң ауытқу) немесе нашар ұшқыш бу қысымынан аз (6.4.1. суреттегі теріс ауытқу) нүктелер пайда болады.

Соның нәтижесінде жалпы қысым қисықтарында максимум мен минимум



6.4.1. сурет. Ерітіндінің қаныққан бу қысымының құрамға тәуелділігі.
а – максимум қысымды жүйелерге; *б* – минимум қысымды жүйелерге

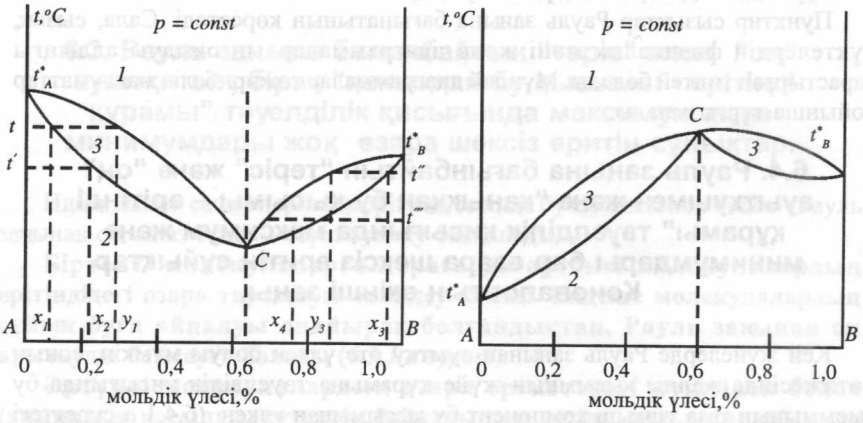
пайда болады. Диаграммадағы өрістер, сызықтар, нүктелердің мәні идеалдық жүйелер диаграммаларындағы мәндеріне сәйкес болады (6.4.2-сурет).

Осындай типтегі жүйелерде қайнау диаграммаларында азеотропты нүктелер (С нүктесі) болуына байланысты бір-бірінен ерекшеленеді.

Азеотропты қоспа деп қайнағанда түзілген буының құрамы бастапқы сұйық қоспасының құрамына сәйкес болатын ерітіндіні айтады.

Азеотропты нүктелері бар жүйелер үшін Коноваловтың екінші заңы қолданылады.

Жалпы қысым қисығындағы максимум қайнау температураның қисығындағы минимумге сәйкес және құрамдары бірдей ерітінділер және оның қаныққан бу фазаларының тепе-теңдігіне жауап береді.



6.4.2. сурет. Ерітінді қайнау температурасының құрамға тәуелділігі:
а – бу қысымының қисығында минимумы бар жүйелерге;
б – бу қысымының қисығында максимумы бар жүйелерге

Басқаша айтқанда экстремум (мах немесе min) нүктелерінде қайнаған сұйықтықтың құрамы мен түзілген будың құрамы бірдей болады. Азеотропты құрамдағы сұйықтықтарды басқаша бірге қайнайтын деп айтады.

6.4.2. *а-б* суретіндегі С нүктесі ерітіндідегі кез келген компоненттің сұйықтықтағы массалық үлесі N_a^C, бу фазасындағы - $N_A^{бу}$ массалық үлесіне тең $N_A^{бу} = N_A^C$.

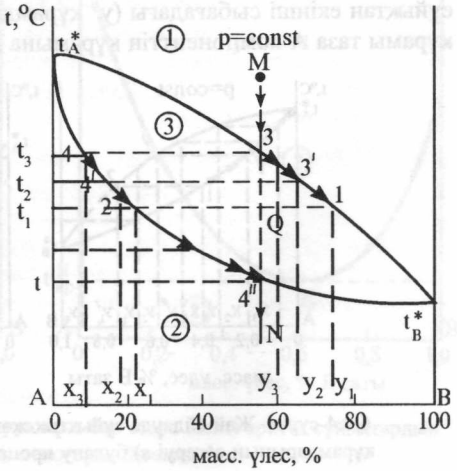
Азеотропты нүктелері бар ерітінділерге жатады (ерітінді құрамы массалық пайызбен және оның қайнау температурасы көрсетілген): су (95,57%) - этил спирті (4,43%) – 78,13^{0}С; этил спирті (32,37%) – бензол (67,63%) – 68,24^{0}С, күкіртті көміртек (66,0%) – ацетон (34,0%) – 39,25^{0}С. Тепе-теңдік жағдайда азеотропты қоспа таза сұйық тәрізді буланады. Судың және этил спиртінің (78,39^{0}С) қайнау температураларының айырмашылығына негізделіп таза этил спиртін айдау арқылы алу мүмкін емес, әрқашанда 4,43% суы бар азеотропты қоспа қалдықта түзіледі.

Қайнау температурасы минималды азеотропты қоспалар жиі кездеседі. Оларға су-этил спирті, метил спирті-ацетон және т.б. жатады. Қайнау температурасы максималды азеотроптар сирек кездеседі. Оларға қышқылдардың судағы ерітінділері (күкірт, тұз, құмырсқа) жатады.

6.5. Өзара шексіз еритін сұйықтықтарды жай айдау әдісімен бөлу. Фракциялық айдау. Ректификация.

Дистилляция үш тізбектес сатылардан тұрады: қыздыру, буландыру және конденсация. Барлық бұл сатыларды бір үздіксіз режимге біріктіруге болады.

Дистилляция дегеніміз сұйық құрамының одан түзілген бу құрамының сәйкес емес айырмашылығына негізделген сұйық қоспаны бөлу әдісі. Сұйық ерітінді құрамына кіретін ұшқышырақ компонентті буландырып, кейін буын конденсациялап, дистилляция жүзеге асырылады.



6.4.3. сурет. Бу және сұйық фазаларының құрам тепе-теңдігінің жай айдаудан кейін өзгеруі

Егер бастапқы ерітіндіден бір фракция бөлінсе **дистилляция жай** деп , ал бірнеше **фракция бөлінетін болса, фракциялық** деп аталады.

Айдау аппаратында сұйықпен тепе-теңдікте болған будың бәрі емес, бір ғана бөлшегі болады. Азеотропты қоспа түзбейтін екі сұйық (А және В) қоспасының жай айдауын қарастырсақ (6.4.3-сурет).

X_1 құрамындағы бастапқы қоспа T_1(1н) температураға дейін қыздырылады. Мұнда түзілетін будың құрамы y_1 ($1'$). Сұйыққа қарағанда бу құрамы жеңіл ұшқыш В компонентіне байырақ. X_2 құрамындағы қалған сұйық А компонентімен байытылған болғандықтан, қайнау температурасы жоғарырақ T_2 (2 нүкте). Бұл сұйықтан түзілген будың құрамы y_2 ($2'$ нүкте).

Бұл буды біріншімен бірге бір ыдысқа конденсациялайды. Үздіксіз қайнатып және конденсатты шеттете отырып тәжирибелік таза А затын алуға болады. Диаграммада бұл процесс 1 нүктеден T_A нүктесіне дейін тілмен көрсетілген. Конденсатта екі компонент те бар. Сонымен жай айдау арқылы таза В затын алу мүмкін емес.

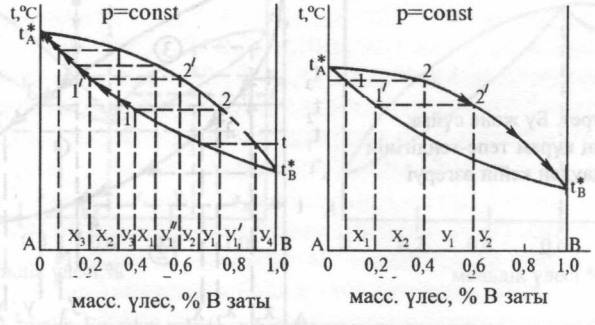
Қоспадағы компоненттердің қайнау температураларының айырмашылығы үлкен және қоспаны таза компоненттерге бөлу қажеті жоқ болғанда жай айдау әдісі қолданады.

Фракциялық айдау үш сатыдан тұрады:

1. бастапқы қоспаны қыздырып белгілі құрамдағы бірнеше бу мөлшерін алу;
2. алынған буды конденсациялау;
3. конденсатты буландырып, жеңіл ұшқыш компонентке байырақ құрамдағы буды алу.

X_1 құрамдағы сұйық y_1 құрамындағы В жеңіл ұшқыш компонентке байырақ бу береді. Сұйық x_2 құрамына тең болады да, y_2 бу береді. Алынған буды конденсациялайды.

$У_1$ конденсатының құрамы y_1 мен y_2 арасында. Кейін x_1-x_2 құрамдағы сұйықтан екінші сыбағадағы (у// құрамдағы) конденсат жинайды. Сұйықтың құрамы таза А компоненттің құрамына дейін өзгереді.



6.4.4-сурет. Жай айдауда сұйықтық және будың тепе-теңдік фазалардың құрамдарының өзгеруі а) булану процесінде; б) конденсация процесінде.

Конденсаттың әр фракциясын қайтадан айдайды да, жаңа В компонентімен бай фракциялар терімін жинайды. Құрамдары ұқсас фракцияларды біріктіріп, таза В компонентін алғанша фракциялайды.

Ректификация - үздіксіз фракциялық айдау арқылы қоспаны бөлу. Ол үздіксіз немесе периодтық арнайы ректификациялық бағаналарда жүзеге асырылады.

Өндіріс жағдайларында автоматтық режимде ерітіндідегі ұшқыш компоненттерді ректификация жолымен алады.

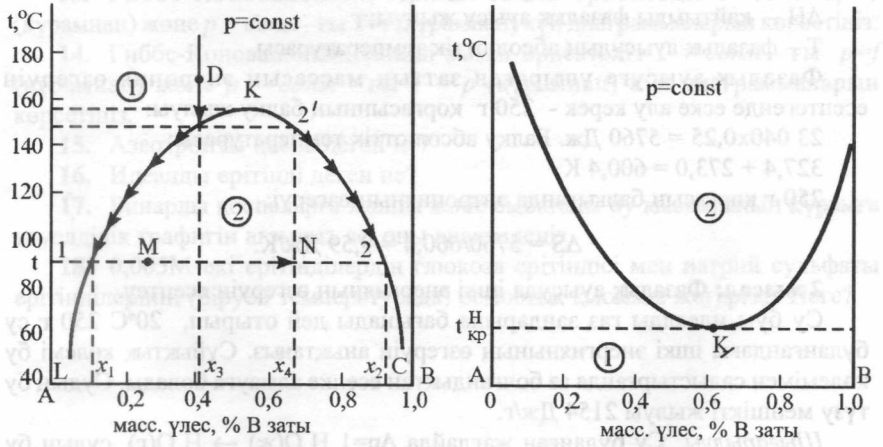
6.6. Өзара шекті еритін сұйықтықтар. Су буымен айдау.

Өзара шекті еритін сұйықтар деп концентрация мен температураның бір мағынасында-гетерогенді жүйе, ал концентрация мен температураның басқа мағыналарында – гетерогенді жүйе түзетін сұйықтарды атайды.

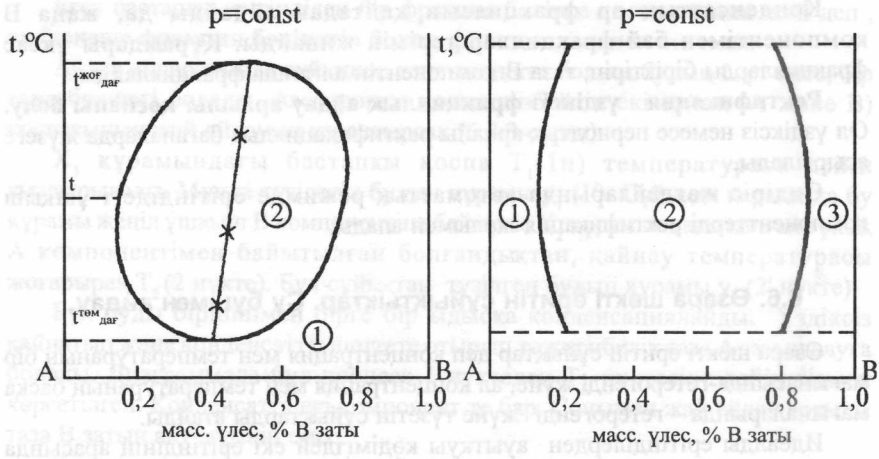
Идеалды ерітінділерден ауытқуы кәдімгідей екі ерітіндінің арасында шекті ерігіштік байқалады.

Температураға тәуелді өзара ерігіштігіне қарай сұйықтардың 4 түрі болады:

1. жоғарғы дағдарыстық еру температурасымен (6.5.сурет);
2. төменгі дағдарыстық еру температурасымен;
3. жоғарғы және төменгі дағдарыстық еру температураларымен (6.6.сурет);
4. дағдарыстық еру температураларысыз.



6.5. сурет. Ерудің дағдарыстық температуралары бар өзара шекті еритін сұйықтардың күй диаграммасы: *а*-жоғары; *б*-төменгі



6.6. сурет. Өзара шекті еритін сұйықтардың күй диаграммасы: *а*-жоғары және төменгі ерудің дағдарысты температураларымен; *б*-ерудің дағдарыстық температураларынсыз

6.7. Типтік есептердің шығарылуы.

1 мысал: Фазалық ауысуда энтропияның өзгеруін анықтаңыз.

Қорғасынның меншікті балқу жылуы 23 040 Дж/кг. Қорғасынның балқу температурасы 327,4° С. 250 г қорғасын балқындағы энтропияның өзгеруін есептеңіз.

Шығарылуы: Заттың бір агрегатты күйден екіншіге ауысқанда энтропияның өзгереді тең: $\Delta S=\Delta H/T$

ΔH – қайтымды фазалық ауысу жылуы;

Т – фазалық ауысудың абсолюттік температурасы.

Фазалық ауысуға ұшыраған заттың массасын энтропия өзгеруін есептегенде еске алу керек - 250 г қорғасынның балқу жылуы:

23 040х0,25 = 5760 Дж. Балқу абсолюттік температурасы:

327,4 + 273,0 = 600,4 К

250 г қорғасын балқығанда энтропияның өзгеруі:

$$\Delta S = 5760/600,4 = 9,59 \text{ Дж/К}.$$

2 мысал: Фазалық ауысуда ішкі энергияның өзгеруін есептеу.

Су буы идеалды газ заңдарына бағынады дей отырып, 20°С 250 г су буланғандағы ішкі энергиянының өзгеруін анықтаңыз. Сұйықтық көлемі бу көлемімен салыстырғанда аз болғандықтан есепке алмауға болады. Судың бу түзу меншікті жылуы 2154 Дж/г.

Шығарылуы: Су буланған жағдайда $\Delta n=1$ $H_2O(ж) \rightarrow H_2O(г)$. судың бу түзу жылуы ΔH тең:

2154 Дж/гх18 г/моль = 44118 Дж/моль = 44,12 кДж/моль.

Ішкі энергия өзгеруін есептегенде буланатын судың моль санын санайды (250/18=13,89):

$$\Delta U=(44,12-1x8,3144x293x10^{-3})13,89 = 579,0 \text{ кДж}$$

Жүйенің ішкі энергиясы 579,0 кДж артады.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Компоненттері катты ерітінді түзетін жүйе диаграммасын келтіріңіз.

2. Термиялық анализ деген не?

3. Жай эвтектикалы күй диаграммасын сызыңыз да, оны түсіндіріңіз.

4. Судың фазалық диаграммасында үштік нүктесінен қоныққан бу қысымының қисығымен сол жаққа қисайған қисық не?

5. Гиббс фазалар ережесін өрнектеңіз.

6. Рауль заңын өрнектелуін және математикалық көрінісін жазыңыз.

7. Таза еріткешпен салыстырғанда ерітінді бетінде еріткіштің қаныққан бу қысымы төмен?

8. Рауль заңынан оң және теріс ауытқу себептерін түсіндіріңіз.

9. Не үшін Рауль заңына электролит ерітінділері бағынбайды?

10. Неге Вант-Гофф рсмостық қысымы заңына электролит ерітінділері бағынбайды?

11. Таза еріткішпен салыстырғанда ерітінді қату температцрасының төмендеуінің ΔT қату, және қайнау температурасының ΔT қайнау жоғарлауының концентрацияға графикалық тәуелділігін көрсетіңіз.

12. Криоскопия пен эбулиоскопиялық константалары қай компоненттің (еріткіш немесе еріген зат) қандай қасиеттерімен анықталады.

13. Гиббс-Коноваловтың бірінші заңын өрнектеңіз $T=const$ $p=f$ (құрамнан) және $p = const$ - ғы T=f (құрамнан) күй диаграммаларын көрсетіңіз.

14. Гиббс-Коноваловтың екінші заңын өрнектеңіз $T = const$ - ғы $p=f$ (құрамнан) және $p = const$ - ғы $T = p$ (құрамнан) күй диаграммаларын көрсетіңіз.

15. Азеотропты қоспа деген не?

16. Идеалды ерітінді деген не?

17. Бинарлы қоспаларға жалпы және сыбағалы бу қысымының құрамға тәуелділік графигін агзыңыз де, оны анализдеңіз.

18. 0,005М екі ерітінділердің глюкоза ерітіндісі мен натрий сульфаты ерітінділерінің (біруей температурада) осмостық қысымы жоғарғы? Неге?

3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

VII. тарау. Ерітінділерінің электрөткізгіштігі. Кондуктометрия. Фармацевтикалық анализде қолданылуы.

7.1. Меншікті электрөткізгіштік және оның әртүрлі факторларға тәуелділігі. Иондардың абсолюттік жылдамдығы және қозғалғыштығы.

Электр тогының өткізгіштері екі түрлі болады:

1) Бірінші текті өткізгіштер (металлдар) – токты электрондардың қозғалуы нәтижесінде өткізеді.

2) Екінші текті өткізгіштер (электролиттер) – токты иондардардың қозғалуы нәтижесінде өткізеді.

Электрөткізгіштік – заттың электр тогын өткізу қабілеті. Кедергінің кері шамасы:

$$L = \frac{1}{R}\{Ом^{-1}, См\} \qquad (7.1.1.)$$

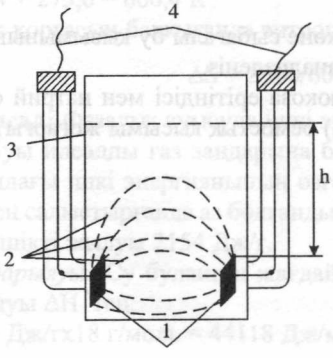
L-жалпы электрөткізгіштік, стандартты емес шама болып табылады. Сол себепті басқа да шамаларды қолданады. Кедергі шамасы анықталады:

$$R = \rho \frac{l}{S}\{Ом\}$$

Мұндағы: R- кедергі, Ом; l - өткізгіштіктің ұзындығы немесе электродтар ара-қашықтығы, м; S -өткізгіштіктің көлденең қимасы немесе электродтың ауданы, м^2; ρ - өткізгіштіктің меншікті кедергісі. Осыдан:

$$\rho = \frac{Ом \cdot м^2}{м} = \{Ом \cdot м\} \qquad (7.1.2.)$$

меншікті кедергі (ρ) — ұзындығы 1 м және ауданы 1м^2 өткізгіштің кедергісі.



7.1. сурет.
Кондуктометриялық ұяшық. 1- платина электродтары; 2 - электродаралық кеңістіктегі күштік сызықтар; h - ерітінді биіктігі; 3 - ұяшықтың корпусы; 4 - контуктометрге қосылатын сым.

Меншікті кедергіге кері шама **меншікті электрөткізгіштік** деп аталады, χ **(каппа)** деп белгіленеді:

$$\chi = \frac{1}{\rho}\left\{Ом^{-1}м^{-1}\right\} \qquad (7.1.3.)$$

Меншікті электрөткізгіштік (χ) – электрод көлденең қимасының ауданы 1 м², ара қашықтығы 1 м екі электрод арасындағы ерітінді бағанасының электрөткізгіштігі, немесе көлемі 1 м³ ерітіндінің электрөткізгіштігі.

Ом заңына сәйкес:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U \cdot S}{\rho \cdot l} \qquad (7.1.4.)$$

Егер электрод ауданы S = 1 м², электродтар арақашықтығы l = 1 м, U (кернеу) = 1 В\ м болса, онда:

$$I = \frac{1}{\rho} = \chi \qquad (7.1.5.)$$

меншікті электрөткізгіштіктің физикалық мәні.

Меншікті электрөткізгіштіктің (χ) сандық мөлшері – ерітінді көлемі 1м³ электрод ауданы – 1 м², кернеуі 1 в болғандағы иондар тудыратын ток күшіне тең. Келесі белгілер еңгізсек:

U_a, U_k - анион және катиондардың қозғалу жылдамдығы (потенциал градиенті 1 в/м болғандағы ионның қозғалу жылдамдығын сипаттайды).

i_a, i_k - анион және катиондармен тудырылатын ток күші.

$$i_a = C \cdot \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot U_a \cdot 10^3$$
$$i_k = C \cdot \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot U_k \cdot 10^3 \qquad (7.1.6.)$$

мұндағы: C – еріген заттың эквиваленттік молярлық концентрациясы; $б$ – заттың диссоциациялану дәрежесі; $N_A \cdot e$ - кез келген электролит ертіндісінің иондарының қосынды заряды. $C \cdot \alpha \cdot N_A \cdot 10^3$ - көлемі 1 м³ ерітіндідегі иондарының қосынды заряды.

Қосынды ток күші (I) - катиондар мен аниондардың тудыратын ток күшінің қосындысы:

$$I = C \cdot \alpha \cdot N_A \cdot e \cdot (U_a + U_k) \cdot 10^3$$

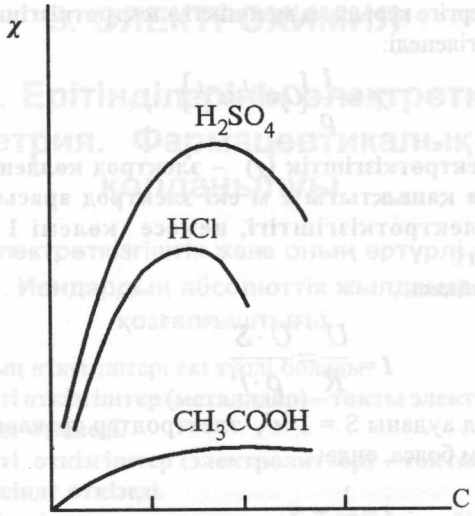
$N_A \cdot e = F$ болғандықтан

$$I = C \cdot \alpha \cdot F \cdot (U_a + U_k) \cdot 10^3$$

мұнда:

$$\lambda_a = F \cdot U_a,\ \lambda_k = F \cdot U_k \qquad (7.1.7.)$$

ендеше $\chi = C \cdot \alpha \cdot (\lambda_k + \lambda_a) \cdot 10^3$.



7.2. Сурет. Кейбір электролит ерітінділерінің электр өткізгіштіктерінің концентрацияға тәуелділігі

Фарадей саны (F) = 96500 кулон; λ_a, $\lambda_к$ - аниондар мен катиондардың эквиваленттік электрөткізгіштігі.

Меншікті электрөткізгіштікке әсер ететін факторлар: 1) Электролит ерітіндісінің концентрациясы.

Концентрация артқан сайын меншікті электрөткізгіштік (χ) белгілі шамаға дейін артады да, кейін төмендейді. Қою ерітінділерде иондар концентрациясы артқан сайын, олардың арасындағы электростатикалық тартылуы да артады, сондықтан иондардың қозғалу жылдамдығы кемиді. Белгілі бір концентрацияда иондардың қозғалу жылдамдығының кемуі концентрация артуының әсерінен басымды болады. Әлсіз электролиттерде иондардың концентрациясы аз болғандықтан электростатикалық әрекеттесу дәрежесі де аз. Сол себепті иондардың қозғалу жылдамдығы және меншікті кедергі концентрацияға тәуелді емес.

2) Иондардың қозғалу жылдамдығы. Әртүрлі электролиттердің иондары электр алаңында әртүрлі жылдамдықпен қозғалады. Иондардың қозғалу жылдамдығы аз, сондықтан көбінесе қозғалғыштықты пайдаланады. Ол мынаған тең:

$$\lambda_a = U_a \cdot F; \qquad \lambda_к = U_к \cdot F$$

Берілген ион үшін қозғалғыштық шамасы тұрақты. Ол ионның табиғатына тәуелді (зарядына және радиусына). Неғұрлым заряды жоғары немесе радиусы аз болған сайын, соғұрлым қозғалғыштық та аз:

$$\lambda_K > \lambda_{Mg^{2+}} > \lambda_{Fe^{3+}}$$

Өйткені неғұрлым радиусы артқан сайын, соғұрлым гидратация төмендейді.

3) Температура. Температура артқан сайын иондардың жылдамдығы артады, өйткені тұтқырлығы кемиді.

$$\chi_2 = \chi_1[1 + a(T_2 - T_1)] \quad T_2 > T_1 \qquad (7.1.8.)$$

a- электр қозғалғыштықтың температуралық коэффициенті.

Күшті қышқылдар үшін $a = 0{,}016$ Күшті негіздер үшін $a = 0{,}019$

Тұздар үшін $a = 0{,}022$.

Температура 1^0C - ға артқан сайын χ – меншікті электрөткізгіштік 2-2,5%-ға артады.

4) Еріткіш табиғаты. Еріткіштің диссоциациялану дәрежесі жоғары болған сайын меншікті электрөткізгіштік (χ) да артады. Әрбір ион айналасында гидраттық қабықшасы түзілуіне байланысты судың молекулалары полярлы және диссоциацияға әсер етеді:диссоциялану дәрежесі жоғары болған сайын (α) меншікті электрөткізгіштік (χ) жоғары шамада болады. Еріткіш су емес орталарда диссоциялану дәрежесі (α) аз болған сайын, меншікті электрөткізгіштік (χ) де аз.

7.2. Эквиваленттік (молярлық) электрөткізгіштік. Кольрауш заңы.

Молярлы (эквиваленттік) электрөткізгіштік (λ) - электродтар арақашықтығы 1 м, 1 моль (моль-эквивалент) электролиті бар ерітіндінің электрөткізгіштігі:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V \qquad (7.1.9.)$$

C – эквивалентінің молярлық концентрация, (моль| л);

V – сұйылту, немесе $V = \frac{10^{-3}}{C}\left(\frac{м^3}{моль}\right)$

V- заттың 1 моль эквивалентті бар ерітіндінің көлемі.

$$\lambda = \chi \cdot \frac{1}{C} = \frac{Ом^{-1} \cdot м^{-1}}{моль \;/\; м^3} = \frac{Ом^{-1} \cdot м^2}{моль} = Ом^{-1} \cdot м^2 \cdot моль^{-1}$$

$$\chi = C \cdot \alpha \cdot F(U_a + U_k) \cdot 1000 \Rightarrow \text{, бұдан}$$

$$\lambda = \frac{C \cdot \alpha \cdot F(U_a + U_k) \cdot 1000 \cdot 10^{-3}}{C} = \alpha \cdot F(U_a + U_k)$$

$$F \cdot U_k = \lambda_k \;;\; F \cdot U_a = \lambda_a \text{, бұдан } \lambda = \alpha(\lambda_k + \lambda_a)$$

Егер $\alpha = 1$ болса , онда

$$\lambda^{\infty} = (\lambda_k + \lambda_a) \qquad (7.1.10.)$$

λ^{∞}- шексіз сұйытылған ерітіндінің молярлы электр өткізгіштігі. Бұл кезде әрбір ион басқа иондарға тәуелсіз қозғалады да, өзінің электрөткізгіштігі болады.

Кольрауштың иондардың тәуелсіз қозғалу заңы: ерітінді шексіз сұйытылғанда эквиваленттік электрөткізгіштік (λ^{∞}) катиондар мен аниондардың қозғалуынан туатын иондық электр өткізгіштерінің қосындысынан тұрады:

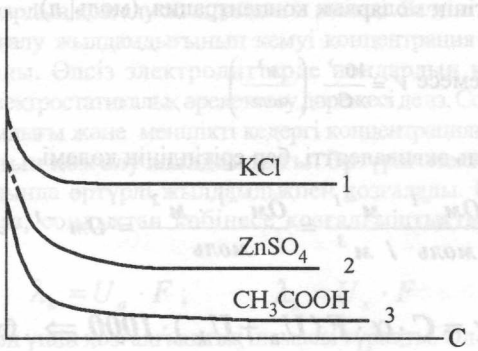
$$\lambda^{\infty} = \lambda_k^{\infty} + \lambda_a^{\infty}$$

$\lambda_к, \chi$ — электролит пен еріткіштің табиғатына, температураға, концентрацияға, диссоциациялану дәрежесіне тәуелді. Осы аталған факторлардың әсері $\lambda_к, \chi$ -ға да бірдей.

Сұйылту артқан сайын молярлы электрөткізгіштік те артады және өте көп сұйылту аймағында шекті бір мағынаға ұмтылады.

1) $\alpha = 1$

2) Иондар арасындағы электростатикалық әрекеттесу күші жоқ болғанда λ^{∞} шамасы шексіз сұйытылған ерітіндінің гипотетикалық электрөткізгіштігіне жауап береді.



7.3. Сурет. Кейбір электролит ерітінділерінің электр өткізгіштіктерінің концентрацияға тәуелділігі

1 - күшті электролиттер; 2- орташа электролиттер; 3 - әлсіз электролиттер.

7. 3. Еріткіші су емес ерітінділердің электрөткізгіштігі

Егер суда толық диссоциацияланатын электролиттерді диэлектрлік өтімділігі (ε) төмен ерітіндіге салсақ, онда иондардың электростатикалық әрекеттесуінің аз болғандығынан олардың ассоциациясын туғызады.

Иондардар арасындағы әрекеттесу күші диэлектрлік өтімділігі (ε)-ге кері пропорционал. Сондықтан диэлектрлік өтімділігі (ε) төмен еріткіштердегі барлық электролиттер әлсіз, олардың диссоциациялану дәрежесі аз, ал сулы емес ерітінділердің электроөткізгішті сулы ерітінділерге қарағанда әлдеқайда төмен.

$$\varepsilon_{су}=73{,}8;\quad \varepsilon_{NH_4OH}=22;\quad \varepsilon_{пиридин}=12{,}3.$$

$$\xrightarrow{\qquad\qquad}$$

$$\chi\uparrow$$

Электрөткізгіштік шамасына еріткіштің тұтқырлығы (η-эта) әсер етеді. Тұтқырлық жоғары болған сайын, иондардың қозғалу жылдамдығы төмендейді. Еріткіштің тұтқырлығы және электролиттің иондану дәрежесі бір-бірімен сандық байланысын өрнектейтін теңдеу:

$$\lambda^{\infty}\cdot\eta = const\,;\; U^{\infty}\cdot\eta^{\infty} = const \qquad (7.1.11.)$$

тұтқырлық η көп болған сайын, λ және U төмендейді.

7. 4. Кондуктометрия

Кондуктометрия – ерітінді электрөткізгіштігіне негізделе отырып әртүрлі физика-химиялық шамаларды анықтау әдіс.

Тура кондуктометрияда физика-химиялық шаманы белгілі бір температурада өлшенген меншікті электрөткізгіштік шамасы бойынша анықтайды. Тура кондуктометрия әдісімен еріген заттың концентрациясын, электролиттің диссоциациялану дәрежесін, нашар еритін қосылыстардың ерігіштігін және т.б. анықтауға болады.

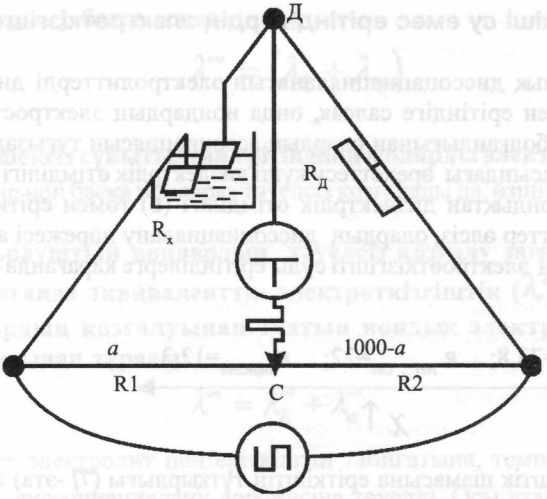
1. Әлсіз электролиттің иондану дәрежесі мен константасын кондуктометриялық әдісі арқылы анықтау. Эквивалентті электрөткізгіштік берілген еріткіштегі диссоциациялану дәрежесіне тура пропорционал:

$$\lambda_V = k\cdot\alpha \qquad (7.1.12.)$$

k-пропорционалдық коэффициент, электролит табиғатына тәуелді.

Электролит шексіз сұйытылғанда иондарға толық ыдырайды да

$$\alpha = 1 \Rightarrow \lambda^{\infty} = k \text{ онда } \lambda = \lambda^{\infty}\cdot\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda^{\infty}} \qquad (7.1.13.)$$



7.4. сурет. Кольрауш көпіршесінің схемасы. R_x – зерттелетін ерітіндінің кедергісі; $R_д$ – кедергілер дүкенінен алынатын кедергі; АВ- ұзындығы 1000 мм реохорды; R_1 - ұзындығы *а* мм реохорд иығының кедергісі; . R_2 - ұзындығы (1000 – а) мм реохорд иығының кедергісі; Т- телефон трубкасы; ~ - дауысты жиілігінің ауыспалы тоғының көзі. Өлшенетін кедергіні есептейтін формула: $R_x = R_д a/ (1000 - a)$

1) $C_{KCl} = 0.02 моль/л$ стандартты ерітіндінің кедергісін өлшейміз, Кольрауш көпіршесі арқылы (7.1. сурет).

$$К_ы = \chi_{KCl} \cdot R_{KCl} \qquad (7.1.14.)$$

Ыдыс тұрақтысы $К_ы$. Физикалық мәні:

$$\boldsymbol{К_ы = \frac{l}{s}(м^{-1})} \qquad (7.1.15.)$$

KCl ерітіндісінің меншікті электрөткізгіштігі оң шама.

2) Зерттелетін ерітіндінің кедергісін R_x өлшейміз және оның меншікті электрөткізгіштігін χ_X есептейміз:

$$\chi_X = \frac{K_ы}{R_X} \quad \left\{Ом^{-1} м^{-1}\right\} \qquad (7.1.16.)$$

3) Эквивалентті электрөткізгіштігін есептейміз:

$$\lambda_X = \frac{\chi_X \cdot 1000}{C_X}; \qquad (7.1.17.)$$

4) Кольрауш заңы бойынша шексіз сұйытылғандағы молярлы электрөткізгіштікті анықтаймыз:

$$\lambda_x^{\infty} = \lambda_к + \lambda_а;$$

5) Электролиттің диссоциациялану дәрежесін табамыз :

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda^{\infty}}$$

6) Әлсіз электролиттің диссоциациялану константасын табамыз:

$$К_д = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha}; \quad К_д = \frac{C \cdot \lambda^2}{(\lambda^{\infty})^2 \cdot \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}\right)} = \frac{C \cdot \lambda^2}{(\lambda^{\infty})^2 \cdot \left(\frac{\lambda^{\infty} - \lambda}{\lambda^{\infty}}\right)} = \frac{C \cdot \lambda^2}{\lambda^{\infty}(\lambda^{\infty} - \lambda)};$$

7) $C_{H^+} = C \cdot \alpha, pH = -lg C_{H^+}$

2. $К_w$ – судың иондық көбейтіндісін кондуктометриялық әдіс арқылы анықтау. H_2O - әлсіз электролит. $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ Диссоциациялану константасы тең:

$$K_Д = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}, \text{ бұдан}$$

$K_Д \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$ енді $[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55.5 моль/л$.

$$\alpha_{H_2O} << 1 \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = \alpha \cdot 55{,}5 \text{ бұдан } \alpha = \frac{\lambda_{H_2O}}{\lambda^{\infty}_{H_2O}}$$

$$\lambda^{\infty}_{H_2O} = \lambda^{\infty}_{H^+} + \lambda^{\infty}_{OH^-}$$

сонда

$$\lambda_{H_2O} = \frac{\chi \cdot 1000}{[H_2O]} = \frac{\chi_{H_2O} \cdot 1000}{55.5} \qquad (7.1.18.)$$

мұндағы: λ_{H_2O} -судың молярлы электроөткізгіштігі; $\lambda^{\infty}{}_{H_2O}$ -толық диссоциацияланғандағы H_2O судың электроөткізгіштігі;

χ_{H_2O} - эксперимент жүзінде анықталатын шама.

$$К_w = \alpha^2 \cdot (55{,}5)^2 = \frac{\chi^2_{H_2O} \cdot 10^6 \cdot 55{,}5^2}{55{,}5^2 \cdot (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})^2}$$

сонда

$$К_w = \frac{\chi^2_{H_2O} \cdot 10^6}{(\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})^2} \qquad (7.1.19.)$$

3. Нашар еритін тұздардың ерігіштігін ($S\{моль/л\}$) кондуктометриялық әдіспен есептеу. $AB \Leftrightarrow A^+ + B^-$ реакциясын алайық.

Нашар еритін тұздардың қаныққан ерітінділерінде катиондар мен аниондардың концентрациясы аз болғандықтан, осы сұйылтуда оның молярлы электрөткізгіштігі практика жүзінде шексіз электрөткізгіштігіне (λ^∞) тең, ал $\alpha = 1$.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

$$\lambda_V = \lambda^\infty буданC = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{\lambda^\infty} = S \text{ (моль|л)} \qquad (7.1.20.)$$

мұндағы λ^∞ - Кольрауш заңымен есептеледі (анықтамалық кестелерден алынады) . χ - тәжірибе түрінде анықталады.

Сұйытылған ерітінділердің электрөткізгіштігін судың электрөткізгіштігі бойынша есептеуге болады:

$$\chi = \chi_{ер} - \chi_{су}$$

ендеше $$\chi = \frac{K_ы}{R} - \chi_{H_2O}$$

$\chi_{ер}$ – қаныққан нашар еритін тұздардың электрөткізгіштігі. $\chi_{су} = 10^{-6}\{Ом^{-1}см^{-1}\}$ алу үшін бидистиллят қолданылады.

4. Күшті электролиттердің электрөткізгіштік коэффициентін кондуктометриялық анықтау.

Әлсіз электролиттерге:

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda^\infty}$$

ал күшті электролиттерге:

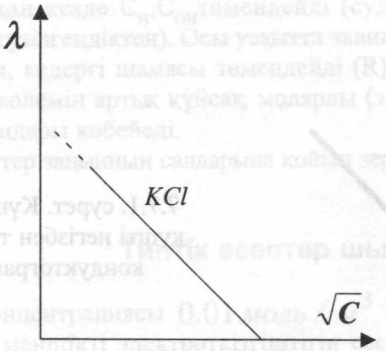
$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \qquad (7.1.21.)$$

ион арасындағы әрекеттесу күшін сипаттайтын электрөткізгіштік коэффициенті. Күшті электролиттердің молярлы электрөткізгіштіктерінің ерітінді концентрациясына байланысты өзгеруі тең:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{C} \qquad (7.1.22.)$$

А - еріткіш табиғатына және температураға тәуелді.

Бұл теңдеуге «$\lambda - \sqrt{C}$» координатталарында турғызылған графиктегі түзу сызыққа сәйкес келеді. λ шамасын әртүрлі концентрацияларда табады



7.5. сурет. Молярлы электроөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі ($\lambda - \sqrt{C}$)

және $\lambda = f\left(\sqrt{C}\right)$ графигін соғады. Күшті электролит түзу сызықты графикте ордината өсіне экстраполяция жасап, λ^{∞} мәнін табады.

7.5.1. Кондуктометрлік титрлеу және оны фармацевтикалық анализде қолдану.

Кондуктометрлік титрлеу тотығу-тотықсыздану, бейтараптану, тұнбаға түсу, комплекс түзу реакциясына негізделеді.

Жетістіктері:

1) Кондуктометрлік титрлеу электролиттердің боялған немесе лайланған ерітінділерін анализдеуге мүмкіндік береді.

2) Ерітіндіні артық титрлеумен байланысты қателер жіберілмейді. Себебі, сынаманы әдейі артық титрлейді, эквиваленттік нүктені дәл анықтау үшін. Төменгі суретте күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу графигінде (7.7.1. сурет) эквивалентті нүктені сызықтар қиылысынан абциссаға перпендикуляр түсіріп табады.

3) Бір титрлегенде екі не одан да көп заттардың концентрациясын анықтауға болады. (7.7.3.сурет)

4) Әлсіз қышқыл немесе негіздердің концентрациясын анықтауға болады. Бұл әдіс иондардың әр түрлі қозғалу жылдамдығына (электроөткізгіштігіне) негізделген. Мысалы №1: күшті қышқылды күшті негізбен титрлегенде.

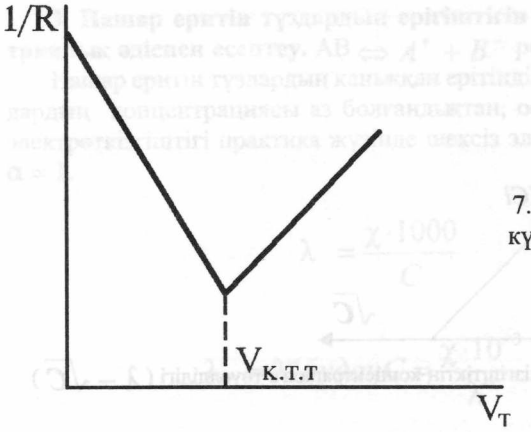
$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ иондық теңдеуі: $H^+ + OH^- = H_2O$

Күшті қышқыл концентрациясын анықтау керек болса.

$\lambda_{H^+} = 349{,}8 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}(25^0C)$ $\lambda_{Cl^-} = 76{,}3 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$

$\lambda_{Na^+} = 50{,}3 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$ $\lambda_{к^+} = 73{,}5 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$

$\lambda_{OH^-} = 199{,}2 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$



7.7.1. сурет. Күшті қылқылды күшті негізбен титрлеудің кондуктограммасы

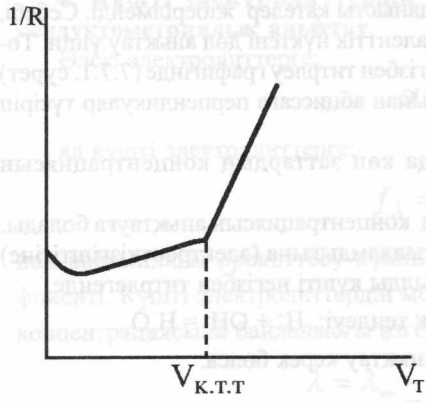
$\lambda_{H^+} = 349{,}8 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}(25^0C)$

$\lambda_{Na^+} = 50{,}3 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$

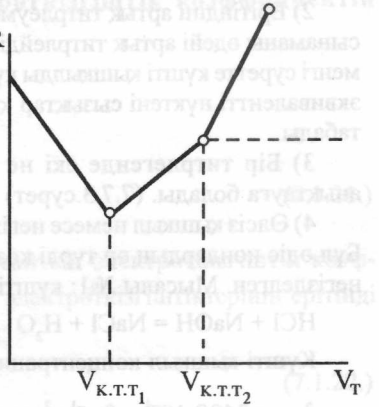
$\lambda_{OH^-} = 199{,}2 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$

$\lambda_{Cl^-} = 76{,}3 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$

$\lambda_{к^+} = 73{,}5 \cdot 10^{-4}$ $0м^{-1}м^2моль^{-1}$



7.7.2. сурет. Әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеудің кондуктограммасы



7.7. 3. сурет. Күшті және әлсіз қышқылдар қоспасын күшті негізбен титрлеу кондуктограммасы

NaOH қосқан кезде $C_н$,$C_{он}$төмендейді (судың диссоциацияланбаған молекулалары түзілгендіктен). Осы уақытта эквиваленттік электрөткізгіштік шамасы артады, кедергі шамасы төмендейді (R). Эквиваленттік нүктеде λ кемиді. NaOH көлемін артық құйсақ, молярлы (электрөткізгіштік) λ артады өйткені OH^- иондары көбейеді.

Эквиваленттер заңынның салдарына қойып зерттелетін ерітіндінің pH-ын есептейді.

Типтік есептер шығару

Есеп 1. Концентрациясы $0.01 моль/м^3$ болатын HCl және KCl ерітінділердің меншікті электрөткізгіштігін есептеңіз, егер H^+, K^+, Cl^- иондардың абсолютті қозғалу жылдамдығы

$$32.4\cdot10^{-8}, 6.6\cdot10^{-8}, 6.8\cdot10^{-8}\ м^2/(В\cdot С)$$

сәйкес келсе.

Шешуі: (әлсіз электролиттер үшін):

$$\chi = C\cdot\alpha\cdot F(U_k + U_a)\cdot 10^3$$

егер

$$\alpha = 1, \chi = C\cdot F(U_k + U_a)\cdot 10^3$$

$$\chi_{HCl} = C\cdot F(U_{H^+} + U_{Cl^-})\cdot 10^3 =$$

$$= 0.01\cdot 96500\cdot(32.4+6.8)\cdot 10^{-8}\cdot 10^3 = 3.78\cdot 10^{-5}\ См/м$$

$$\chi_{KCl} = CF(U_{K^+} + U_{Cl^-})\cdot 10^3 =$$

$$= 0.01\cdot 96500\cdot(6.6+6.8)\cdot 10^{-8}\cdot 10^3 = 1.2\cdot 10^{-5}\ см/м$$

$\chi_{HCl} > \chi_{KCl}$ болса, онда $U_{H^+} > U_{K^+}$.

Есеп 2. Егер, этанолдағы H және Cl иондарының абсолюттік жылдамдықтары сәйкесінше 5,8*10 және 1,2* 10 м/(В*с) болса, 0,01 моль/м³ HCl-дың судағы және этанолдағы меншікті электрөткізгіштік шамасын есептеңіз.

Шешуі: Бірінші есептегідей концентрацияда судың меншікті электрөткізгіштігі $\chi_{HCl} = 3.78\cdot 10^{-5}\ См/м$. Этанолда

$$\chi_{HCl} = 0.01\cdot 96500\cdot(5.8+1.2)\cdot 10^{-8}\cdot 10^3 = 6.7\cdot 10^{-5}\ См/м$$

Есеп 3. 25^0 С-да KCl, $NaCl$, $NaNO_3$,KNO_3 ерітінділерінің шексіз сұйытылғандағы эквиваленттік электрөткізгіштігін есептеңіз.

Егер:

$$\lambda^{\infty}_{K^+} = 73.5 \cdot 10^{-4}, \lambda^{\infty}_{Cl^-} = 76.3 \cdot 10^{-4},$$

$$\lambda^{\infty}_{Na^+} = 50.3 \cdot 10^{-4}, \lambda^{\infty}_{NO_3^-} = 71.4 * 10^{-4} \text{ См}$$

Шешуі: Кольрауш заңына сәйкес $\lambda^{\infty} = \lambda^{\infty}_k + \lambda^{\infty}_a$.

$$\lambda^{\infty}_{KCl} = \lambda^{\infty}_{K^+} + \lambda^{\infty}_{Cl^-} = (73.5 + 76.9) \cdot 10^{-4} = 150.4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot м^2 / моль$$

$$\lambda^{\infty}_{NaCl} = \lambda^{\infty}_{Na^+} + \lambda^{\infty}_{Cl^-} = (50.3 + 76.9) \cdot 10^{-4} = 127.9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot м^2 / моль$$

$$\lambda^{\infty}_{NaNO_3} = \lambda^{\infty}_{Na^+} + \lambda^{\infty}_{NO_3^-} = (50.3 + 71.4) \cdot 10^{-4} = 121.7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot м^2 / моль$$

$$\lambda^{\infty}_{KNO_3} = \lambda^{\infty}_{K^+} + \lambda^{\infty}_{NO_3^-} = (73{,}5 + 71.4) \cdot 10^{-4} = 144.9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot м^2 / моль$$

Есеп 4. Аниондары бірдей тұздардың, 296 К-ғы ($\text{См} \cdot м^2 / \text{моль}$) эквиваленттік электрөткізгіштерін салыстырыңдар.

Шешуі. Алдынғы есептер бойынша KCl және $NaCl$.

$$\lambda^{\infty}_{KCl} - \lambda^{\infty}_{NaCl} = 150.4 \cdot 10^{-4} - 127.9 \cdot 10^{-4} = 22.5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot м^2 / моль$$

$\lambda^{\infty}_{KNO_3} - \lambda^{\infty}_{NaNO_3} = 144{,}9\text{-}121{,}7 = 23{,}2$ См*м^2/моль

Есеп 5.

Егер,25^{0}С - да HCl, CH_3COOH, $NaCl$ ерітінділерінің эквиваленттік электрөткізгіштіктері сәйкесінше 0,0426; 0,0091; 0,0126 ($См \cdot м^{2\,*} / моль$) болса, шексіз сұйытылған сірке қышқылының эквиваленттік электрөткізгіштігін есептеңіз.

$$\lambda^{\infty}_{K^+} = 73.5 \cdot 10, \lambda^{\infty}_{Cl^+} = 76.9 \cdot 10,$$

$$\lambda^{\infty}_{Na^+} = 50.3 \cdot 10, \lambda^{\infty}_{NO_3^+} = 71{,}4$$

Шешуі: $\lambda^{\infty} = \lambda^{\infty}_k + \lambda^{\infty}_a$ сәйкес:

катион	$\lambda^{\infty}_+ \cdot 10^4$	катион	$\lambda^{\infty}_+ \cdot 10^4$	анион	$\lambda^{\infty}_- \cdot 10^4$	анион	$\lambda^{\infty}_- \cdot 10^4$
H^+	349.8	K^+, NH_4^+	73.5	OH^-	199.2	$HCOO^-$	54.6
Ag^+	69.1	Li^+	38.7	Br^-	78.4	CH_3COO^-	40.9
$1/2\,Ba^{2+}$	63	Na^+	50.3	Cl^-, I^-	76.9	$C_2H_5COO^-$	35.8
$1/2\,Ca^{2+}$	59.5	$1/2\,Pb^{2+}$	71.0	$1/2\,CO^{2-}$	69.3	$C_6H_5COO^-$	32.4

$$\lambda^{\infty}_{HCl} = \lambda^{\infty}_{H^+} + \lambda^{\infty}_{Cl^-} = 0.0426 \quad (1)$$

$$\lambda^{\infty}_{CH_3COONa} = \lambda^{\infty}_{Na^+} + \lambda^{\infty}_{CH_3COO^-} = 0.0091 \quad (2)$$

$$\lambda^{\infty}_{NaCl} = \lambda^{\infty}_{Na^+} + \lambda^{\infty}_{Cl^-} = 0.0126 \quad (3)$$

Біріншіні екіншіге қосамызда, үшінші теңдеуді алып тастаймыз.

$$\lambda^{\infty}_{HCl} + \lambda^{\infty}_{CH_3COONa} - \lambda^{\infty}_{NaCl} - = \lambda^{\infty}_{H} + \lambda^{\infty}_{CH_3COO^-} = \lambda^{\infty}_{CH_3COOH} =$$

$$= 0.0426 + 0.0091 - 0.0126 = 0.0391\ См \cdot м^2 / моль$$

Шексіз сұйытылған 298К еріткіші су ерітінділерінің ($См \cdot м^2 / моль$) иондық эквиваленттік электрөткізгіштіктері.

Өздігінен дайындалатын сұрақтар.

1. Электролиттің меншікті және эквивалентті (молярлық) электрөткізгіштігі дегенеміз не? Өлшем бірліктері қандай?

2. Меншікті мен молярлы электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі қандай?

3. Әлсіз және күшті электролиттерді сұйылтқандағы эквивалентті электрөткізгіштік тәуелділік графигінде жолын түсіндіріңіз.

4. Сулы ерітіндіде қандай иондардың қозғалғыштығы жоғары және неге?

5. Активтілік коэффициенті дегеніміз не? Қандай жағдайларда активтіліктің орнына концентрация қолдануға болады?

6. Кольрауш иондардың тәуелсіз қозғалу заңы қалай оқылады?

7. Меншікті мен эквивалентті (молярлы) электрөткізгіштіктері өзара қалай байланысты?

8. $CH_2ClCOOH$ және $CH_2ClCOONa$ судағы ерітінділерінің 25°С шексіз сұйылтқандағы эквивалентті (молярлы) электрөткізгіштіктері сәйкесінше $38,95*10^{-3}$ және $8,98*10^{-3}$ $См*м^2*моль^{-1}$ қышқыл - әлсіз, ал тұз – күшті электролит болсада үлкен айырмашылықтың мәні неде λ^{∞}?

9. Молярлық концентрациялары бірдей екі бір негіздік органикалық қышқылдардың диссоциациялану дәрежесі: біріншісі – 0,2, екіншісі – 0,5. Қай қышқылдың диссоциациялану константасы үлкен және неше есе?

10. Тікелей кондуктометрия арқылы әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесі мен константасын анықтау әдіс неге негізделенеді?

11. Кондуктометрлік титрлеудің қандай түрлерін білесіз? Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу, әлсіз қышқылды күшті негізбен және күшті мен әлсіз қышқылдар қоспасын күшті негізбен титрлеу кондуктограмма түрлерін түсіндіріңіз.

VIII. тарау. Тепе-теңдіктегі электродтық процестер және электрқозғаушы күші.

8. I. Металл - ерітінді бөлу бетінде потенциал секірмесінің пайда болу механизмі.

Электродтық потенциалдың пада болуының екі теориясы бар. Біріншісін 1890 жылы В.Нернст ұсынған, электродтық потенциалдың осмостық теориясының негізгі қағидалары:

а) Металл-ерітінді бөлу бетіндегі потенциал секірмесі электродтық потенциалды анықтайды.

б) Металл мен ерітінді арасында ион алмасу процесі нәтижесінде электродтық потенциал пайда болады.

в) Процесті жүргізетін күші ретінде еріген заттың осмостық қысымы мен металдың электрохимиялық серпімділігі болып табылады.

Теорияның кемшілігі:

а) Металдың электрохимиялық балқу серпімділігі түсінігінің физикалық мағынасы жоқ.

б) Металл-ерітінді бөлу бетінде пайда болатын потенциал секірмесі электродтық потенциал шамасына сай емес, тек бөлігі. Сондықтан электродтық потенциалдың пайда болу теориясы қайтадан қарастырылған.

Л.В. Писаржевский, 1912 ж. ұсынған электродтық потенциалдың сольватациялық теориясы. Металл кристалдық торында орналасқан оң зарядталған иондар мен салыстырмалы еркін электрондардан тұрады. Металл бетінен иондарды ерітіндіге ауыстыра алатын энергияны $U_{мет}$ деп белгілесек, онда иондар мен еркін электрондар пайда болып, металдың ионизациялану процесі жүреді:

$$Me \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^-$$

$U_{мет}$ – тек қана металдың табиғатына тәуелді.

$U_{сольватация}$ – иондар сольватацияланғанда (гидратацияланғанда) бөлінетін энергия.

$U_{сольв}$ – ерітіндідегі иондардың активтілігіне, табиғатына және еріткіштің табиғатына тәуелді.

Егер металл табақшасын өз тұзының ерітіндісіне батырсақ әр түрлі электродтық процестер жүруі мүмкін:

1) $U_{сольв} > U_{мет}$

Басқы кезеңде Me^{n+} иондары негізінде ерітіндіге ауысады:

$$Me \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^{-} \qquad (8.1.)$$

қайтымды дегидратация процесі де жүреді де металл бетіне қонады. Бірақ екінші процесс біріншіден баяу жүреді. $U_{сольв} > U_{мет}$ болғанда металл теріс, ал металмен жанасқан ерітіндінің беті оң зарядталады да, қос электр қабаты пайда болады (ҚЭҚ). Металл - ерітінді жанасу бетінде потенциал айырымы пайда болады. Электростатикалық тартылу күштері арқылы оң зарядталған катиондар металл бетінің жанында ұсталады. Екі процесстің жылдамдықтары теңескен де бірнеше уақыттан кейін тепе-теңдік туады. Бұл кезеңде пайда болған потенциал секірмесі тепе-теңдік шамасына жетеді.

Екінші жағдайда $U_{сольв} < U_{мет}$ ерітіндіден металл иондары бөлініп, табақша бетіне қонады

$$Me^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow Me \qquad (8.2.)$$

Металл табақшасы оң, ал ерітінді жанасу беті теріс зарядталады. Бұл жағдайда да ҚЭҚ түзіледі, Нернст - Петерс теңдеуімен есептелетін потенциал пайда болады:

$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi^{0}_{Me/Me^{n+}} + \frac{2.3RT}{nF} lg \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} =$$

$$= \varphi^{0}_{Me/Me^{n+}} + \frac{2.3RT}{F} \cdot \frac{1}{n} lg \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} = \varphi^{0}_{Me/Me^{n+}} + \frac{0.059}{n} lg \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} =$$

$$= \varphi^{0}_{Me/Me^{n+}} + \frac{0.059}{n} lg\, a_{Me^{n+}}. \qquad (8.3.)$$

егер металдың активтілігі $a_{Me} = 1$ моль/л болғанда.

$\varphi_{Me/Me^{n+}}$ - электродтық потенциал, в;

$\varphi^{0}_{Me/Me^{n+}}$ - стандартты электродтық потенциал,в;

R – универсалды газ тұрақтысы, Дж/моль К;

T – абсолюттік температура,К;

n– электрондар саны;

F – Фарадей саны, 96500 кулон;

$a_{Me^{n+}}$ - ерітіндідегі металл ионының активтілігі, моль/л;

a_{Me} - металл активтілігі, моль/л;

φ_0 - физикалық мағынасы - ерітіндідегі металл ионының активтілігі 1 моль/л болғанда

$$\frac{0.059}{n} lg\, a_{Me^{n+}} = 0$$

Сонда $\varphi = \varphi^0$ болады. $U_{\text{сольв}} = U_{\text{мет}}$ кезеңде динамикалық тепе-теңдік орнайды.

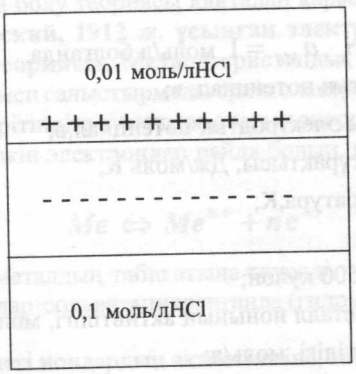
8.2. Диффузиялық потенциал

Диффузия (8.1-сурет) бойынша төменнен жоғарыға - концентрациясы жоғары ерітіндіден концентрациясы төмен ерітінді жаққа жүреді.

Ерітінді–ерітінді бөлу бетінде диффузиялық потенциалдардың айырымы катион мен аниондардың қозғалу жылдамдықтарының әр түрлі болуынан және олардың концентрацияларының градиенттерінен болады. Қозғалғыштығы жоғары иондар екінші электролит жағынан тезірек өтеді де - оң зарядталған бірінші қабат түзеді, ал баяу қозғалатын иондар екінші - теріс қабатын түзеді.

Диффузиялық потенциал – концентрациялары әр түрлі бір заттың ерітінділері арасында немесе әр түрлі электролиттер ерітінділері арасында пайда болатын потенциал айырымы. Қозғалу жылдамдығы жоғары ионның қозғалысына қозғалу жылдамдығы төмен ион әсер етіп, нәтижесінде катионның қозғалу жылдамдығы тең болады анионның қозғалу жылдамдығына. $v_{k^+} = v_{a^-}$.

Гальваникалық элементтерде де диффузиялық потенциал пайда болады. ЭҚК-ті өлшегенде диффузиялық потенциал зиянды әсер етеді. Қателік болмау үшін "U" тәрізді көпіршені KCl ерітіндісімен толтырған жөн. Өйткені KCl электролит ерітінділерде K^+ пен Cl^- - ң қозғалу жылдамдығы бір-біріне жақын. Бұл көпірше ерітінділер арасында орналасқандықтан бір сұйықтық бөлу бетінің орнына екеу пайда болады. Көпірше ерітіндісінің концентрациясы гальваникалық элементтің ерітінділерінің концентрациясынан жоғары



8.1. сурет. Диффузиялық потенциалдың пайда болуы

болғандықтан K^+ пен Cl^- иондары басымды қозғалады. Бір-бірін компенсациялайтын екі шекарада аздап шамада диффузиялық потенциал пайда болады.

8.3. Гальваникалық элементтер.

Электрод немесе жартылай элемент деп өзінен ток өткізетін, электролит ерітіндісіне батырылған металды атайды. Металл мен ерітінді арасында пайда болған потенциал айырмасын **электрохимиялық** немесе **электродтық потенциал** деп атайды. Электрохимиялық тізбек екі: ішкі және сыртқы тізбектен тұрады. Сыртқы тізбек деп ЭҚК-ті өлшейтін құрал мен электродтардың ұштарын айтады. Ішкі тізбек- гальваникалық элементтің өзін айтады.

Химиялық гальваникалық элемент деген ерітінділері көпіршікті бөгет немесе агар-агарлы сифон арқылы KCl –мен байланысатын 2 электродтан тұратын жүйе. Гальваникалық элементтегі химиялық энергия электр энергияға айналады. KCl –лы тұз көпіршігі электроөткізгіштікті қамтамасыз етеді де өзара диффузиясына кедергі жасайды. Гальваникалық элементте электр тогының пайда болуы металдардағы бос электрондар концентрациясының әр түрлі болуымен және олардың түйісу кезінде теңесуге бағытталуымен байланысты. Электрон беретін электрод - **анод (теріс зарядталатын),** электрон қабылдайтын – **катод (оң зарядталатын)** деп аталады. Әдетте актив металдан жасалған электродтар ерітіндіге иондарын оңай беретіндіктен теріс зарядталады, ал актив емес металдан жасалған электрод оң зарядталады. Тәжирибеде кейде концентрациялық гальваникалық элемент қолданылады.

Концентрациялық гальваникалық элемент өз тұздарының концентрациясы әр түрлі екі ерітіндісіне батырылған табиғаты бірдей екі металдан тұрады.

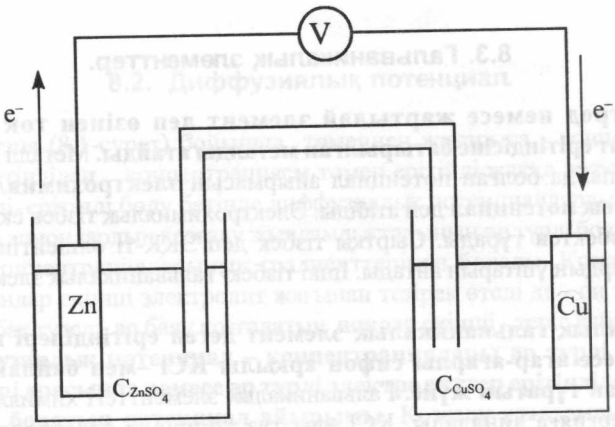
$$\overset{-}{Ag/AgNO_3} \parallel \underset{C_2/\varphi_2}{AgNO_3/Ag^+} \quad C_2 > C_1 \qquad (8.4.)$$

$$E^0 = 0;\ E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (8.5.)$$

немесе $\frac{C_2}{C_1}$ - егер концентрациялары төмен болса.

Концентрациясы төмен ерітіндіге батырылған электрод теріс зарядталады, яғни анод ролін атқарады, ал концентрациясы жоғары ерітіндіге батырылған электрод оң зарядталып, катод ролін атқарады. Концентрациялық элемент ерітіндегі иондардың концентрациясы теңескенше жұмыс істейді.

Якоби- Даниэльдің химиялық гальваникалық элементінің құрылысы мен жұмыс істеу принципі.



8.1. сурет. Якоби-Даниэль гальваникалық элементінің сызбанұсқасы.

(8.1.) суретіндегі гальваникалық элементінде тұз ерітінділері бір-бірімен KCl тұзының агар-агардағы қанықкан ерітіндісімен толтырылған шыны түтік – «көпірше» арқылы жалғасқан, ал металл пластинкалар – электродтар металл өткізгіш арқылы жалғасады. Жүйені тұйықтағанда металл – электродтарда тотығу-тотықсыздану процестері жүре бастайды.

Мырыш электродында тотығу: $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$, ал мыс электродында тотықсыздану: $Cu^{2+} + 2 = Cu^0$ процестері жүреді.

Жартылай элементтерді былай белгілейді: $Zn/ ZnSO_4$ немесе Zn^0/Zn^{2+}, $Cu/CuSO_4$ немесе Cu^0/Cu^{2+}. Гальваникалық элементте жүретін жалпы реакция теңдеуі:

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4; \qquad (8.6.)$$

немесе

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Cu^0 + Zn^{2+}$$

Сыртқы тізбек бойынша электрондар мырыш пластинкасынан мыс пластикасына қарай қозғалады, Zn ериді, ал Cu^{2+} ионы тотықсызданып, мыс пластинкасына тұнбаланады. $ZnSO_4$ ерітіндісінде Zn^{2+} ионының, ал $CuSO_4$ ерітіндісінде SO_4^{2-} ионының артық мөлшері пайда болады, бұл иондар ішкі тізбек арқылы қозғалысына қарсы бағытта қозғалады. Мырыш электроды толық тотығып және ерітіндідегі мыс иондары толық тотықсызданып біткенше процесс жүреді. Схема түрінде Якоби-Даниэль элементін былай жазып көрсетуге болады:

$$-Zn/\ ZnSO_4 \parallel CuSO_4/\ Cu^+$$

||- егер диффузиялық потенциал болмаса ¦ – болса.

Сыртқы тізбекке вольтметр немесе амперметрді орналастыру арқылы потенциал айырымын - элементтің ЭҚК-н өлшейміз. ЭҚК әрқашан оң шама болғандықтан, есептеу барысында алгебралық шамасы үлкен потенциалдан алгебралық шамасы кіші потенциалын алып тастаған жөн.

$$\varphi^0_{Zn^0/Zn^{2+}} = -0{,}76B \quad \text{E} = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$

$$\varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}34B$$

Нернст теңдеуіне қойсақ:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (8.7.)$$

E^0- стандартты (қалыпты) элементтің ЭҚК-і (вольт)
E- гальваникалық элементтің ЭҚК (вольт)
Стандартты жағдайдағы:

$$E^0 = \varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} \qquad (8.8.)$$

8.4. Гальваникалық элементтің термодинамикасы.

Гальваникалық элемент көбіне химиялық реакцияның изобаралық-изотермиялық потенциалының (Δ G) өзгеруін анықтауға қолданылады. Сыртқы ЭҚК-ті элемент ЭҚК-мен салыстырғанда шексіз аз шамаға өзгерткенде, элементтің разрядталуы да, зарядталуы да болмаса, гальваникалық элемент арқылы шексіз аз мөлшерде электр тогы өтеді де, гальваникалық элементте өздігінен жүретін химиялық процестер қайтымды болады. Бұл жағдайда тұрақты температура мен қысымда қайтымды электр жұмысы изобаралық потенциалдың өзгерісіне тең болады. Егер реакция кезінде бір зарядты иондарының z молінің тотығуы мен тотықсыздануы жүрсе, М.Фарадей заңына орай тасымалданған заряд zF- қа тең, мұндағы F-Фарадей саны (96500 кл|моль). Изобаралық-изотермиялық процесінде электр жұмысы Гиббс энергиясының азаюымен анықталады, сондықтан

$$\Delta G = -zFE \qquad (8.9.)$$

мұндағы: Е - потенциалдар айырмасы (вольт); Е- ЭҚК әрқашанда оң шама.

Өздігінен жүретін реакциялар үшін $\Delta G < 0$

Гиббс-Гельмгольц

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S \qquad (8.10.)$$

теңдеуіне қойып, яғни

$$-zFE = \Delta H - T\Delta S \qquad (8.11.)$$

бұдан $p = const$

$$\Delta S = -\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = +zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \qquad (8.12.)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (8.13.)$$

болғандықтан

$$\Delta H = -zFE + zTF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -zF\left(E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right) \qquad (8.14.)$$

$$\Delta H = -zF\left(E - T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p\right) \qquad (8.15.)$$

$\frac{dE}{dT}$ – ЭҚК-ң температуралық коэффициенті деп атайды. Гальваникалық элемент табиғатына байланысты оң да теріс те шама болуы мүмкін. Реакцияның тепе-теңдік константасын анықтау үшін :

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_a \qquad (8.16.)$$

мұнда

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \qquad (8.17.)$$

ал E^0- ерітіндідегі барлық иондардың орташа активтіктілерінің шамасы бірге тең болғандағы стандартты ЭҚК. (8.16.) теңдеуінен:

$$-zFE^0 = -RT\ln K_p \qquad ал \qquad \ln K_p = \frac{zFE^0}{RT} \qquad (8.18.)$$

8.5. Гальваникалық элемент ЭҚК-ң және жеке электрод потенциалының жалпы теңдеуі.

Электрохимиялық реакцияда қатысатын иондардың активтілігі бірге тең болмаса (8.16.) теңдеудің изотерма (8.19.) теңдеуін қолданады. Мысалы келесі реакцияға: aA +вB ↔ cC + dD

Бұл реакцияның изобаралық потенциалының өзгерісі мына теңдеумен өрнектеледі:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_B^b \cdot a_A^a} \right] \qquad (8.19.)$$

(8.16.), (8.17.) теңдеулерін есепке ала отырып (8.19.) теңдеу былай өзгереді:

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_B^b \cdot a_A^a} \right] \qquad (8.20.)$$

теңдеуді -*EF*-ке бөлсек:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_B^b \cdot a_A^a} \right] \qquad (8.21.)$$

Егер гальваникалық элементте жүретін химиялық реакцияны екі қосарлас реакцияларына бөлсек, онда жеке жартылай элементтердің потенциалдарының теңдеуін аламыз: $aA - ze^- \leftrightarrow cC$

$$aA - ze^- \leftrightarrow cC \Rightarrow \varphi_1 = \varphi_1^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c}{a_A^a} \qquad (8.22.)$$

$$bB + ze^- \leftrightarrow dD$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_D^d}{a_B^b} \qquad (8.23.)$$

Металды электродтарда мынандай процесс жүреді:

$$Me^{z+} + z\, e^- \leftrightarrow Me^0$$

Тұрақты температурада қатты заттың активтілігі бірге тең екендігін ескере отырып, катион бойынша қайтымды жеке электрод үшін потенциал теңдеуі мына түрге өзгереді:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^0}}{a_{Me^{z+}}} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \qquad (8.24.)$$

Егер электрод анион бойынша қайтымды болса: $An^0 + ze^- = An^{z-}$;
Потенциал өрнектелуі:

$$\varphi_{-} = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \qquad (8.25.)$$

Анионның тотыққан түрінің активтілігін бірге тең деп санайды. **Электрод потенциалының жалпы формуласын алғаш рет Нернст ұсынған:**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{тотыккан}}{a_{тотыксызданган}} \qquad (8.26.)$$

Бұл теңдеуде Т=298 К-да $2{,}3\frac{RT}{zF}$ көбейткіші $\frac{0{,}0591}{z}$ тең болғандықтан (8.26.) былайша да жазылуы мүмкін:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}0591}{z} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (8.27.)$$

Нернст теңдеуі электрод потенциалы электрод табиғатына (табиғаты φ^0 - стандартты потенциал шамасымен сипатталады), температураға, ерітіндідегі иондардың активтілігіне тәуелді екенін көрсетеді.

8.6. Электродтың стандартты потенциалы. Электродтардың жіктелуі, құрылысы.

8.6.1. Электродтың стандартты потенциалы, қалыпты сутектік электрод. Электродтың стандартты потенциалы өлшеу.

Электродтардың абсолюттік потенциалдарын тікелей өлшеу тым қиын, сондықтан жеке электродтардың салыстырмалы потенциалын тауып қолданылады. Потенциалдарды салыстыруға арналған стандартты электрод ретінде: сутектік, каломель, хлоркүміс электродтарын алады.

Электродтың стандартты потенциалы деп ерітіндідегі металл иондарының концентрациясы (активтілігі) 1 моль/л болғандағы металл мен ерітінді жанасу бетіндегі түзілген қос электр қабаттары арасындағы потенциалдар айырмасын айтады.

а) сутектік электрод, (Pt), $H_2/2H^+$, H_2SO_4 (8.2. сурет)

Кейбір металдар (Pt, Au, Ag) кристалдық торы өте берік болып, олардың катиондары ерітіндіге өтпейді. "Металл-ерітінді" бөлу бетінде потенциал пайда болмайды. Осындай металдың бетіне тотығу-тотықсыздануға бейім зат сіңірілсе табақша мен ерітінді арасында электродтық потенциал пайда болады. Платина табақшасы бетіне ұсақ платина (платина қарасы) түйіршіктері жағылған.

Платина табақшасы күкірт қышқылы (H_2SO_4) $C_{H_2SO_4} = 1 моль/л$ ерітіндісіне батырылған. Оның ішіне химиялық таза сутек ($H_2\uparrow$) газын қысымын

1 атмосферамен жібереді. Электродта адсорбцияланған сутек молекулаларының біраз мөлшері атомдарға ыдырап, иондanады:

$$H_2 \Leftrightarrow 2H \Leftrightarrow 2H^+ + 2\bar{e} \qquad (8.29.)$$

$$\varphi_{H_2/2H^+} = \varphi^0_{H_2/2H^+} + \frac{0.059}{n} \cdot lgC_{H^+} = 0 + 0.059 lgC_{H^+}$$

$pH = -lgC_{H^+}$, болғандықтан

$$\varphi_{H_2/2H^+} = -0.059\,pH \qquad (8.30.)$$

Сутек электродының кемшілігі:

1) платина – қымбат металл.

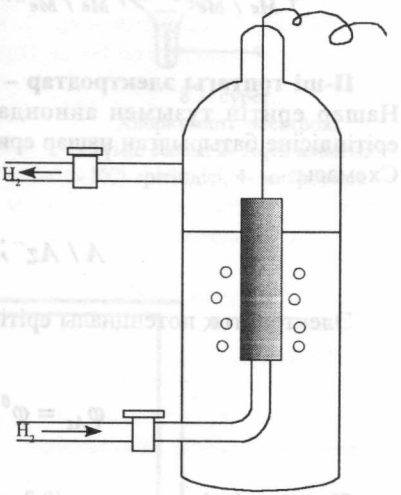
2) аппарат ыңғайсыз, үлкен.

3) сутек қысымын 1 атмосферамен жіберу керек.

4) таза сутек алу қиын. Әрқашан да оның ішінде H_2S, AsH_3 қосылыстары болады.

б) Стандартты электродтық потенциалды өлшеу үшін бірінші электрод – сутекті қалыпты электрод; екінші электрод – потенциалы өлшенетін электрод алады.

Ерітінділерді тұз көпіршесі, ал сыртқы тізбекті амперметр арқылы тұйықталады. Металл тұздарының концентрациясы 1моль/л болғандағы өлшенген ЭҚК – стандарттық электродтық потенциал болады.



8.2. Сурет. Сутектік электроды.

Мысалы:

$$Zn^0 + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2^0$$

осы теңдеуден:

$$\varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0.76в$$

$$^-Zn/Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 1моль/л)//2H^+(a_{H^+} = 1моль/л)\,2H^+/H_2 \qquad (8.31)$$

$$^-Pt; H_2 / 2H^+ // Cu^{2+} / Cu^+$$

$$\varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} = +0.34в$$

8.7. Бірінші және екінші топтағы қайтымды электродтар.

I- ші топтағы қайтымды электродтар – катион бойынша қайтымды – **металдық электродтар** мен аниондар бойынша қайтымды – **металлоидты** электродтар жатады. Электродтардың катиондар немесе аниондар бойынша қайтымдылығын, оның потенциалының ерітіндідегі иондардың концентрациясына тәуелділігін көрсетеді. Металды қайтымды электродтың потенциалы ерітіндідегі катионның бір түрінің активтілігіне тәуелді. Мысалы:

$$Me \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^{-};$$

$$Me / Me^{n+}; Cu / Cu^{2+}; Zn / Zn^{2+}$$

$$\varphi_{Me\,/\,Me^{n+}} = \varphi^{0}_{Me\,/\,Me^{n+}} + \frac{0.059}{n} lg\, C_{Me^{n+}} \qquad (8.32.)$$

II-ші топтағы электродтар – анион бойынша қайтымды электродтар. Нашар еритін тұзымен аниондары бірдей жақсы еритін өз тұзының ерітіндісіне батырылған нашар еритін тұзбен қапталған металл табақшасы. Схемасы:

$$A / Az^{-}; \quad Pt, Cl_2 / Cl^{-}$$

Электродтық потенциалы ерітіндідегі ионның активтілігіне тәуелді:

$$\varphi_{Az} = \varphi^{0} - \frac{0.059}{n} lg\, C_{Az^{-}} \qquad (8.33.)$$

Хлоркүмісті электроды (8.3. сурет) - күміс хлоридімен қапталып, калий хлоридінің немесе HCl ерітіндісіне батырылған күміс сымынан тұрады. Оны схема түрінде былайша жазып көрсетуге болады: $Ag / AgCl,\ KCl$, немесе $Ag / AgCl,$ (8.3. сурет).

Жоғарыда айтылып кеткен П топтың анықтамасы бойынша хлорлыкүміс элеткродында: металл табақшасы – *Aq*, нашар еритін тұзы *AqCl*, бірдей аниондары Cl^{-}. Электродта жүретін реакция: $Ag^{+} + e^{-} = Ag^{0}$ – негізгі химиялық процесінде; $AgCl \Leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$ жанама процесінде. Қосынды реакциясы:

$$AgCl + e^- \Leftrightarrow Ag^0 + Cl^-$$

$$\varphi_{x.k} = \varphi^0_{x.k} - \frac{0.059}{n} lg\, C_{Cl^-} \quad (8.35.)$$

$$\varphi^0_{x.k} = 0.238в$$

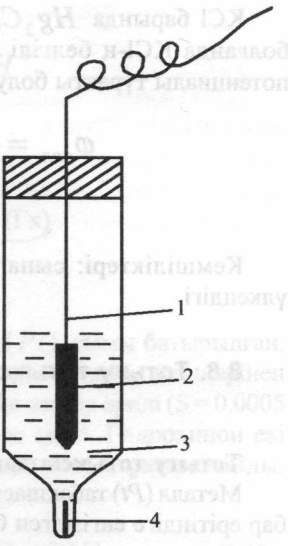
Жетістігі. Металы қымбат, жақсы. Объектілерінің көлемі аз (ерітінділердің мөлшері аз).

Каломель электроды (8.4. сурет) – каломельмен түйісіп тұрған сынап. Каломельдің үстіне концентрациясы әртүрлі KCl ерітіндісін құяды. Каломель нашар еритін зат, ол төмендегі реакция бойынша диссоциацияланады:

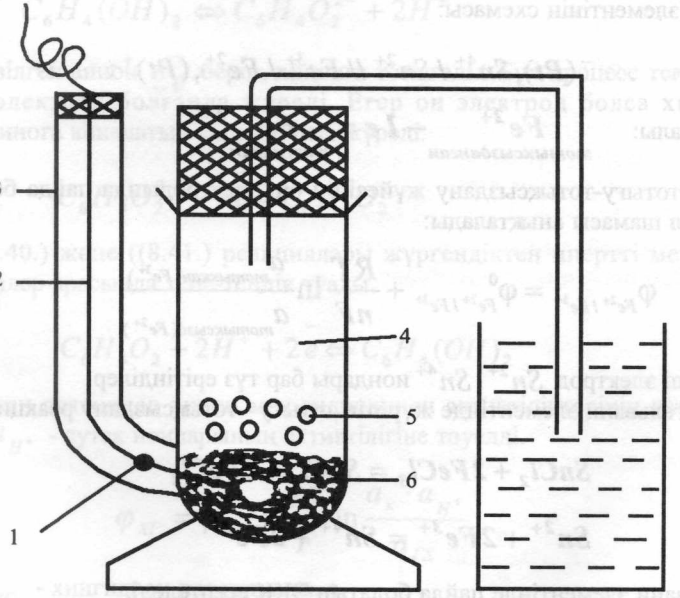
$$Hg_2Cl_2 = 2Hg^+ + 2Cl^-$$

Схемасы:

(Pt) $Hg^0/Hg_2Cl_2/KCl$



8.3. сурет.
Хлоркүмісті электрод:
1- күміс сымы; 2- AqCl қабаты;
3- KCl ерітіндісі; 4- микротесік



8.4. сурет. Каломель электроды. 1 – платина; 2 — мыстан жасалған өткізгіштік; 3 – шыны түтікшесі; 4 – калий хлоридінің ерітіндісі ; 5- паста; 6 – сынап.

KCl барында Hg_2Cl_2 ерігіштігі нашарлайды. Сондықтан $t = const$ болғанда KCl-ң белгілі концентрациясында Hg^+ концентрациясы мен потенциалы тұрақты болуын қамтамасыз етеді.

$$\varphi_{кал} = \varphi^0_{кал} - 0{,}059 \lg C_{Cl} \qquad (8.36.)$$

$$\varphi^0_{кал} = 0{,}025в$$

Кемшіліктері: сынап улы зат, KCl-ң буланып кетуі, құралдың тым үлкендігі.

8.8. Тотығу-тотықсыздану электродтары мен элементтері. Хингидрон электроды.

Тотығу-тотықсыздану электроды. Схемасы: (*Pt*)/ *Ox*, *Red*;

Металл (*Pt*) табақшасы бір заттың тотыққан және тотықсызданған түрлері бар ерітіндіге енгізілген болса Потенциал анықтайтын процестің теңдеуі:

$$Ox + z\bar{e} = \mathrm{Re}\, d$$

Ox, *Red* – заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің белгісі.

Тотығу-тотықсыздану элементі екі тотығу-тотықсыздану электродынан тұратын химиялық гальваникалық элементінің бір түрі. Тотығу-тотықсыздану гальвани элементінің схемасы:

$$^-(Pt), Sn^{4+} / Sn^{2+} // Fe^{3+} / Fe^{2+}, (Pt)^+;$$

Мысалы: $\underset{тотықсызданған}{Fe^{2+}} - 1\bar{e} = \underset{тотыққан}{Fe^{3+}}$

Бұл тотығу-тотықсыздану жүйесінің бір электродында пайда болатын потенциал шамасы анықталады:

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = \varphi^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{тотыққан(Fe^{3+})}}{a_{тотықсызд(Fe^{2+})}} \qquad (8.37.)$$

Екінші электрод Sn^{2+}, Sn^{4+} иондары бар тұз ерітінділері

Осы гальвани элементінде жүретін тотығу –тотықсыздану реакциясы:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

Гальвани элементінде пайда болатын ЭҚК есептеледі:

$$\text{ЕКҚ(Е)} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} \qquad (8.38.)$$

Хингидрон электроды. Схемасы:

$$(Pt)/C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2H^+$$

немесе

$$\underbrace{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2}_{\text{хинон (х)}\quad\text{гидрохинон (Гх)}}$$

ХГ-хингидрон

Хингидрон (ХГ) қанықкан ерітіндісіне платина (Pt) сымы батырылған. Хингидрон (ХГ) – хинон (Х) және гидрохинон (ГХ) эквимолярлы мөлшерінен тұратын қосылыс. Суда және қышқылды ерітінділерде нашар ериді (S = 0.0005 моль/л), сондықтан оның қанықкан ерітіндісін алған оңай. Гидрохинон екі негізді әлсіз қышқыл болғандықтан диссоциацияға толық ұшырамайды. Ерігенде Х және ГХ-қа ыдырайды.

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \Leftrightarrow C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2 \qquad (8.39.)$$

ГХ – екі атомды ароматикалық спирт. Оған әлсіз қышқылдық қасиет тән. Иондарға нашар ыдырайды.

$$C_6H_4(OH)_2 \Leftrightarrow C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+ \qquad (8.40.)$$

Түзілген анион $2\bar{e}$ беріп, хинонға тотығады. Бұл процесс тек қана ХГ теріс электрод болғанда жүреді. Егер оң электрод болса хинонның гидрохиноға айналатын кері процесі жүреді.

$$C_6H_4O_2^{2-} - 2\bar{e} = C_6H_4O_2 \qquad (8.41.)$$

((8.40.) және ((8.41.) реакциялары жүргендіктен инертті металл ХГ ерітінділер арасында тепе-теңдік туады.

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 \qquad (8.42.)$$

Туған потенциал хинон мен гидрихинон активтіліктерінің қатынасына және a_{H^+} - сутек иондарының активтілігіне тәуелді.

$$\varphi_{ХГ} = \varphi^0_{ХГ} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_x \cdot a_{H^+}}{a_{ГХ}} \qquad (8.43.)$$

$\varphi_{ХГ}$ - хингидрон потенциалы, в.

$\varphi^0_{ХГ}$ - стандартты хингидрон электродының потенциалы, в.

a_x - хинонның активтілігі, моль/л.

a_{H^+} - сутек иондарының активтілігі, моль/л.

Қаныққан ерітіндіде Х және ГХ бірдей болғандықтан (8.43.) теңдеуді былай жазуға болады:

$$\varphi_{ХГ} = \varphi^0_{ХГ} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \qquad (8.44.)$$

$$\varphi_{ХГ} = \varphi^0_{ХГ} - \frac{2.3RT}{F}pH \qquad (8.45.)$$

Қолданылуы. Кемшілігі:

1. $pH \le 8.2$ болғанда ғана дәл мәліметтерді көрсетеді. Өйткені негіздік ерітінділерде гидрихинон әлсіз қышқыл болып, негізбен әрекеттесіп, электродтық потенциал шамасын өзгертеді.

2. Тұздардың бар болуы тұздық эффекті туғызады. Соның нәтижесінде хинон мен гидрихинонның ерігіштігі және ара-қатынасы да өзгереді.

3. Күшті тотықтырғыш және тотықсыздандырғыштары бары ерітінділердің реакция ортасын анықтайды.

Жетістігі: тәжірибиені жылдам жасауға болады, бірнеше минуттан кейін потенциалы қайтадан орнайды, потенциалы тәжірбиені қайталағанда дәл өндіріледі.

8.9. Ионталғампазды электродтар. Шыны электроды.

а) Мембраналық потенциал - егер концентрленген гальваникалық элементтің тізбегін тұйықтау үшін қолданылатын тұз көпіршесінің орнына иондардың бір түрін ғана өткізетін мембрана қолданса, мембрана бір иондарға ғана сезімтал. Мембрана-ерітінді бөлу бетінде потенциал пайда болады.

Егер осындай мембрана арқылы өтетін ионның концентрациясы әртүрлі болса, пайда болған потенциал тең:

$$\varphi_1 = \varphi^0_1 + \frac{RT}{nF}\ln a_1 \qquad (8.46.)$$

Осы потенциалдар айырымы **мембраналық потенциал** (E_M) деп аталады:

$$E_M = \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_2}{a_1}; \qquad E_M = \varphi_1 - \varphi_0$$

E_M – мембранадан өткен иондар табиғатына тәуелді де, басқа иондардың концентрациясына тәуелсіз.

Егер мембранадан өтетін бірінші иондардың бір түрінің концентрациясы тұрақты болса, онда мембраналық потенциал екінші иондар түрінің концентрациясына тәуелді.

Ал иондардың екінші түрінің концентрациясы тұрақсыз болса, **Ион сұрыптау, ион талғампаздығы, мембраналық электрод -** бір ионға сезімтал, концентрациялары әр түрлі екі ерітіндінің арасында пайда болатын потенциал.

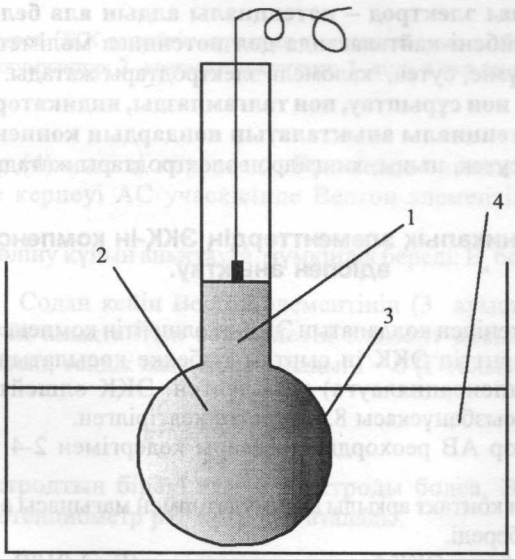
Шыны электроды.

Хлоркүмісті электроды бар шар тәрізді арнайы шыныдан жасалған ыдысқа 0,1 моль/л HCl ерітіндісі құйылған. Жұқа шыны – мембрана болып есептеледі. Мембрана-зерттелетін ерітінді арасында ион алмасу реакциясы жүреді.

$$Na^+_ш + H^+_{ер-де} = Na^+_{ер} + H^+_ш$$

Шыныдағы Na^+ ерітіндіге, ал ерітіндідегі H^+ иондары шыныға ауысады да, электрод потенциалы H^+ иондарының концентрациясына тәуелді болады.

Мембрана – зерттелетін ерітінді бөлу бетінде ҚЭҚ әрине потенциал пайда болады.



8.5. сурет. Шыны электроды. 1- ішкі электрод; 2- ішіндегі 0,1 моль/л HCl ерітіндісі; 3 – шыныдан жасалған мембрана; 4 – зерттелетін ерітіндісі бар ыдыс

Ион талғампазды электродтар 3 топқа бөлінеді:

1. Қатты мембраналы электродтар.
2. Ион алмасу типіндегі сұйық мембраналы электродтар.
3. Иондарды сұрыптан өткізетін зарядталмаған мембраналар.

Шыны электродының потенциалы анықталады:

$\varphi_ш = \varphi^0_ш + 0{,}0059 \lg C_{H^+}$ - қышқыл, нейтралды, әлсіз негіз ерітінділерінде. (8.15.)

$\varphi_ш = \varphi^0_ш - 0{,}0059 \lg C_{H^+}$ - күшті негіздік ерітінділерде. (8.16.)

Шыны электродының жетістігі:

1. Қарапайым, ыңғайлы.
2. Потенциал қайтадан жылдам орнайды.
3. Жұмыс істейтін диапазоны pH=2-12.
4. Тотығу-тотықсыздану тұздардың барына потенциалы тәуелсіз.

Кемшілігі.

1. Бірнеше мегаОм жоғары кедергіде жұмыс істейді.
2. Сынғыштығы.

8.10. Қолдану мақсатына орай электродтың жіктелуі

Салыстырушы электрод – потенциалы алдын ала белгілі тұрақты электрод. Тәжірибені қайталағанда дәл потенциал мәліметтерін береді. Оларға хлорлы күміс, сутек, каломель электродтары жатады.

Анықтаушы, ион сұрыптау, ион талғампазды, индикаторлы электрод – ерітіндідегі потенциалы анықталатын иондардың концентрациясына тәуелді: Оларға сутек, шыны, хингидрон электродтары жатады.

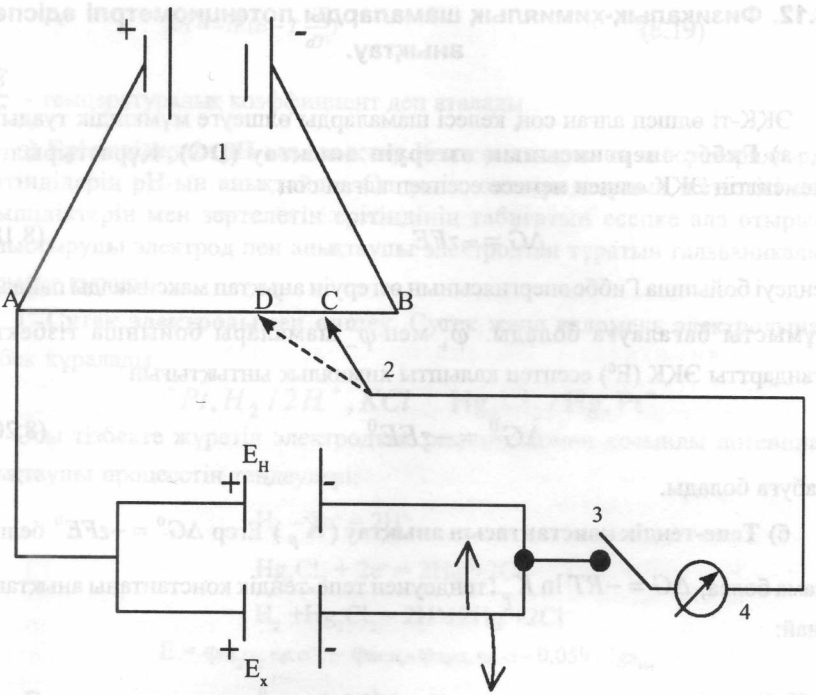
8.11. Гальваникалық элементтердің ЭҚК-ін компенсациялық әдіспен анықтау.

Тәжірибеде кеңінен қолданатын ЭҚК-ті өлшейтін компенсациялық тәсіл зерттелетін элементтің ЭҚК ін сыртқы тізбекке қосылатын ток көзімен теңестіруге (компенсациялауға) негізделген. ЭҚК өлшейтін құралдың компенсациялық сызбанұсқасы 8.6. суретте келтірілген.

1-Аккумулятор АВ реохордына жоғары кедергімен 2-4 вольт кернеу беруге болады.

2- Қозғалатын контакт арқылы аккумулятормен мағынасы әртүрлі кернеу алуға мүмкіндік береді.

3- Кілтпен тізбекке ЭҚҚ белгілі мағынасымен ($E_н$=1.018В, 298К) Вестон элементі қосылады. Қозғалатын контакт 2 арқылы АВ учаскісінің ЭҚК-нің Вестон элементінің ЭҚК-не тең жағдайын табады. Бұл жағдайда



8.6. Сурет. ЭҚК өлшейтін құралдың компенсациялық сызбанұсқасы: аккумулятор; 2- қозғалатын контакт; 3- кілт; 4-гальванометр

гальванометр (4) нольді көрсетеді. Бұл кезде элемент тепе-теңдікте. Аккумулятор кернеуі АС учаскісінде Вестон элементінің ЭКҚ-не тең.

Реохордтың бөліну құнын анықтауға мүмкіндік береді: $E_н$ бөлінген АС $\left(\frac{E_н}{AC}\right)$ (Вольт/метр). Содан кейін Вестон элементінің (3 ауыстырғыш арқылы) орнына ЭКҚ-ін анықтайтын зерттелетін элемент қосылады. Кілтті (3) жылжыта отырып, теңдік жағдайды табады. Г= 0 (Г-гальванометр).

$$E_x = \frac{E_н}{AC} \cdot AD \qquad (8.17)$$

Егер электродтың біреуі шыны электроды болса, ЭҚК-ті өлшейтін электронды потенциометр **pH метр** деп аталады.

8.12. Физикалық-химиялық шамаларды потенциометрлі әдіспен анықтау.

ЭҚК-ті өлшеп алған соң, келесі шамаларды өлшеуге мүмкіндік туады.

а) **Гиббс энергиясының өзгеруін анықтау (DG).** Құрастырылған элементтің ЭҚК өлшеп немесе есептеп алған соң

$$\Delta G = -zFE \qquad (8.18.)$$

теңдеуі бойынша Гиббс энергиясының өзгеруін анықтап максималды пайдалы жұмысты бағалауға болады. φ_+^0 мен φ_-^0 шамалары бойынша тізбектің стандартты ЭҚК (E^0) есептеп қалыпты химиялық ынтықтығын

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \qquad (8.20.)$$

табуға болады.

б) **Тепе-теңдік константасын анықтау (K_p)** Егер $\Delta G^0 = -zFE^0$ белгілі шама болса, $\Delta G = -RT \ln K_p$; теңдеуінен тепе-теңдік константаны анықтаған оңай:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT};$$

бұдан

$$\ln K_p = \frac{zFE^0}{2.3RT} \qquad E^0 = \varphi_+^0 + \varphi_-^0$$

сондықтан

$$\lg K_p = \frac{zFE^0}{2.3RT} \qquad (8.18.)$$

с) **ЭҚК-тің температуралық коэффициентін ($\frac{dE}{dT}$) мен химиялық реакцияның жылу эффектісін ΔH анықтау.** Егер шамасы белгілі болса теңдеуі бойынша ΔН есептеуге болады.

$$\Delta S = -\frac{d\Delta G}{dT} = zF\frac{dE}{dT} \Rightarrow \frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{zF};$$

$$\Delta H = -zF(E - T\frac{dE}{dT}) \qquad (8.19)$$

$\frac{dE}{dT}$ - температуралық коэффициент деп аталады.

д) **Ерітінділердің pH-ын анықтау.** Көптеген химиялық лабораторияларда ерітінділерің pH-ын анықтайды. Ол үшін, электродтардың жетістігі мен кемшіліктерін мен зертелетін ерітіндінің табиғатын есепке ала отырып, салыстырушы электрод пен анықтаушы электродтан тұратын гальваникалық элемент құрады.

1. **Сутек электродымен өлшеу**. Сутек және каломель электродынан тізбек құралады.

$$^{-}Pt, H_2 / 2H^+, KCl \quad Hg_2Cl_2 / Hg, Pt^+$$

Осы тізбекте жүретін электродтық реакциялармен қосынды потенциал анықтаушы процесстің теңдеулері:

$$H_2 - 2e^- = 2H^+$$

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg^0 + 2Cl^-$$

$$H_2 + Hg_2Cl_2 = 2H^+ + 2Hg^0 + 2Cl^-$$

$$E = \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-} - \varphi_{2H^+, H_2} = \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl} - 0{,}0591 \lg a_{H^+}$$

$$E = \varphi_{кал} - \varphi_{сут} = \varphi^0_{кал} - 0.059 \ln C_{H^+} = \varphi_{кал} + 0{,}059\, pH \qquad (8.20.)$$

$$pH = \frac{E - \varphi Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl}{0{,}0591}$$

2. **Хингидрон электродымен өлшеу**. Каломель – хингидрон тізбегі құралса:

$$^{-}(Pt)Hg^0 / Hg_2Cl_2, KCl \quad H^+ / H_2X, X(Pt)^+$$

$$2Hg^0 - 2e^- + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$$

$$X + 2e^- + 2H^+ = H^2X$$

$$2Hg^0 + 2Cl^- + X + 2H^+ = Hg_2Cl_2 + H_2^+X$$

$$E = \varphi_{ХГ} - \varphi_{кал} = \varphi^0_{ХГ} + 0{,}059 \lg C_{H^+} - \varphi_{кал} = \varphi^0_{ХГ} - \varphi_{кал} - 0{,}059\, pH$$

бұдан

$$pH = \frac{\varphi^0_{ХГ} - \varphi_{кал} - E}{0{,}059} \qquad (8.21.)$$

3. **Шыны электродымен өлшеу**. Хлорлы күміс және шыны электродынан құрылған тізбек.

$$^{-}Ag\,/\,AgCl, HCL(0.1моль/л)\,//\,шыны H^{+}_{(c)}, KCl\,/\,AgCl\,/\,Ag^{+}$$

$$pH = \frac{E - \varphi_{хк} + const}{0{,}059} \qquad (8.22.)$$

8.13. Потенциометрлі титрлеу

а) Потенциометрлі титрлеу - **заттың концентарциясы, мөлшерін анықтауда эквиваленттік нүктені гальваникалық элементтің ЭҚҚ-і арқылы анықталады. Индикаторлы электродының потенциалы эквивалентті нүктеге жақын салада лезде өзгеретін қасиетіне негізделген.**

Салыстырушы электродтың потенциалы титрлеу процесінде өзгермейді. Индикаторлы электрод титрленетін заттардың ионына немесе қосылатын реагенттің ионына тәуелді. Осыған байланысты ЭҚҚ мәні де өзгереді. Титрлеуді бастағанда индикаторлы электродының потенциалы баяу ғана өзгереді, ал эквиваленттік нүктеге жақындағанда 1-2 тамшыдан-ақ лезде артады. Сол бойынша эквиваленттік нүкте анықталады.

б) Әдісті қолданатын салалар. Потенциометрлі титрлеу әдісімен ерітінді құрамындағы: 1) қышқылды - бейтараптау әдісі; 2) галоген иондарын – тұнбаға түсіру әдісі; 3) тотықтырғыш және тотықсыздандырғыштарды - тотығу-тотықсыздану титрлеуі; 4) басқа иондарды – комплекс түзу әдістерін анықтайды.

в) Әдістің жетістігі мен кемшіліктері.

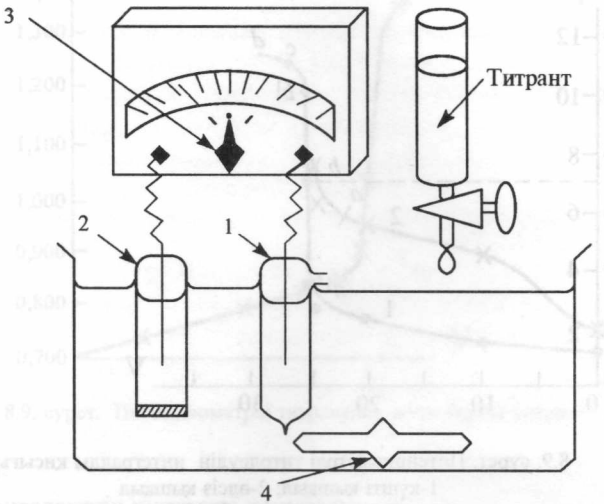
Жетістіктері: 1) Боялған немесе лайланған ерітінділердің сандық анализін жүргізу мүмкіндігі; 2) Көп компонентті ерітінділердің сандық анализін жүргізу мүмкіндігі; 3) Көптеген реакцияларға қолдануға болады; 4) Әдістің жоғары сезімталдығы; 5) Ерітіндіде электролиттің бары титрлеуге кедергі жасамайды.

Кемшілігі: Аппарат күрделі. Индикаторлы электродының шексіз потенциалы баяу орнайды, индикаторлы электродтың потенциалының тұрақсыздығы.

Қышқылдық- негіздік потенциометрлі титрлеу.

Титрлеудің бұл түрін жүргізгенде (8.7-сурет) индикаторлы электрод ретінде – шыны немесе хингидрон, ал салыстырушы электрод ретінде – каломель немесе хлорлы күміс қолданылады. Титрленетін зат пен титранттың табиғаты мен концентрациясымен pH-тың өзгеру интервалы анықталады. Қышқылды – негіздік титрлеу фармацияда барбитурат, фенол, алкалоидтарды және т.б. заттардың сандық анықтауында қолданылады.

Салыстырушы электрод ретінде - хлоркүмісті; анықтаушы индикаторлы электрод ретінде - шыны. Екеуінен гальваникалық элемент түзіледі.



8.7. сурет. Потенциометрлі титрлеу. 1 – салыстырушы электроды (хлоркүмісті); 2 - анықтаушы электрод (шыны); 3 - диапазондарды ауыстырғыш; 4- магниттік араластырғыш.

Гальваникалық элементінің ЭҚК:

$$E = \varphi_{XK} - \varphi_{ш} \qquad (8.23.)$$

Әр жартылай элементте пайда болатын потенциалдар:

$$\varphi_{XK} = \varphi^0_{KX} - 0{,}059 \lg C_{H^-}\,;\ \varphi_{ш} = \varphi^0_{ш} + 0{,}059 \lg C_{H^+} \qquad (8.23.)$$

(8.23.) теңдеуге қойсақ:

$E = \varphi^0_{KX} - 0{,}059 \lg C_{H^-} - \varphi^0_{ш} - 0{,}059 \lg C_{H^+}$ тұрақты шамаларды const[1] деп белгілесек:

$E = const' + 0.059\, pH\{B\}$ немесе $E = const' + 59\, pH\{mB\}$

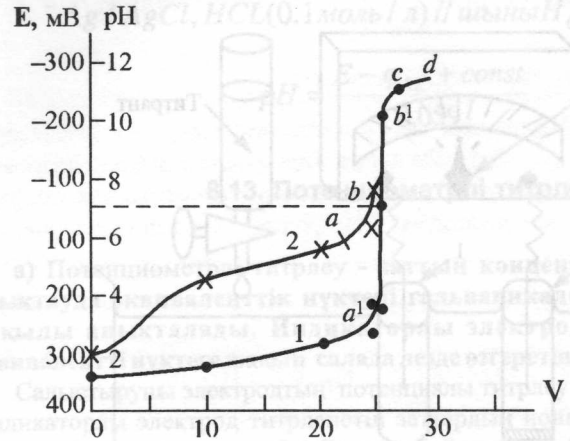
$E \sim pH$, pH мәні: $pH = \dfrac{E - const'}{0.059}$

ЭҚК шамасы pH тура тәуелділікте екенін байқағандықтан, ЭҚК-ті өлшейтін құрал pH-метр. Ол 1-14 арасында градуирленген.

1) Күшті қышқылды күшті негізбен титрлесек:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$
$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Біртіндеп HCl ерітіндісіне NaOH ерітіндісін қосады да ЭҚК шамасын өлшеп отырады. Эквиваленттік нүктені графиктен анықтайды. Эквиваленттік нүктетенің бір мағынасын интегралды қисықтан табу қиын сондықтан дифференциалды қисық тұрғызамыз.



8.9. сурет. Потенциометрлі титрлеудің интегралды қисығы:
1-күшті қышқыл; 2-әлсіз қышқыл

Эквиваленттер заңының салдарына қойып C_{HCl} есептеледі:

$$C_{HCl} \cdot V_{HCl} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

бұдан

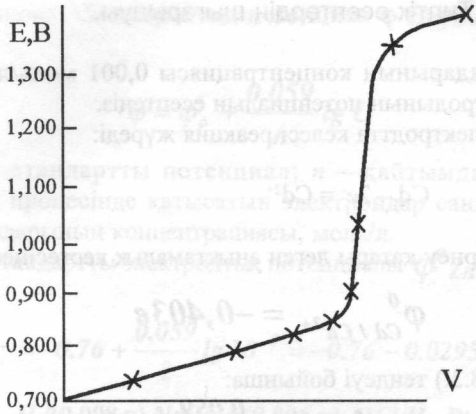
$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}}; \; pH = -lg\, C_{H^+}$$

2) **Әлсіз қышқылды күшті негізбен** титрлегенде титрлеу (8.9-сурет) қисығы басында лезде артадыда (*ab*) сызығы, кейін *bc* – сызығы аз, *cd*-эквиваленттік нүкте анықталатын сызығы қысқа (HCl-ға қарағанда) болсада тік, ал өте әлсіз қышқылдарға *cd*- сызығы болмауы да мүмкін. ЭҚК шамасы *ab* учаскесінде тез өзгеруі CH_3COOH ионизациялану дәрежесі төмен болғандықтан H^+ иондарының концентрациясы тез реакцияға түсіп азайғандықтан. Келесі *bc* учаскедегі ЭҚК аз өзгеруі түзілген тұздың буферлі әсерімен түсіндіріледі.

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$CH_3COO^- + H^+ + Na^+ \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

cd учаскесінің потенциалы эквиваленттік нүктедегі H^+ иондарының потенциалымен анықталады:

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_д \cdot Kw}{C_{тұз}}}$$



8.9. сурет. Потенциометрлі титрлеудің интегралды қисығы

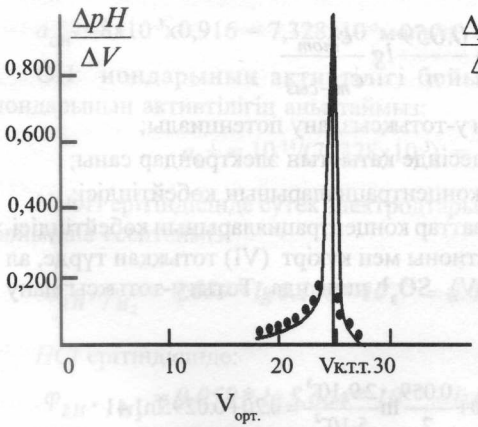
мұндағы:

$C_{тұз}$ – эквиваленттік нүктедегі концентрация.

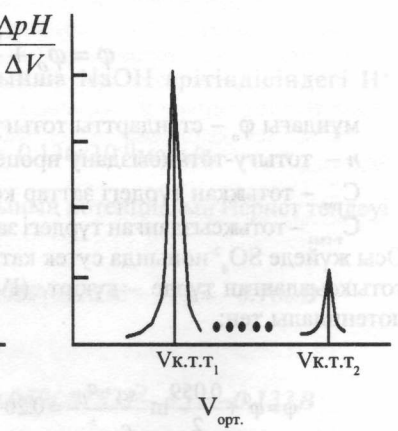
3) Әлсіз және күшті қышқылдар қоспасын негізбен титрлеу.

Егер әлсіз қышқыл мен күшті қышқылдардың диссо-циациялану константалар Кд күшінің айырмашылығы

10 000 есе болса екі пиктің пайда болуы мүмкін.



8.8.1. Күшті қышқылды күшті негізбен титрлеудің дифференциалды қисығы



8.8.2. Күшті және әлсіз қышқылдар қоспасының титрлеуінің дифференциалды қисығы

Типтік есептердің шығарылуы.

1 Есеп. Cd^{2+} иондарының концентрациясы 0,001 моль/л ерітіндісіне батырылған Cd электродының потенциалын есептеңіз.

Шығарылуы. Электродтта келесі реакция жүреді:

$$Cd - 2e^- = Cd^{2+}.$$

Металдардың кернеу қатары деген анықтамалық кестесінен

$$\varphi^0_{Cd\,/\,Cd^{2+}} = -0{,}403 в$$

екенін табамыз (8.3.) теңдеуі бойынша:

$$\varphi_{Cd\,/\,Cd^{2+}} = \varphi^0_{Cd\,/\,Cd^{2+}} + \frac{0.059}{n} lg\, C_{Cd^{2+}} =$$

$$= -0.403 + \frac{0.059}{2} lg\, 0.001 = -0{,}492 \text{ в.}$$

2. Есеп. SO_4^{2-}/SO_3^{2-} жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалын есептеңіз.

Егер ерітіндіде келесі иондарының молярлық концентрациясы SO_4^{2-} - кі - 0,001 моль/л, SO_3^{2-}-кі - 0,05 моль/л , H^+-кі - 2,9 моль/л болса.

$H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ жүйесінің тотығу-тотықсыздану стандартты потенциалы 0,20 В тең.

Шығарылуы: Нернст теңдеуі бойынша редокс-потенциал есептеледі:

$$\varphi = \varphi_o + \frac{0.059}{n} lg \frac{c_{тот}}{c_{т-сыз}}$$

мұндағы φ_o – стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалы;

n – тотығу-тотықсыздану процесінде қатыстын электрондар саны;

$C_{тот}$ – тотыққан түрдегі заттар концентрацияларының көбейтіндісі;

$C_{т-сыз}$ – тотықсызданған түрдегі заттар концентрацияларының көбейтіндісі.

Осы жүйеде SO_4^{2-}ионында сутек катионы мен күкірт (VI) тотыққан түрде, ал тотыксызданған түрде – күкірт (IV) SO_3^{2-} ионында. Тотығу-тотықсыздану потенциалы тең:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \ln \frac{c_{SO_4^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{SO_3^{2-}}} = 0.20 + \frac{0.059}{2} \ln \frac{2.9 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0.20 + 0.0295 \ln 1.41$$

$$= 0{,}20 - 0{,}0295 * 0{,}151 = 0{,}19 \text{ В.}$$

3 есеп. Zn^{2+} иондарының концентрациясы 0,001 моль/л ерітіндісіне батырылған мырыш электродтық потенциалын анықтаңыз.

Шығарылуы: Электродтық потенциал φ Нернст теңдеуі бойынша есептеледі:

$$\varphi = \varphi_o + \frac{0.059}{n} lg\, C$$

мұндағы φ – стандартты потенциал; *n* – қайтымды жүретін тотығу-тотықсыздану процесінде қатысатын электрондар саны; С – ерітіндідегі металл катиондарының концентрациясы, моль/л.

Мырыш стандартты электродтық потенциалы $\varphi^o_{Zn^o / Zn^{2+}}$ тең – 0,76 В. Осыдан:

$$\varphi^o_{Zn^o / Zn^{2+}} = -0.76 + \frac{0.059}{2} lg\, 10^{-3} = -0.76 - 0.0295 * 3 = 0.85 B.$$

4 есеп. Pt_1, H_2**/(0,008 н)** $NaOH$ **|| (0,006 н).** $HCl/H_2, Pt_2$ газсутекті тізбегінің ЭҚК есептеңіз. Иондардың активтік концентрацияларын есепке ала отырып гальвани тізбегінің ЭІК анықтаңыз.

Егер иондардың активтілік коэффициенттері f_{H^+}=0,944; f_{OH^-}=0,916 тең болса, келтірілген электролиттердің диссоциялану дәрежесін 100% деп алыңыз.

Шығарылуы: Алдымен *HCl* және *NaOH* ерітінділеріндегі H^+ және OH^- иондарының концентрацияларының (моль/л) анықтаймыз:

$C_{H^+} = 6x10^{-3}$; $C_{OH^-} = 8x10^{-3}$

иондардың активтілігі $a = fc$ тең. Сондықтан

$a_{H^+} = 6x10^{-3}x0,944 = 5,664x10^{-3}$моль/л.

$a_{OH^-} = 8x10^{-3}x0,916 = 7,328x10^{-3}$моль/л.

OH^- иондарының активтілігі бойынша NaOH ерітіндісіндегі H^+ иондарының активтілігін анықтаймыз:

$$a_{H^+} = 10^{-14}/(7, 328x10^{-3}) = 0,136x10^{-11} моль/л.$$

NaOH ерітіндісінде сутек электродтарының потенциалын Нернст теңдеуі бойынша есептейміз:

$$\varphi_{2H^+ / H_2} = 0.059 * lg\, 0.136 * 10^{-11} = 0.059(1.1335 - 11) = -0.700 B$$

HCl ерітіндісінде:

$$\varphi_{2H^+ / H_2} = 0.059 * lg\, 5.664 * 10^{-3} = 0.059(.07531 - 3) = -0.133 B$$

NaOH ерітіндісіне батырылған электрод теріс, ал HCl ерітіндісідегі –оң зарядталады.

Келесі схема бойынша гальвани тізбегі жұмыс істейді:

(-) Pt, H_2/(0,008 моль/л). NaOH || (0,006 моль/л). HCl/H_2, Pt (+)

Гальвани тізбегі жұмыс істегенде пайда болатын электроқозғаушы күш:

$$\Delta E = -0{,}133-(-0{,}700) = 0{,}567 \text{ в.}$$

5 мысал: Егер табылған ЭҚК мәні 0,338 В болса, биологиялық материалда мышьяктың тотығу реакциясының ΔG^0 және K_a есептеңіз.

Шығарылуы: (8.20.) теңдеуі бойынша

$$\Delta G^0 = -zFE^0 = -zF(\varphi_+^0 + \varphi_-^0) =$$

$-2 \cdot 96500 = (0{,}771-0{,}560) = -4{,}07 \cdot 10^4$ Дж/моль. $E^0 = \varphi_+^0 + \varphi_-^0$

болғандықтан

$$\lg Ka = \frac{-4{,}07 \cdot 10^4}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = 7{,}15 \quad K_a = 1.410^4$$

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. I және II текті электродтар мысалдарын келтіріңіз.

2. Сутек электродының құрылысы қандай? Сутек электродында қандай реакция жүреді? Потенциалын есептейтін теңдеуді жазыңыз.

3. Каломельді жартылай элементті құрылысы қандай? Электрод жұмыс істегенде қандай реакция жүреді, потенциалы қандай қатынаспен анықталады?

4. Стандартты электродтық потенциал дегеніміз не? Металдардың электрохимиялық кернеу қатары деген не?

5. Тотығу-тотықсыздану электродында жүретін $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ реакциясы үшін Нернст теңдеуін жазыңыз.

6. Сутек қысымын арттырса сутек электродының потенциалы қалай өзгереді?

7. Гальваникалық элементтің стандартты ЭҚК шамасы неге тәуелді? Стандарттық ЭКК деген не?

8. Якоби-Даниэль элементтінің құрылысын бейнелеңіз, ЭҚК есептеу үшін Нернст теңдеудін қолданыңыз.

9. Қандай элементтер концентрациялық деп аталады, олардың ЭҚК қандай теңдеумен анықталады?

10. Тотығу-тотықсыздану электродтары деген не, олардың потенциалы қандай теңдеумен анықталады?

11. Қандай жағдайда гальваникалық элементтің ЭҚК шамасы оң болады?

12. Хлорлықүміс электродының құрылысы қалай? Потенциалы неге тең? жетістігі мен кемшіліктері қандай?

13. Шыны электродының құрылысы қандай? Потенциалы неге тең? жетістігі мен кемшіліктері қандай?

14. Хингидрон электродының құрылысы қандай? Потенциалы неге тең? жетістігі мен кемшіліктері қандай?

15. ЭҚК әдісімен қандай физика-химиялық шамаларды анықтауға болады? Анықтауды негізі неде?

16. Потенциометриялық әдісімен pH-ты анықтау принципі қандай? Анықтаудың мысалдарын келтіріңіз.

17. Магний тұздары ерітінділерінде Mg^{2+} иондарының концентрациялары 0,1; 0,01; 0,001 моль/л, электродтық потенциалдарын есептеңіз.

18. Сутек иондарының концентрациялары 0,2 моль/л және 0,01 моль/л қышқыл ерітінділеріне батырылған екі сутек электродынан тұратын гальваникалық элементтің ЭҚК есептеңіз.

19. Егер бром иондарының концентрациясы 1 моль/л, ал қалайы бромидінің ерігіштік көбейтіндісі $9{,}1 \times 10^{-6}$ тең болса, $PbBr_2$ қаныққан ерітіндісіндегі қалайы электродының потенциалын есептеңіз.

20. Мырыш металы батырылған 0,01 моль/л мырыш нитраты ерітіндісіне, мыс металы батырылған 0,05 моль/л мыс (II) нитраты ерітіндісінен құралатын гальваникалық элементтің ЭҚК есептеңіз. Электродтық процестегі теңдеулерді жазыңыз, элементтің схемасын құрыңыз.

21. Қаныққан AgBr (ЕК=6×10^{-14}) ерітіндісі мен 0,1 моль/л калий бромиді бар ерітінділеріндегі күміс электродтар потенциалдарын есептеңіз.

22. Сутек электродының потенциалы 0,118В тең ерітіндідегі H^+ иондарының активтілігін есептеңіз.

23. Келесі гальваникалық элементтің ЭҚК анықтаңыз:

$Ag/AgNO_3$(0,001моль/л) // $Ag/AgNO_3$(0,01моль/л).

Элемент жұмыс істегенде сыртқы тізбектегі электрондар бағыты қандай?

24. Мыс (II) иондарының тұзындағы концентрациясы 0,005 моль/л ерітіндісіне батырылған мыс электродының потенциалын есептеңіз.

25. Якоби-Даниэль элементінің қалыпты ЭҚК 1,1В тең. Cu^{2+} молярлық концентрациясы 0,0005 моль/л, ал Zn^{2+} - 0,5 моль/л тізбектің ЭҚК есептеңіз.

ЭЛЕКТРОЛИЗ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОДТЫҚ ПРОЦЕСТЕР.

9 тарау. Полярография. Амперометрия және фармацевтикалық анализде қолданылуы.

9.1. Тепе-теңдікте емес электродтық процестер. Фарадей заңдары.

Электр тогы әсерінен химиялық реакцияның жүру процесін электролиз деп айтады. Электролит пен еріткіштің табиғаты мен түріне орай электролиз процесінде жүретін химиялық өзгерістерде әр түрлі. Бұл процесте электр энергиясы химиялық энергияға айналады. Тізбектегі электрохимиялық реакция тек қана бір бағытта жүреді. Егер электрохимиялық тізбектен ток өтетін болса ол тепе-теңдікте емес болған жағдайы. Тепе-теңдіктегі жағдайдың тепе-теңдіктегі емес жағдайдан келесі айырмашылықтары бар:

1) анод пен катодта жүретін реакциялардың жылдамдықтары бірдей емес;

2) электродтардың массасы мен оларды қоршаған ерітінділердің құрамы тепе-теңдік жағдайдан басқаша болады;

3) потенциал шамасы тепе-теңдік электродтық потенциал шамасынан басқаша болады, сондықтан кернеу шамасы ЭҚК кері шасынан басқаша болады.

Электр тогы әсерінен электродтардың массасы мен электрод батырылған ерітіндінің құрамының өзгеруі химиялық өзгерістердің жүруін белгілейді. Сондықтан электр қуаты мен реакцияға түскен заттардың массалары арасында едәуір бір тәуелділік болу керек. Осы тәуелділікті көрсететін **Фарадейдің 1 заңы: электр тогы әсерінен химиялық өзгеріске ұшыраған заттың массасы (m) өткен тоқтың мөлшеріне (*q*) тура пропорционал:**

$$m = K_э \cdot q \qquad (9.1.)$$

$K_э$ - электр тогының бірлік мөлшері өткенде заттың өзгеріске ұшыраған массасына тең электрохимиялық эквивалент $\{г/Кл\}$.

Екінші заңы: Реакцияда әртүрлі электролит ерітінділері арқылы бірдей мөлшерде электр тогы өткенде реакцияда қатысатын заттардың массалары олардың химиялық эквиваленттеріне пропорционал:

$$m_1 : m_2 : m_3 = э_1 : э_2 : э_3 \qquad (9.2.)$$

басқаша айтқанда: кез келген заттың 1 молін электролиз деп алу үшін бірдей ток мөлшері 96487 (96500) кулон жұмсау қажет. Бұл санды **Фарадей саны**

(*F*), яки тұрақтысы деп белгілеген. Жанама реакциялардың әсерін ескеру үшін **ток бойынша теориялық шығымы** (A_i) деген түсінік енгізілген:

$$A_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100\% \qquad (9.3.)$$

q_i - реакция жүргенде жаратылатын электр тогының мөлшері;

$\sum q_i$ - өткен электр тогының жалпы мөлшері.

9.2. Электрохимиялық процесстердің жылдамдығы

Бірлік уақытындағы зат массасының өзгеруімен анықталады:

$$V = \pm\frac{dm}{d\tau} \Rightarrow V = \pm K\frac{dq}{d\tau} = K \cdot I \qquad (9.4.)$$

$$q = I \cdot \tau \qquad (9.5.)$$

(9.4.) теңдеудегі жылдамдық ток күшіне тәуелді. Электрохимиялық процестің жылдамдығы бөлу бетіне тәуелді. Өйткені барлық электрохимиялық процестер "электрод-электролит" бөлу бетінде жүреді. Сондықтан токтың тығыздығы (i) **деген түсінік енгізіледі:**

$$i = \frac{I}{S}\{A/м^2\}$$

9.3.Химиялық және концентрлі поляризация

Редокс жүйеге жұмысшы электрод енгізсе, бірнеше уақыттан соң тепе-теңдік потенциалы орнайды. Келесі теңдеумен анықталады:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{n}\ln\frac{a_{тот-н}}{a_{тотыксыз-н}} \qquad (9.6.)$$

жұмысшы электродқа сырттан кернеу берілсе потенциалы өзгереді. Электролиз процесінде электродтар арасында сырттан салынған потенциал шамасына қарсы бағытталған потенциал айырымы пайда болады. Бұл құбылысты поляризация **деп атайды. Кернеу салынған, ток астындағы электродтық потенциал** (φ_1) **мен тепе-теңдік** (φ) **потенциалдар айырмашылығын** ($\Delta\varphi$) электродтық поляризация **деп атайды:**

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi \qquad (9.7.)$$

Егер осы потенциал **теріс жаққа** ығысса **поляризация катодтық, ал оң жаққа** ығысса **анодтық деп атайды.** Поляризацияның пайда болу себебі - электродтық процесс жылдамдығының төмендеуі. Кез-келген электродтық процесс көп сатылардан тұратын күрделі гетерогенді реакция болып табылады. Мұндай процестің **жылдамдығы ең баяу сатысының жылдамдығымен анықталады.** Кез келген электродтық процесте жүретін сатылар:

1) Электрод бетіне заттың жеткізілуі; 2) электрод бетінде электрохимиялық процестің жүруі; 3) электрод бетіндегі өнімдерді алу.

Электрод бетіне зат 3 әдіспен жеткізіледі:

а) миграция – электр өрісінің градиентінің әсерінен бөлшектердің (иондардың) орын ауыстыруы;

б) молекулярлық диффузия – концентрацияның градиенті арқылы бөлшектердің орын ауыстыруы; **в) конвекция** – қозғалатын ағыс сұйығы арқылы бөлшектердің орын ауыстыруы (араластырғанда).

Поляризацияның екі түрі болады: концентрациялық және химиялық. Электролиз процесі жүргенде анодтық және катодтық кеңістіктегі электролит концентрациясының өзгеруі нәтижесінде концентрациялық поляризация пайда болады.

Гальваникалық тізбек электролиз процесінде өнім заттарының бөлінуі арқылы түзілсе, нәтижесінде химиялық поляризация пайда болады.

Поляризацияның екі түрінде әртүрлі амалдармен азайтуға **(деполяризациялауға)** болады. Концентрациялық поляризацияны ерітіндіні жақсы араластыру арқылы төмендетуге болады. Бірақ толық жою мүмкін емес. Химиялық поляризацияны поляризация туғызатын заттар мен әрекеттесетін заттарды қосу арқылы төмендетуге болады.

Поляризациялық қисықтар деп «салынған кернеудің ток тығыздығына» ($\Delta\varphi = f(I)$ $\varphi_1 = f(I)$) графикалық тәуелділік қисықтарын **(полярограммаларды)** айтады.

Анализдің полярографиялық (вольтамперометриялық) әдісі деген беті үздіксіз жаңарып тұратын сынап (немесе басқа) катодында пайда болатын поляризация процесін қолдануға негізделген әдістерді айтады. Электродтық процестің жылдамдығы **Фик заңы** бойынша тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғыш диффузияларының жылдамдығымен анықталады:

$$m = \frac{DS \cdot \tau (C - C_s)}{\delta} \qquad (9.7.)$$

мұндағы:

C - барлық көлемдегі концентрациясы;

C_s -электрод бетіндегі заттың концентрациясы

δ - диффузиялық қабаттың қалыңдығы;

m - диффузияланатын заттың массасы;

τ - диффузия жүрген уақыты;
S - диффузия жүретін аудан;
Д - диффузиялық коэффициент.

Фарадей заңы бойынша:

$$m=\frac{I\cdot\tau}{F\cdot z} \tag{9.8.}$$

екі жағын теңестірсек:

$$\frac{DS(C-C_s)}{\delta}=\frac{I}{Fz}\Rightarrow I=\frac{DSFz(C-C_s)}{\delta} \tag{9.9.}$$

$$i=\frac{I}{S}$$

ауыстырсақ

$$i=\frac{DFz(C-C_s)}{\delta} \tag{9.10.}$$

Ток тығыздығы диффузиялық қабаттың қалыңдығына және электрод бетіндегі зат концентрациясына тәуелді.

Егер диффузиялық қабаттың қалыңдығы тұрақты шама болса, онда $i=f(C_s)$. Егер электрод бетіндегі зат концентрациясы нөлге тең болса ($C_s=0$) ток тығыздығы шексіз шамасына жетіп, ол жағдайдағы токты **шексіз диффузиялық ток** (I_D) деп атайды:

$$I_D=\frac{DFzC}{\delta} \tag{9.11.}$$

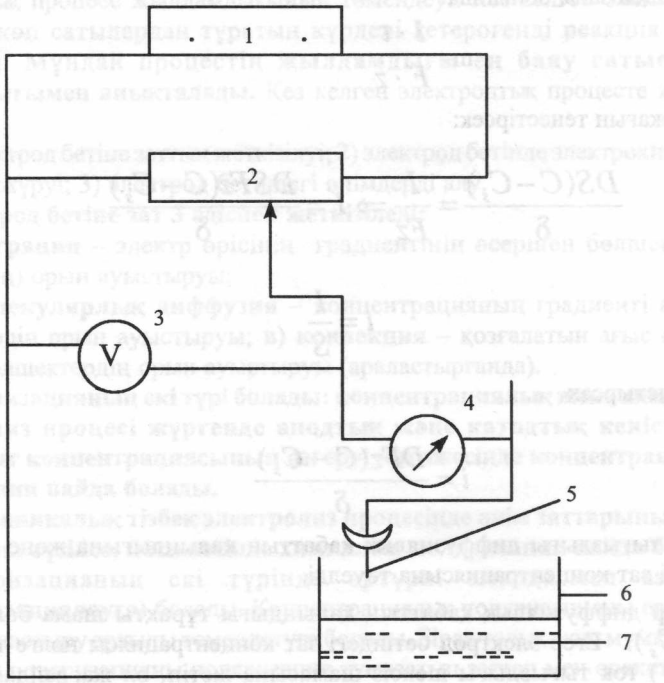
Бұл әдісте сынап тамшылайтын электрод (СТЭ) (9.1. сурет) қолданады. Полярограммалар арқылы ерітіндінің химиялық анализін жасайды.

Полярограммаларды алу үшін катод болып тесіктен үздіксіз тамшылайтын сынап, ал анод ретінде ауданы үлкен, әддетте, ол да сынап қолданады.

Беткейі үлкен, онымен байланысты ток тығыздығы нашар болғандықтан анод поляризацияланбайды. Сондықтан сырттан салынған кернеу катодты поляризациялауға және ерітінідіден өтуге жаратылады. Әртүрлі кернеу шамасында ток күшін өлшей отырып катодтағы поляризацияны анықтауға болады.

Әр түрлі иондардың тотықсыздану потенциалдары да түрлі болады. Қышқыл, бейтарап, негіздік орталарды қолдана отырып зерттелетін ерітіндідегі негізгі иондардың сапалық керек болғанда тіпті сандық анализін жасауға болады.

Полярографиялық анализ **өте сезімтал, тіпті концентрациясы төмен заттарды да анықтауға болады.**

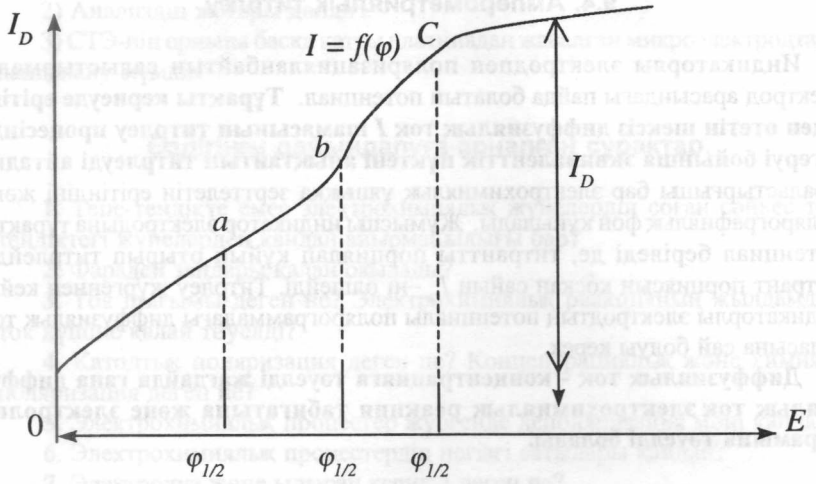


9.1. сурет.Қарапайым полярографиялық құралдың сызбанұсқасы. 1- кернеу көзі; 2-ауыспалы кедергі; 3-вольтметр; 4-микроамперметр (гальванометр); 5- сынап тамшылайтын электрод (СТЭ); 6- полярографиялық ұяшық; 7- қосымша электрод.

Шексіз диффузиялық ток (I_D) тәуелді: электродтағы тотығу-тотықсыздану концентрациясына. Осы тәуелділікті 1932ж. Чех электрохимигі Гейровский ашқан.

$\varphi_{1/2}$ – шексіз ток мағынасының жартысына тең потенциал. Заттың сапалық сипаттамасы. Әр заттың табиғатына тәуелді жартылай толқынының потенциалы болады. Шексіз ток шамасы ерітіндідегі әрекеттесуші заттардың концентрациясына тәуелді.

Шексіз диффузиялық ток I_D шамасы ерітіндідегі әрекеттесетін заттың концентрациясына тәуелді, сондықтан оның шамасы бойынша тотықсызданатын заттардың концентрациясын анықтауға болады:



9.2. Полярографиялық қисықтар.

$$I_D = K \cdot C$$

электроактивті заттың табиғатына тәуелді де, концентрациясына тәуелсіз.

Полярографиялық анализ – электродта заттың тотығу немесе тотықсыздану процестері жүргенде болатын ток күшінің шамасын өлшейтін әдіс. Ток күші сырттан салынған кернеу шамасына тәуелді.

Ток кернеу көзінен реостатқа (2) түседі. 9.1. (сурет). Зерттелетін ерітіндіні полярографиялық ұяшыққа құяды. Беткі ауданы үлкен ыдыс түбіндегі сынап анод ролін атқарады.

Тұрақты қысымда капиллярдан үздіксіз ағып тұрған сынап тамшысы – катод. Тамғандағы сынап тамшысының ауданы өте аз 2-6 мм^2. Радиусы 0,4-0,7 мм. Сондықтан ток күші төмен болғанда іс мағынасы артады.

Зерттелетін ерітіндіні ұяшыққа құяды да, кернеуді үздіксіз арттырады, электрод потенциалы да артады. Тотықсызданатын иондар жоқ болса, ерітіндіден ток тәжірибиелі өтпейді (9.2. суреттегі *а* учаскесі).

Ал тотықсызданатын иондар ерітіндіде болса, тотықсыздану потенциалы бір белгілі шамасына (тотықсыздану потенциалына) жеткеннен кейін иондар разрядталады да, ерітіндіден ток лезде өтеді (суреттегі – в учаскесі).

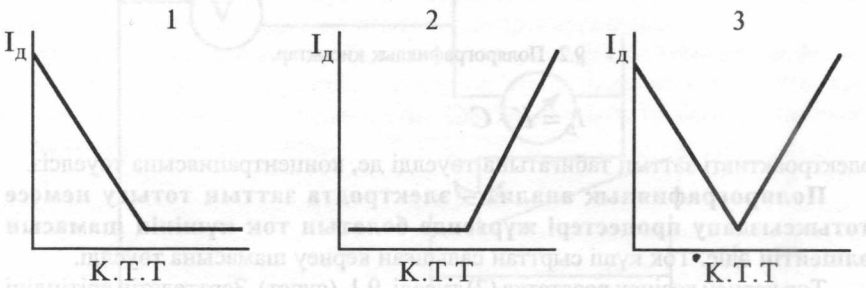
Электрод қабатындағы иондардың барлығы тотықсызданып болғанша J артады. Сынап катоды айналасында иондар азаяды, иондардың ерітіндіден электродқа диффузиясы байқалады. Ток шамасы тұрақтанады да диффузия жылдамдығы анықталады (суреттегі – с учаскесі).

Полярографиялық толқын ($\varphi_{1/2}$)– ток лезде артатын полярограмманың учаскесі. Толқынның орташа нүктесінен абциссаға перпендикуляр түсіре отырып, $\varphi_{1/2}$ анықталады.

9.4. Амперометриялық титрлеу

Индикаторлы электродпен поляризацияланбайтын салыстырмалы электрод арасындағы пайда болатын потенциал. **Тұрақты кернеуде ерітіндіден өтетін шексіз диффузиялық ток *I* шамасының титрлеу процесінде өзгеруі бойынша эквиваленттік нүктені анықтайтын титрлеуді айтады.** Араластырғышы бар электрохимиялық ұяшыққа зерттелетін ерітіндіні және полярографиялық фон құйылады. Жұмысшы индикатор электродына тұрақты потенциал беріледі де, титрантты порциялап құйып отырып титрлейді. Титрант порциясын қосқан сайын I_D –ні өлшейді. Титрлеу жүргеннен кейін индикаторлы электродтың потенциалы полярограммадағы диффузиялық ток саласына сай болуы керек.

Диффузиялық ток - концентрацияға тәуелді жағдайда ғана диффузиялық ток электрохимиялық реакция табиғатына және электролит құрамына тәуелді болады.



9.3. Сурет. Амперометриялық титрлеудің қисықтары

Диффузиялық токқа сәйкес потенциал екі фактормен анықталады. Амперометриялық титрлеудің алдында анықталатын заттың полярограммасы зерттеледі.

Сынап тамшылайтын электродта (СТЭ) титрлегенде катодты толқындарды алғанда индикаторлы электродының потенциалы (0,2-0,3в) теріс жағына $\varphi_{1/2}$ -ге қарағанда, оң жағына 0,2 - 0,3 в, егер анодты толқындарды алғанда орнатады. Титрлеу процесінде анықталатын заттың концентрациясы төмендейді, ал реакция өнімдерінің концентрациясы артады. Эквиваленттік нүктеде анықталатын зат жоқ өнімдердің концентарциясы тұрақты болып келеді де, эквиваленттік нүктеден кейін титранттың концентрациясы артады.

Амперометриялық титрлеу әдісінің жетістігі:

1) Тура полярографиямен салыстырғанда амперометрияның мүмкіндігі кең. Күшті және әлсіз қышқылдар қоспасын титрлеуге болады.

2) Анализдің жоғары дәлдігі.

3) СТЭ-нің орнына басқа қатты платинадан жасалған микроэлектродтарын пайдалану мүмкін.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Тепе-теңдікте емес электрохимиялық жүйелердің соған сәйкес тепе-теңдіктегі жүйелерден қандай айырмашылығы бар?
2. Фарадей заңдары қалай оқылады?
3. Ток шығымы деген не? Электрохимиялық реакцияның жылдамдығы ток күшіне қалай тәуелді?
4. Катодтық поляризация деген не? Концентрациялық және химиялық поляризация деген не?
5. Электрохимиялық процестер жүргенде деполяризация мәні қандай?
6. Электрохимиялық процестердің негізгі сатылары қандай?
7. Электролиз және ыдырау кернеуі деген не?
8. Полярографияның негізі неде?
9. Полярографиялық толқын, жартылай толқынның потенциалы, диффузиялық ток деген не?
10. Сапалық және сандық анализ неге негізделеді?
11. Амперометриялық титреу неге негізделеді?
12. Негізгі амперометриялық титрлеу қисықтарын талдаңыз.

4. Химиялық реакциялардың кинетикасы және катализ

10 Тарау. Химиялық реакциялардың кинетикасы және катализ.

10.1. Химиялық кинетика пәні және фармациядағы маңызы.

Химиялық кинетика биологиялық процестердің жүруін түсіндіруге пайдаланады. Мысалы кеңістікте уақыт бойынша жүретін тірі ағзаның тозу процесін кинетикалық теңдеу түрінде көрсетуге болады.

Химиялық кинетика зерттейді:

а) химиялық реакцияның жылдамдығын;

б) реакцияның жүру механизмін;

в) реакцияның жүруіне әр түрлі факторлардың әсерін.

Химиялық кинетика – екі негізгі бөлімнен тұрады:

а) формальды кинетика – ол реакцияның механизмін ескермей, реакция жылдамдығын тек математикалық түрде сипаттайды.

б) молекулярлық кинетика - химиялық әрекеттесудің механизміне негізделген ілім.

Химиялық кинетиканың фармациядағы мәні:

1. Көптеген дәрілік заттардың әсері - олардың ағзада жүретін реакция жылдамдығымен және механизмімен анықталады.

2. Әр дәрілік заттың жарамдылық мерзімін, сол дәріні сақтағанда жүретін реакция жылдамдығы анықталады.

10.2. Химиялық кинетиканың негізгі түсініктері.

а) **Химиялық реакция жылдамдығы – гомогендік реакциялар үшін көлем бірлігінде немесе гетерогендік реакциялар үшін аудан бірлігінде кесімді уақытта әрекеттесетін молекулалар саны.**

Әрекеттесу саны бір реагенттің моль санының өзгеруімен сипатталатын болса, онда жылдамдық түсінігі басқаша талданады, яғни бұл жағдайда реакция жылдамдығы уақыт бірлігінде реакцияға түсетін заттың концентрацияның өзгеруі.

Реакция жылдамдығы уақыттың функциясы болғандықтан – орташа және шын жылдамдық түсініктері пайдаланылады.

$$W_{орт} = \pm\frac{(C_2 - C_1)}{(t_2 - t_1)} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad (10.1.)$$

$$W_{шын} = \pm \frac{dc}{dt} \qquad (10.2.)$$

Молекулалар өзара соқтығысқанда химиялық реакция жүреді. Реакция жүретін кеңістікте молекулалар саны көп болса, олардың соқтығысуы да жиі болады. Сондықтан да химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесетін заттардың концентрациясына тәуелді болады. Бастапқы заттардың концентрациялары азайған сайын реакция жылдамдығы төмендейді.

Мысалы: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ уақыт бірлігінде сутектің шығыны азоттың шығынынан үш есе көп. N_2 концентрациясының азаюы бойынша есептелген жылдамдық, H_2 концентрациясының азаюы бойынша есептелетін жылдамдыққа тең емес. Мұны түсіндіру үшін екі түсінік енгізіледі:

1) **мәліметті зат бойынша реакция жылдамдығын** анықтау:

$$W_i = \pm \frac{dC}{dt}; \qquad \frac{dC_{N2}}{dt} \neq \frac{dC_{H2}}{dt} \qquad (10.3.)$$

екені белгілі

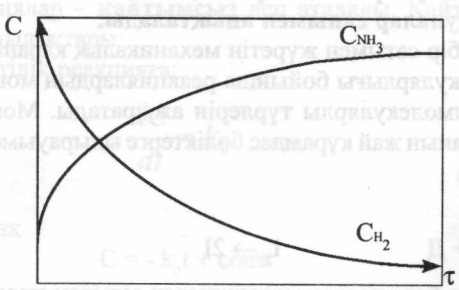
2) **жалпы реакция жылдамдығы**:

$$W = -\frac{dC_{N_2}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{3dt} = +\frac{dC_{NH_3}}{2dt} \qquad (10.4.)$$

Реакция жылдамдығы әр қашанда оң шама болады, теріс белгі қойылады, егер бастапқы заттың шығындалуы бойынша есептелген жылдамдық болса. Реакция жылдамдығының (W) өлшем бірлігі:

моль · $л^{-1}$ · $с^{-1}$ немесе молек · $см^{-3}$. $с^{-1}$.

б) 1865 ж. К. Гульдберг пен П. Вааге реакция жылдамдығының әрекеттесуші заттардың концентрациясына тәуелді екенін анықтады. Бұл тәуелділік **әрекеттесуші массалар заңы** (химиялық кинетиканың негізгі постулаты) деп аталады: **тұрақты температурада химиялық реакцияның**



10.1. сурет. Келтірілген реакцияның әрекеттесуші заты (H_2) және өнімі (NH_3) бойынша кинетикалық қисығы

жылдамдығы стехиометриялық коэффициенттерін дәреже ретінде есепке ала отырып, әрекеттесуші заттар концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал.

Әрекеттесуші массалар заңын математикалық өрнегін төменде келтірілген реакция үшін жазсақ:

$$aA + вB + cC = dD + rR + eE \qquad (10.5.)$$

$$W = K C^{a}_{A} \cdot C_{B}^{в} \cdot C_{C}^{c} \qquad (10.6.)$$

мұндағы: C_A , C_B мен C_C әрекеттесуші заттардың концентрациялары; *а,в,с* – реакция теңдеуіндегі стехиометриялық коэффициенттер;

К – химиялық реакция жылдамдығының тұрақтысы. Физикалық мағынасы: егер әрекеттесетін заттардың концентрациясы бірге тең болса, онда жылдамдық тұрақтысы жылдамдыққа тең болады: *К= W*.

Реакция жылдамдығы көптеген факторларға тәуелді: әрекеттесетін зат табиғатына, концентрациясына, температура, катализатордың бар жоғына.

в) Мәліметті зат болғанда реакция реттілігі деп (10.5.) теңдеуге кіретін концентрациялардың дәреже көрсеткішін айтады:

А заты бойынша реттілік = а
В заты бойынша реттілік = в
С заты бойынша реттілік = с

Ал $(a + в + c) = n$ – қосындысы - **жалпы немесе толық кинетикалық реттілігі. Реакция реті бүтін, оң, теріс, бөлшектік, нөлдік** шамалар бола алады. **Бөлшектік реттілік** аралық сатылармен жүретін **күрделі реакцияға** тән. **Нөлдік реттілік** –заттың әкеліну жылдамдығы оның жаратылу жылдамдығынан жоғары болатын **гетерогенді реакцияларда** байқалады.

Реакция реттілігі – формалды шама, ол оң, теріс, бөлшекті, бүтін, нөль бола алады.

Формалды ұқсайтын реакциялардың реттілігін алдын-ала табуға болмайды.

г) реакция молекулярлығы – реакцияның элементарлы актісіне қатысатын молекулалар санымен анықталады.

Мұндай түсінік бір сатымен жүретін механикалық қарапайым реакцияға қолданылады. Молекулярлығы бойынша реакциялардың мономолекулярлы, екімолекулярлы, үшмолекулярлы түрлерін ажыратады. Мономолекулярлы реакциялар молекуланың жай құрамдас бөліктерге ыдырауымен сипатталады. Ондай реакцияларға

$$A \rightarrow B$$
$$A \rightarrow B + C + Д \qquad I_2 \rightarrow 2I$$

қарапайым құрамдас бөліктеріне молекуланың ыдырау процестері жатады: $CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$.

Екімолекулярлы реакцияларға мына типтегі $-A + B \rightarrow C$; $2A \rightarrow B$; $H_2 + I_2 = 2HI$ реакциялар жатады.

Үшмолекулярлы реакциялар

$$-A + 2B \rightarrow C; \quad 3A \rightarrow B$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Төрт молекуланың (бөлшектің) бір уақытта соқтығысуы мүмкін емес, сондықтан реакция молекулярлығы үштен аспайды.

д) **реакция молекулярлығы мен реттілік түсініктерінің айырмашылығы:**

1. реакция реттілігі деген формалды, ал реакция молекулярлығы деген белгілі физикалық мағынасы бар шама;

2. реакция реттілігі кез келген сандық мағынаға ие бола алады, ал молекулярлық шекті сан – 1, 2, 3;

3. кез келген (күрделі және элементарлы) реакцияға «реакция реттілігі» деген түсінікті қолдануға болады, ал «молекулярлық» деген түсінік химиялық өзгерістің элементарлы актілеріне ғана қолданылады.

10.3. Статистикалық жағдайлардағы 0, I, II, III ретті реакциялардың кинетикасы.

Қайтымсыз реакциялардың кинетикалық заңдылықтарын қарастырсақ. Көптеген химиялық реакция екі жаққа бірдей жүреді, яғни тепе-теңдік жағдай туады:

$$W_{тура} = W_{кері},$$

бұдан

$$W_{жалпы} = W_{тура} + W_{кері} = 0.$$

Екі жаққа бірдей жүретін реакциялар **қайтымды** реакциялар деп аталады. Біржақты реакциялар – **қайтымсыз** деп аталады. Қайтымсыз реакциялар кинетикасы заңдылықтары:

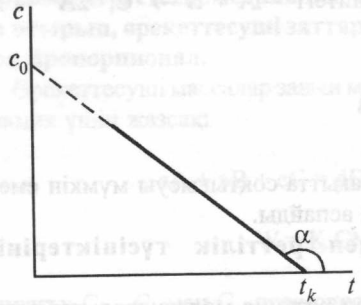
Нөлінші реттілік реакцияға:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \quad \text{төн,} \qquad (10.7.)$$

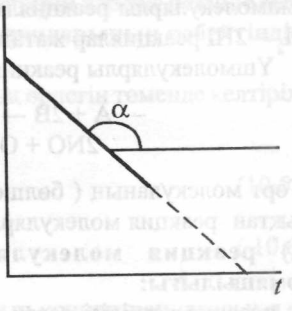
интегралдасақ

$$C = -k_0 t + const \qquad (10.8.)$$

Интегралдау тұрақтысын $t = 0$ және $C = C_0$ –ға кезеңіне тең болған кезде табуға болады. Онда



10.2. 1. сурет. Нөлінші ретті реакция үшін концентрацияның уақыт бойынша өзгеруі



10.2. 2. сурет. Бірінші ретті реакция үшін концентрация логарифмнің уақытқа тәуелділігі

$$\text{const} = C_0 \qquad (10.8.)$$

бұдан

$$C = C_0 - k_0 t \qquad (10.9.)$$

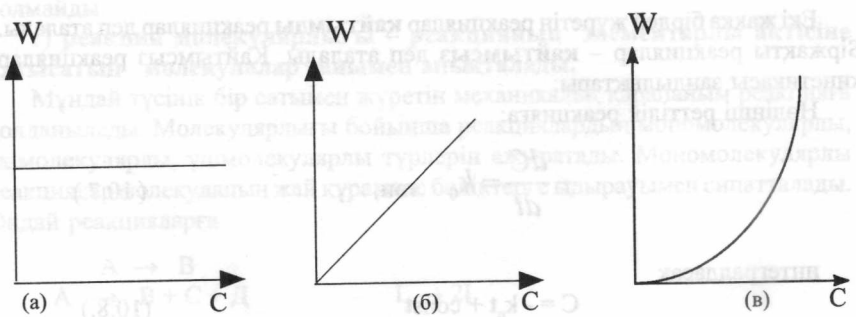
Бұл теңдеу концентрацияның уақытқа сызықты тәуелділігін сипаттайды.

$$tg\,\alpha = k_0 \qquad (10.10.)$$

(10.9) теңдеуден нөлінші ретті реакция үшін $tq\alpha$ кинетикалық теңдеуін табатын болсақ:

$$k_0 = \frac{1}{\tau}(C_0 - C) \qquad (10.10.)$$

k_0 $\{моль/л \cdot с\}$



10.3. сурет. Нөлінші бірінші (*а*), бірінші (б) және екінші (*в*) ретті реакциялар үшін жылдамдықтың концентрация бойынша өзгеруі

(10.10.) теңдеуден k_0 біле отырып реакцияның аяқталу уақытын (τ_k) табуға болады. Егер $t = t_k$, және $C = 0$ болса, онда

$$t_k = \frac{C_0}{K_0} \qquad (10.11.)$$

Егер $C = C_0 / 2$ болса, онда (10.10.) теңдеуіне сай жартылай ыдырау мерзімі тең болады:

$$\tau_{1/2} = C_0/(2\,K_0) \qquad (10.12.)$$

Нөлінші ретті реакцияларда жартылай ыдырау мерзімі бастапқы заттың мөлшеріне пропорционал.

Жартылай ыдырау мерзімі деп алғашқы заттың жартысының реакцияға қатысқан уақытын ($\tau_{1/2}$) айтады.

$$C = \frac{C_0}{2} \quad \text{және } \tau = \tau_{1/2} \qquad (10.13.)$$

бұдан нөлінші ретті реакцияларға:

$$K_0 = \frac{1}{\tau_{1/2}}(C - \frac{C_0}{2}) = \frac{1}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{C_0}{2} \qquad (10.14.)$$

ал жартылай ыдырау мерзімі:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2K_0} \qquad (10.15.)$$

б) **Бірінші ретті реакцияға.**

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 C \qquad (10.16.)$$

бірдей айнымалыларды бөліп $\frac{-dC}{C} = K_1 dt$ енді осы теңдеуді интегралдасақ

$$-\ln C = K_1 t + \text{const} \qquad (10.17.)$$

Реакция басталмай тұрып ($t = 0$), $C = C_0$, ал $\text{const} = -\ln C_0$. Онда $-\ln C = K_1 t - \ln C_0$, ал бірінші ретті реакция үшін кинетикалық теңдеуі:

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \qquad (10.18.)$$

K_1 – бірінші ретті реакциялардың жылдамдық тұрақтысы;
C_0 – заттың бастапқы уақыттағы концентрациясы;
C – t уақыттан кейінгі концентрациясы;
K_1 өлшем бірлігі $\{мин^{-1}, с^{-1}\}$ Бірінші ретті реакцияларға:

$$K_1 = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{C_0 \cdot 2}{C} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2 \qquad (10.19.)$$

жартылай ыдырау мерзімі:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} = \frac{2{,}303 \cdot \lg 2}{K_1} = \frac{0{,}69}{K_1} \qquad (10.20.)$$

в) Екінші ретті реакцияларға. Реакция жылдамдығы анықталады:

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C_1 \cdot C_2 \qquad (10.21.)$$

егер $C_1 = C_2$ онда

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 \qquad (10.22.)$$

айнымаларды бөліп, интегралдап $-\frac{dC}{C^2} = K_2 \cdot dt$; $\frac{1}{C} = K_2 + +const = 0$;

болғанда, $C = C_0$ және $const = 1/C_0$, онда

$$\frac{1}{C} = K_2 t + \frac{1}{C_0}$$

$$K_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C} \qquad (10.23)$$

Егер $C = C_0|2$, ал

$$K_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C} \qquad (10.24.)$$

кинетикалық теңдеуі. Өлшем бірлігі: $K_2 = л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$

Екінші ретті реакциялардың жартылай ыдырау мерзімі:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 K_2} \qquad (10.25.)$$

г) Үшінші ретті реакцияларға. Үшінші ретті реакциялардың жылдамдығы анықталады келесі теңдеумен:

$$W = - dc / dt = k_3 C_1 \cdot C_2 \cdot C_3,$$

егер

$$C_1 = C_2 = C_3$$

онда

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_3 C^3 \qquad (10.26.)$$

Айнымалыларды бөліп интегралдасақ

$$\frac{-dC}{C^3} = k_3 dt, \quad \frac{1}{2C^2} = K_3 t + const$$

интеграл тұрақтысын $t = 0$, $C = C_0$ болғанда анықтаймыз, онда $const = 1/2C_0^2$, бұдан

$$\frac{1}{2C^2} = K_3 t + \frac{1}{2C}$$

және

$$K_3 = \frac{1}{\tau} \frac{(C_0^2 - C)}{2C_0^2 C^2} \qquad (10.27.)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K_3} \cdot \frac{C_0^2 - (\frac{1}{2} C_0)^2}{2C_0^2 (\frac{1}{2} C_0)^2} =$$

$$= \frac{1}{K_3} \cdot \frac{C_0^2 - \frac{1}{4} C_0^2}{2C_0^2 \frac{1}{4} C_0^2} = \frac{1}{K_3} \cdot \frac{3}{2C_0^2} \qquad (10.28.)$$

Үшінші ретті реакцияларға жартылай ыдырау мерзімі әрекеттесуші заттардың бастапқы концентрацияларының квадратына кері пропорционал.

10.2. кесте. Кинетикалық мәліметтердің реакция реттілігіне тәуелділігі

Реакция реттілігі	Реакция жылдамдығының теңдеуі	Интегралдау теңдеу	Жылдамдық тұрақтысының бірлігі	Уақытқа сызықты байланысты концентрация функциясы	$\tau_{1/2}$
0	$-dC/dt=K_0$	$C_0-C=K_0t$	моль/л·с	C	$C_0/2K_0$
1	$-dC/dt=K_1C$	$\ln C_0/C=K_1t$	$с^{-1}$	lnC	$\ln2/K_1$
2	$-dC/dt=K_2C^2$	$1/C-1/C_0=K_2t$	л/моль·с	1/C	$1/C_0K_2$
3	$-dC/dt=K_3C^3$	$1/C^2-1/C_0^2=K_3t$	$л^2/моль^2с$	$1/C^2$	$3/2K_3C_0^2$

10.4. Температураның химиялық реакция жылдамдығына әсері. Вант- Гоффтың жуықталған ережесі.

Химиялық реакцияның температурасы артқан сайын оның жылдамдығы да артады, бірақ бұл ереже кейбір үшінші ретті реакциялар мен биохимиялық реакциялар бағынбайды.

Кинетикалық теңдеу бойынша:

$$W = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Температураның әсерінен реакцияның жылдамдық константасы жылдамдығы да өзгереді. Температураның реакция жылдамдығына әсері температуралық коэффициентпен (γ) өрнектеледі.

Температуралық коэффициент (γ), температура әрбір 10°С артқанда, реакция жылдамдығының қаншалықты артатынын көрсетеді:

$$\gamma = \frac{k_{t_2+10}}{k_{t_1}} \qquad (10.29.)$$

Бұл шарт жоғарғы температура кезінде орындалмайды, себебі температуралық коэффициент бірге жақындай өз тұрақтылығын жоғалтады.

Вант-Гофф ережесі бойынша: көптеген гомогенді реакциялар үшін температураның әрбір 10°С-ға артуы реакция жылдамдығын 2-4 есе арттырады, яғни γ = 2-4.

Вант-Гофф теңдеуінің өрнектелуі:

$$W_{T_2} = W_{T_1} * (\gamma)^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad ; \quad \tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \qquad (10.30.)$$

Вант-Гофф ережесіне негізделе отырып, дәрілердің жарамдылық мерзімін анықтау үшін **"Дәрілік заттардың жедел ескіру"** әдісі жасалынған. Дәрілік затты жоғарғы температураның бір интервал аралығында белгілі уақыт ұстайды. Содан кейін дәрілік заттың ыдыраған мөлшерін тауып сақтаудың стандартты температурасын есептейді (298К).

Дәрілік заттардың ыдырау процесін бірінші ретті реакцияларға жатқызады.

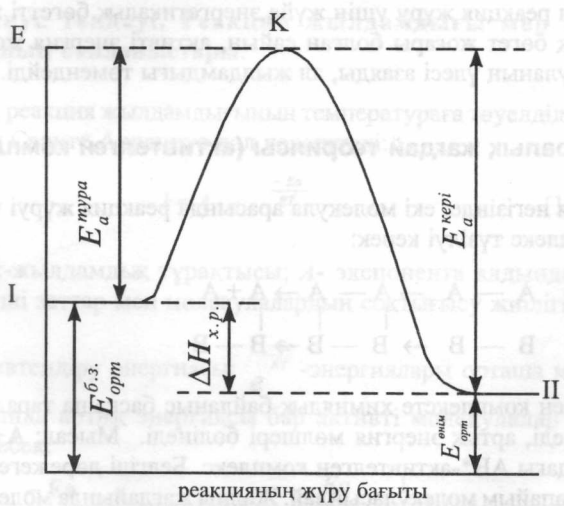
10.5.Аррениус теориясы. Активтендіру энергиясы.

Активті соқтығысу теориясының негізін Севанте Аррениус қалаған. Теорияның негізгі идеясы активті молекулалардың түзілуінің нәтижесінде қарапайым химиялық реакция негізделген.

Молекулалар әрекеттесу үшін олардың өзара соқтығысуы қажет. Егер әрбір соқтығысудың нәтижесінде молекулалар өзара әрекетті болғанда, реакция лезде жүріп қопарылып кетер еді.

Молекулалар соқтығысу нәтижесінде өнім түзілуі үшін 2 шарт орындалуы керек: 1) атом аралық байланыс үзілу үшін әрекеттесетін заттардың бір-бірімен соқтығысу күші жоғары болу керек; 2) бастапқы молекулалардың бір-біріне бағытталуы белгілі болу керек.

Активті соқтығысу теориясы бойынша реакция жылдамдығы: а) моле-



10.3. сурет. Экзотермиялық реакцияда энергияның өзгеруі

кулалардың соқтығысу жиілігімен; б) күшті соқтығысулардың жоғары үлесімен; в) дұрыс ориентацияланған молекулалардың үлесімен анықталады.

Егер молекулалардың энергия қоры орташадан жоғары болса ғана молекулааралық соқтығысу күшті болады. Бұл артық энергия, энергетикалық бөгетті жеңу үшін қажет. Оларға: а) соқтығысқан бөлшектер қабығының тебісу энергиясы, б) ескі байланыстарды үзу энергиясы жатады.

Артық энергия мөлшері активтендіру энергиясы немесе басқаша айтқанда **орташа энергиялы молекулаларға химиялық реакция туғыза алатындай берілетін қосымша, минималды энергияны - активтендіру энергиясы Еа {КДж/моль} деп атайды.**

Активтендіру энергиясы тәуелді:

1) молекулалар құрылысына,

2) реакцияға түсетін молекулалардың активтендіру энергиясының шамасына. Әр реакция өзінің белгілі активтендіру энергиясымен сипатталады. Мысалы экзотермиялық реакция:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Q \qquad \Delta H < 0 энергия коры$$

Реакциядағы өнім заттарының энергиясы (E_2<E_1)s бастапқы заттардың энергия қорынан төмен.

I және II деңгейдегі (10.3. сурет) энергия айырмашылығы реакцияның жылу эффектісіне тең:

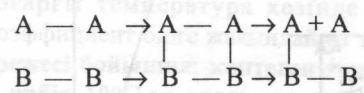
$$\Delta H = \mathbf{E}_a^{\text{тура}} - \mathbf{E}_a^{\text{кері}} < 0 \qquad (10.31.)$$

К - соқтығысу нәтижелі болғызатын молекулалардың минималды энергия қорын анықтайтын нүкте. *К* нүктесімен I деңгейдегі энергия айырмашылығы – тура реакцияның активтендіру энергиясы; ал *К* нүктенің II деңгейдегі энергияның айырмашылығы - кері реакцияның активтендіру энергиясы.

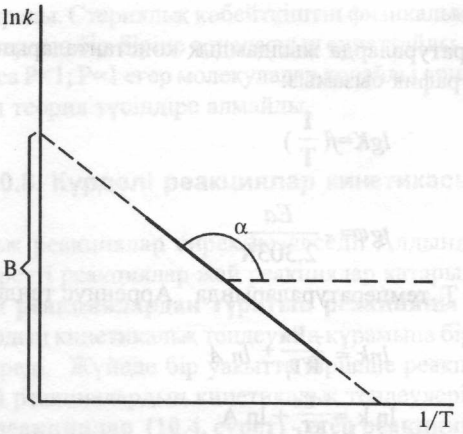
Сондықтан реакция жүру үшін жүйе энергетикалық бөгетті жеңуі керек. Энергетикалық бөгет жоғары болған сайын, активті энергия жоғарылайды, активті молекуланың үлесі азаяды, ал жылдамдығы төмендейді.

10.6.Аралық жағдай теориясы (активтелген комплекс)

Бұл теория негізінде: екі молекула арасында реакция жүруі үшін аралық тұрақсыз комплекс түзілуі керек:



Активтелген комплексте химиялық байланыс басқаша таралып реакция өнімдері түзіледі, артық энергия мөлшері бөлінеді. Мысал: A+B →AB*→ өнімдері, мұндағы AB*-активтелген комплекс. Белгілі дәрежеге дейін оның қасиеттері қарапайым молекуласындай. Жалпы жағдайында молекулалар бір-біріне жақындап әр түрлі конфигурацияны қабылдайды. Бірақ реакция



10.4. сурет. Аррениус коэффициентерін тәжирибелік анықтау әдістері

молекулалардың ориентациясының энергиясы минималды шамасына сәйкес болғанда ғана жүреді. Активті молекулалардың ішкі химиялық байланыстары әлсіз болады. Бұл олардың оңай әрекеттесуіне мүмкіндік береді. Активтендіру энергиясы әрекеттесетін молекулалар жақындағанда молекулааралық тебу күштерін жеңуге және молекуладағы байланыстарды әлсіздетуге, жүзуге жұмсалады.

10.7. Активтік соқтығысулар теориясы.

Аррениус теңдеуі. Реакция жылдамдығы мен активтендіру энергиясының байланыстары.

1889 ж. реакция жылдамдығының температураға тәуелділігін тәжирибеге негізделген Сванте Аррениус дәл көрсеттеді:

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad (10.32.)$$

мұндағы: *k*-жылдамдық тұрақтысы; *A*- экспонента алдындағы көбейткіш. Әрекеттесуші заттар мен молекулалардың соқтығысу жиілігін көрсетеді;

Ea-активтендіру энергиясы; $e^{\frac{-Ea}{RT}}$ -энергиялары орташа молекулалармен салыстырғанда артық энергиясы бар активті молекулалар үлесі.Теңдеуді логарифмдесек:

$$lnK = \frac{-\mathbf{Ea}}{\mathbf{RT}} + lnA, \text{ одан } lgK = -\frac{Ea}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} + lgA$$

Әр түрлі температураларда жылдамдық константаларының тәжірибелік нәтижелерін алып график сызамыз:

$$lgK=f(\frac{1}{T})$$

$$tg\varphi = -\frac{Ea}{2{,}303R} \qquad (10.33.)$$

Екінші T_1 және T_2 температураларында Аррениус теңдеуі:

$$lnk_1 = \frac{-Ea}{RT_1} + ln\,A \qquad (10.34.)$$

$$\ln k_2 = \frac{-Ea}{RT_2} + \ln A \qquad (10.35.).$$

(10.35.) - ші теңдеуден (10.34.) алсақ

$$\Rightarrow \ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{-Ea}{RT_2} + \frac{-Ea}{RT_1}\text{, бұдан } \ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{Ea}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \qquad (10.36.)$$

Аррениус формуласы арқылы реакция жылдамдығының сандық мағынасын анықтауға болады. Қарапайым реакциялардың реакция жылдамдығының тәжірибесі және теориялық мәндері сәйкес.

$$Ea = \frac{\ln\frac{k_2}{k_1} RT_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \qquad (10.37.)$$

К тәж. ∠ К теор.
Мысал: $2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2$
К тәж. / К теор. = 0,05 = Р

Бұл активтелген молекулалардың соқтығысуларының барлығы реакция тудыра беретінін көрсетеді.

$$K = pA * e^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad (10.38.)$$

Аррениус теңдеуі бойынша реакцияның жылдамдығын есептеуге мүмкіндік береді. Жай реакциялар үшін тәжирибе мен теорияның сәйкестілігі байқалады. Көптеген жағдайларда олай бола бермейді, сондықтан ауытқуларды есепке алу үшін эмпирикалық көбейткіш енгізіледі.

Сондықтан теория мен тәжірибені сәйкестендіру үшін стериялық көбейткіш (Р) деген ұғым енгізілді.

Соқтығысу кезінде молекулалар белгілі бір бағыттағы соқтығысулары

ғана реакция тудырады. Стериялық көбейткіштің физикалық мәні: соқтығысу кезінде молекулалардың бір-біріне орналасуын сипаттайды. Егер молекулалар қолайсыз орналасса P<1; P=1 егер молекулалар қолайлы орналасса. P>1 болған жағдайды аталған теория түсіндіре алмайды.

10.8. Күрделі реакциялар кинетикасы.

Жай химиялық реакциялар сирек кездеседі. Алдында қарастырылған нөлінші- үшінші ретті реакциялар жай реакциялар қатарына жатады.

Бірнеше жай реакциялардан тұратын реакцияны күрделі реакция деп атайды. Олардың кинетикалық теңдеуінің құрамына бірнеше жылдамдық константалары кіреді. Жүйеде бір уақытта бірнеше реакция жүретін болса, әрқайсысына жай реакциялардың кинетикалық теңдеулерін қолданады.

Параллель реакциялар (10.4. сурет) - егер реакцияға түсетін бастапқы заттар бір, екі және одан да көп бағытта әрекеттесетін болса:

А затының толық реакцияға түсуі екі жылдамдықтың қосындысына тең

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \qquad (10.40.)$$

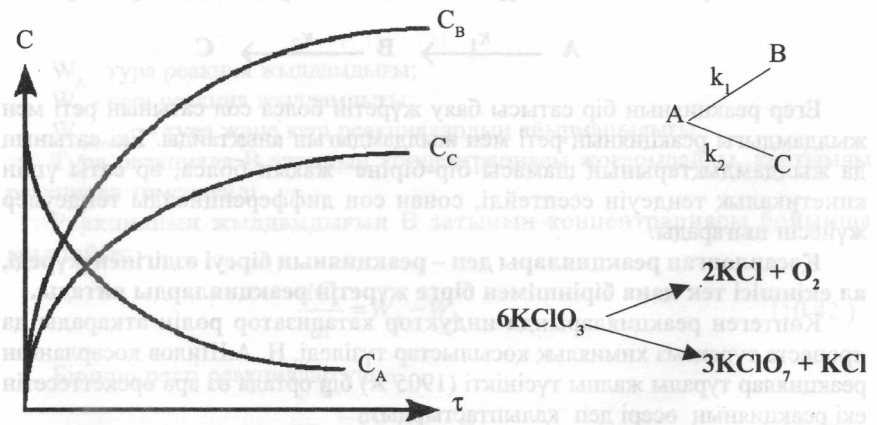
немесе

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{OA} - x_1) + k_2(C_{OA} - x_2);\ x = x_1 + x_2$$

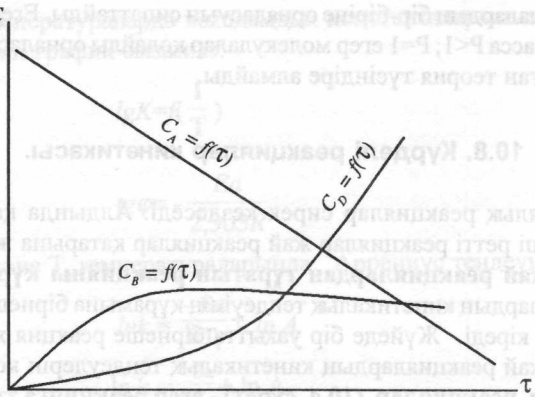
C_{OA} - А затының бастапқы концентрациясы;

k_1, k_2 - бірінші және екінші реакциялардың константасы;

$x = x_1 + x_2$ - екі реакция бойынша әрекеттескен заттардың мөлшері. (10.40.) теңдеу 1 ретті реакциялардың кинетикалық теңдеуіне ұқсас, сондықтан оның интегралдауы келесі өрнекті береді:



10.4. Параллельді реакциялар үшін әрекеттесуші заттар концентрацияларының уақыт бойынша өзгеруі.



10.5. Кезектес реакциялар үшін әрекеттесуші заттар концентрацияларының уақыт бойынша өзгеруі.

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} ln \frac{C_{OA}}{C_{OA} - x} \qquad (10.41.)$$

Кезектес реакциялар – бірнеше сатыдан тұратын, бірінен кейін бірі сатылай жүретін реакцияларды айтады.

Мысалы үш сахарид қышқылдық ортадағы гидролизі:

$$C_{18}H_{32}O_{16} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6$$

Екі молекулалық сатыдан тұратын тізбектелген реакцияны қарастырайық:

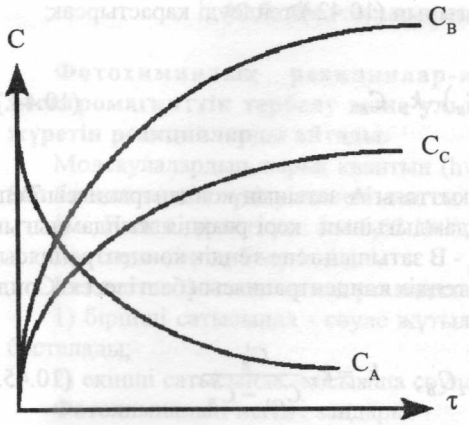
$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

Егер реакцияның бір сатысы баяу жүретін болса сол сатының реті мен жылдамдығы реакцияның реті мен жылдамдығын анықтайды. Екі сатының да жылдамдықтарының шамасы бір-біріне жақын болса, әр саты үшін кинетикалық теңдеуін есептейді, сонан соң дифференциалды теңдеулер жүйесін шығарады.

Қосарланған реакциялары деп – реакцияның біреуі өздігінен жүреді, ал екіншісі тек қана біріншімен бірге жүретін реакцияларды айтады.

Көптеген реакцияларында индуктор катализатор рөлін атқарады да процесте тұрақсыз химиялық қосылыстар түзіледі. Н. А.Шилов қосарланған реакциялар туралы жалпы түсінікті (1905 ж) бір ортада өз ара әрекеттесетін екі реакцияның әсері деп қалыптастырды.

Индуктор концентрациясының уақытқа тәуелді өзгеру бойынша қосарлану реакциялары үш топқа жіктеледі:



$$A + B \xrightarrow{k_1} M$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} N$$

$$HJ + H_2O_2 \xrightarrow{k_1}$$

$$FeSO_4 + H_2O_2 \xrightarrow{k_2}$$

A (H_2O_2) – актор
B ($FeSO_4$) – индуктор
C(HJ) – акцептор

10.6. Қосарлану реакциялары үшін әрекеттесуші заттар концентрацияларының уақыт бойынша өзгеруі.

а) реакция кезінде индуктордың концентрациясы төмендейтін;
б) индуктордың концентрациясы өзгермейтін – катализ;
в) индуктордың концентрациясы жоғарылайтын- автокатализ.

Индуктордың катализатордан айырмашылығы реакция жүргенде ол жаратылады.

Қайтымды реакциялар - екі бағытта, бір уақытта жүретін реакциялар.

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

W_A - тура реакция жылдамдығы;
W_B - кері реакция жылдамдығы;
$W_{қайтымды}$ - тура және кері реакциялардың айырмашылығы.

Тура реакцияда В затының концентрациясы жоғарылайды, қайтымды реакцияда төмендейді.

Реакцияның жылдамдығын В затының концентрациясы бойынша анықтайық:

$$\frac{dC_в}{dt} = W_A - W_B \qquad (10.42.)$$

Бірінші ретті реакциялар үшін

$$W = \frac{-dC}{dt} = k_1 \cdot C \qquad (10.43.)$$

(10.43.) теңдеуін есепке ала отырып (10.42.) теңдеуді қарастырсақ:

$$\frac{dC_в}{dt} = k_1(C_{OA} - C_B) - k_2 \cdot C_B \qquad (10.44.)$$

$C_{OA} - C_B = C_A$ - берілген уақыттағы А затының концентрациясы.Тепе-теңдік жадай тура реакція жылдамдығының кері реакція жылдамдығына теңдігімен сипатталады. Егер C'_B - В затының тепе-теңдік концентрациясын, ал $C_{OA} - C'_B$ - А затының тепе- теңдік концентрациясын белгілесек. Сонда:

$$k_1(C_{OA} - C'_B) = k_2 C'_B; \quad k_1 = k_2 \frac{C'_B}{C_{OA} - C'_B} \qquad (10.45.)$$

(10.44.) және (10.45.) теңдеулер жүйесін шығару арқылы $к_1$ және $к_2$ – жылдамдық константаларын анықтауға болады.

Тізбектелген реакциялар – радикал, атомдар немесе бондар қатысуымен жүретін және қайталанып келетін сатыларының саны өте көп реакциялар.

Бос радикалдардың түзілуі заттың (квант жарығын немесе электр разрядын сіңіргендегі) энергиясының жаратылуымен байланысты. Тізбекті реакцияның мысалы болып табылатын хлор мен сутекті сәуленің әсерінен жүретін қосылу реакциясын қарастырайық. Он 1918 жылы В.Нернст зерттеген болатын. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

а) Тармақталмаған тізбектелген реакциялар.

Бұл процесті үш сатыдан тұрады деп қарастыруға болады:

1) Тізбектің тууы: Cl_2 алсақ : $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \bullet Cl + \bullet Cl$

2) Тізбектің дамуы: $\bullet Cl + H_2 \rightarrow HCl + \bullet H; \bullet H + Cl_2 \rightarrow HCl + \bullet Cl$

3) Тізбектің үзілуі:
$$\bullet H + \bullet H \rightarrow H_2$$
$$\bullet Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$
$$\bullet H + \bullet Cl \rightarrow HCl$$

б) Тармақталған - әр активті бөлшек (атом немесе бос радикал) бір емес, ең азы екі жаңа активті бөлшек туғызады. Тармақталған тізбекті реакциялардың мысалы ретінде сутектің тотығу реакциясын қарастыруға болады:

1) тізбектің тууы $H_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} \bullet OH + \bullet OH$

2) тізбектің дамуы
$$\bullet OH + H_2 \rightarrow H_2O + \bullet H$$
$$\bullet H + O_2 \rightarrow \bullet O + \bullet OH$$
$$\bullet O + H_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet H$$

3) тізбектің үзілуі
$$\bullet H + \bullet H \rightarrow H_2$$
$$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$$

Тізбектің үзілуінің нәтижесінде адам ағзасында Е және С витаминдері түзіледі.

10.9. Фотохимиялық реакциялар.

Фотохимиялық реакциялар-көзге көрінетін сәулелердің электромагниттік тербелу және ультракүлгін бөліктерінің әсерінен жүретін реакцияларды айтады.

Молекулалардың жарық квантын (hν) жұтып реакция тұғызуға қабілеті бар бөлшектердің түзілуіне негізделген.

h - Планк тұрақтысы: $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

ν - сәуленің тербелу жиілігі.

Кез келген фотохимиялық реакциялар екі сатыдан тұрады:

1) бірінші сатысында - сәуле жұтылғанда активті бөлшектердің түзілуі басталады;

2) екінші сатысында -қосымша сәулені керек етпейді.

Фотохимияның негізгі заңдары:

Гроттус заңы (1817ж.), немесе фотохимияның бірінші заңы **«Химиялық қоспада тек жұтылатын сәулелер ғана химиялық активті болады ».**

Эйнштеин заңы (1912ж)- **"Жұтылатын сәуленің әрбір кванты тек бір молекуланы түрлендіруге қатысады"**

$$n_p = n_\phi = \frac{E}{h\nu} \qquad (10.46.)$$

мұндағы: n_p - әрекеттескен молекулалар саны; n_ϕ - жұтылған сәуленің квант саны; E - жұтылған сәуленің энергия мөлшері. **Вант-Гофф заңы** (1904ж.)

«Химиялық өзгерген зат мөлшері жұтылған сәуле энергиясының мөлшеріне тәуелді». Фотохимиялық реакциялардың сандық сипаттамасы (h)-кванттық шығымы болып табылады. Ол әрекеттескен молекула санының жұтылған сәуле кванттарының жалпы санына қатынасы:

$$h = \frac{n_p}{n_\phi} \qquad (10.47.)$$

Көптеген ерітінділерде жүретін реакцияларға $h < 1$, өйткені активті бөлшектер еріткіш молекулаларымен әрекеттескенде энергиясын жоғалтады.

$$W = \frac{dn_P}{dt} = \eta \frac{dn_\phi}{dt} \qquad dn_P = \eta \cdot dn_\Phi \qquad (10.48.)$$

Температураның 10°С-ға артуы фотохимиялық реакциялардың жылдамдығын 1,2-1,5 есе арттырады. (γ=1,2-1,5)

Бастапқы реакциялардағы молекулалардың жұтқан сәуле энергиясы өте көп болғандықтан температураның артуы оны аз өзгертеді, сондықтан температуралық коэффициент шамасы төмен болады.

Сенсибилизаторлар - сәуле энергиясын жұтып, оны кейінгі реакцияға түсетін реагенттерге беретін заттар.

$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu}$ көмірсутектер (сенсибилизатор ролін хлорофилл атқарады)

10.10. Гетерогенді реакциялардың ерекшеліктері.

Фазалар жанасқан бетінде жүретін процесстерді гетерогендік деп айтады. Фармацевтикалық өндірісіндегі көптеген процестер гетерогенді.

Мысалы: фенамин, фенацетин, бензомон синтездегенде, қатты катализатор қатысымен альдегид пен кетондардан қанықкан аммиак ерітінділерінде сутекпен тотықсыздандырады аминдер алады, қатты катализаторлар (Fe, Ni, Cu) қатысымен галоген-туындылар өндірісінде диазепам, оксозил, хлоракон алады.

Гетерогенді процестер жылдамдығы жүйенің араласқанына тәуелді.

Араластырғанда жүйенің барлық көлемінде концентрация теңеседі, ал жанасу бетінде азғантай араласпаған қабат қалады. Бұл қабатта концентрацияның теңесуі диффузия арқылы жүреді. Егер C_0 – диффузия қабаттағы заттар концентрация, ал С-көлемдік тұтас фазадағы зат концентрациясы болса, онда (C_0-C_1) концентрациялар айырмашылығы көп болған сайын диффузия жылдамдығы артады.Еру процестерінен тәжрибелі алынған гетерогенді процестің жылдамдығы А.Н.Щукаревтің теңдеуімен анықталады:

$$\frac{dc}{dt} = kS(C_0 - C) \text{немесе} W = \frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta \cdot dt}(C_0 - C) = \beta(C_0 - C_1) \qquad (10.49.)$$

$\frac{dc}{dt}$ – қарастырылған фаза көлеміндегі құрамның өзгеру жылдамдығы;

D-диффузия коэффициенті;

$k = \frac{D}{\delta}$ – еру коэффициенті;

δ - диффузия қабатының қалыңдығы;

$\beta = \frac{DS}{\delta}$ – масса алмастыру коэффициенті.

Бұл теңдеу диффузионды процестерді сипаттайтын Фиктың бірінші заңымен байланысты:

$$m = DST\left(\frac{\Delta C}{\Delta X}\right) - \qquad (10.50.)$$

Фиктің бірінші заңы: уақыт бірлігінде (t) концентрациясы - C_1 қабатынан концентрациясы C_2 - екінші қабатына, қабаттар арасы - ΔX, диффузия арқылы өткен заттың массасы ыдыстың көлденең қимасының ауданына - (S), концентрациялар айырмашылығы ΔC-ға тура пропор-

ционал, ал қабаттар арасындағы қашықтыққа кері пропорционал (ΔX).

Диффузия коэффициенті зат табиғаты және температураға тәуелді. **Фиктің екінші заңы берілген нүктедегі концентрацияның уақыт бойынша тәуелділігін өрнектейді:**

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \qquad (10.51.)$$

Гетерогенді реакцияның жылдамдығына қалай әсер ету эффективті болатынын реакция жылдамдығын анықтайтын қай сатысының жылдамдығы екенін білу керек.

Егер гетерогенді процесте ең баяу жүретін сатысы диффузия болса, яғни процесс диффузиялық, оған бірінші ретті теңдеуді қолдануға болады:

$$W_д = \frac{-dc}{dt} = k_1 C \qquad (10.52.)$$

Егер жанасу бетінде химиялық әрекеттесу басымды сатысы болса, онда процесс кинетикалық салада да деп есептеліп, берілген реакцияны сипаттайтын теңдеуді пайдаланылады.

Заттың диффузия арқылы келу жылдамдығы жанасу бетіндегі реакция жылдамдығына тең болған $W_д = Wp$ стационарлы жағдайды қарастырсақ. Стационарлық диффузия Фиктің бірінші заңымен сипатталады.

$$Wp = k_1 C \qquad (10.53.)$$

$W_д = Wp$ болғандықтан

$$W_д = \beta(C_0 - C) \qquad (10.54.)$$

$k_1 C = \beta(C_0 - C_1)$ $\qquad \beta \cdot C_0 = \beta \cdot C + k_1 C = C(\beta + k_1)$,

бұдан реакция жылдамдығының теңдеуін аламыз:

$$C = \frac{\beta}{k_1 + \beta} \cdot C_0$$

$$Wp = \frac{k_1 \cdot \beta}{k_1 + \beta} \cdot C_0 \qquad (10.55.)$$

1. Егер $k_1 >> \beta \Rightarrow Wp = \beta \cdot C_0$ – реакция диффузионды режимде жүреді, процестің жылдамдығы масса алмасу коэффициентімен анықталады.

2. Егер $k_1 << \beta \Rightarrow Wp = k_1 \cdot C_0$ реакция кинетикалық салада жүреді.

Егер жылдамдықтар арасында үлкен айырмашылығы болмаса, онда реакция жылдамдығы осы екі сатының қатынасымен анықталады.

Типтік есептерді шығару:

1 мысал. А және В заттары арасында реакция 2А + В = С теңдеуі бойынша жүреді. А затының концентрациясы 6 моль/л, ал В затының – 5 моль/л. Химиялық реакциясының жылдамдық константасы 0.5 $л^2 * ммоль^{-2} * с^{-1}$. Химиялық реакция жылдамдамдығын алғашқы және В затының реакциялық қоспасында 45% қалған кезеңді есептеңіз.

Шығарылуы: массалар әрекеттесуші заңы бойынша химиялық реакция жылдамдығы стехиометриялық коэффициенттерін дәреже ретінде алып, әрекеттесуші заттар концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал. Сондықтан, біздің мысалдағы теңдеу үшін: $W = kc^2_A c_B$

Алғашқы кезеңдегі химиялық реакция жылдамдығы тең:

$$W_1 = 0.5 \cdot 6^2 \cdot 5 = 90{,}0 \text{ моль}_x с^{-1} л^{-1}$$

Бірнеше уақыттан кейін реакциондық қоспада В заттың 45% қалады, яғни В заттың концентрациясы $5_x 0{,}45 = 2{,}25$ моль/л тең болады. Демек В заттың концентрациясы азайды 5 – 2,25 = 2,75 моль/л. А және В заттарының өзара қатынасы 2:1 болғандықтан, А затының концентрациясы 5,5 моль/л ($2{,}75_x 2$) азайды да 0,5 моль/л (6,0-5,5) тең болды сондықтан:

$$W_2 = 0{,}5(0{,}5)^2{}_x 2{,}25 = 0{,}28 \text{ моль}_x л^{-1}{}_x с^{-1}$$

2 мысал: Этилсірке эфирінің калий гидроксидімен сабындану реакциясы екінші ретті реакция болып табылады:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Реакция басталғанына 10 минут өткен соң КОН концентрациясы 0,04 моль/л тең болды. Бастапқы заттардың 75% әрекеттесу үшін неше уақыт қажет? Бастапқы заттардың алғашқы концентрациялары бірдей де 0,1 моль/л тең.

Шығарылуы*:* Екінші текті реакция жылдамдық константаларын анықтау үшін қолданылатын формула:

$$k = \frac{2.303}{\tau} * \frac{1}{c_A - c_B} * \lg \frac{c_B(c_A - x_A)}{c_A(c_B - x_B)},$$

мұндағы C_A және C_B – әрекеттесуші заттардың бастапқы концентрациялары, моль/л; x_A және x_B – уақыттың τ кезеңдегі реакцияға түскен әрекеттеуші заттардың моль саны.

Егер бастапқы заттардың алғашқы концентрациялары тең болса, екінші ретті реакциялардың жылдамдық константасын анықтау үшін қарапайым теңдеу қолданылады:

$$k = \frac{1}{\tau} * \frac{x}{c(c-x)}$$

мұндағы:

С – әрекеттесуші заттардың бастапқы концентрациясы, моль/л; х – реакция басталған соң τ уақытындағы реакцияға түскен заттардың моль саны.

Реакция жүргеніне 10 минут өткен соң 0,1- 0,04 = 0,06 моль КОН реакцияға түседі. КОН концентрациясы мен реакция жүру уақыты бойынша реакция жылдамдығының константасын анықтаймыз:

$$k = \frac{1}{10} * \frac{0.6}{0.1*(0.1-0.06)} = 1.5 \text{ л}_{\text{х}}\text{мин}^{-1}{}_{\text{х}}\text{моль}^{-1}$$

Есеп сурағына жауап беру үшін жоғары келтірілген теңдеуді салыстырмалы шығару кажет:

$$\tau = \frac{x}{kc(c-x)} = \frac{0.1*0.75}{1.5*0.1(0.1-0.1*0.75)} = 20 \text{ мин.}$$

Бастапқы кезеңнен кейін 20 минутта реакциясының 75% бітеді.

3 мысал: Егер жүйеде қысым 4 есе артса, $2CO+O_2=2CO_2$ тура реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

Шығарылуы: Жүйе қысымы 4 есе артса, жүйе көлемі 4 есе азаяды, ал әрекеттесуші заттар концентрациясы 4 есе артады. Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес реакцияның бастапқы жылдамдығы тең:

$$W_1 = kC^2_{CO} * C_{O_2}$$

Қысым артқан соң:

$$W_2 = k(4C_{CO})^2(4C_{O_2}) = 4^3 kC^2_{CO} C_{O_2} = 64kC^2_{CO} C_{O_2}$$

Қысым 4 есе артқанда реакция жылдамдығы 64 есе артады.

4 мысал. Егер реакцияның температуралық коэффициенті 3-ке тең болса, температуралық өзгерісі 40°С болғанда, реакция жылдамдығы неше есе артады?

Шығарылуы: Химиялық реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі Вант-Гофф эмпирикалық ережесімен өрнектеледі. Көптеген гомогенді реакциялар үшін температураның 10°С өсуі реакция жылдамдығын 2-4 есе арттырады. Температура 10°С артқанда реакция жылдамдығының неше есе артуын көрсететін сан **температуралық коэффициент** деп аталады.

Вант-Гофф ережесінің математикалық өрнектелуі:

$$W_{T2} = W_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$

мұндағы: $W_{T2}, W_{T1} - T_2$ және T_1 химиялық реакция жылдамдықтары.

$\gamma^{(T2-T1)/10}$ - температура өскенде реакция жылдамдығының артуын көрсететін көбейткіш. Келтірілген мысалда температура 40°С-ға (T_2-T_1) өскенде реакция жылдамдығы $3^4 = 81$ есе артады.

5 мысал. Егер реакция жылдамдығының константалары келесі температураларда 273 және 280 К сәйкесінше $4{,}04 \times 10^{-5}$ және $7{,}72 \times 10^{-5}$ $с^{-1}$ тең болса, химиялық реакциясының активтендіру энергиясы мен экспонента алдындағы көбейткішін есептеңіз.

Шығарылуы: Молекулалардың орташа энергиясынан жоғары, реакцияның басталуына қажетті энергияны активтендіру энергиясы деп атайды. Химиялық реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі Аррениус теңдеуімен өрнектеледі:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2}$$

мұндағы E - химиялық реакцияның активтендіру энергиясы; R – универсалды газ тұрақтысы. Аррениус теңдеуін T_1 және T_2 шегінде интегралдасақ:

$$\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

мұндағы: k_{T1} және k_{T2} – сәйкесінше T_1 және T_2 температураларындағы химиялық реакция жылдамдықтарының константалары.

Егер екі температурадағы реакция жалдамдықтарының константалары белгілі болса, химиялық реакциясының активтендіру энергиясын есептеуге болады:

$$E = \frac{R\ln\dfrac{kT_2}{kT_1}\cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

содан кейін кез - келген температурада реакция жылдамдығының константаларын:

T_1=273 К $\quad k_{T1}=4.04*10^{-5}с^{-1}$;
T_2=280 К $\quad k_{T2}=7.72*10^{-5}с^{-1}$
R = 8,314 Дж/мольК

$$E = \frac{8.314\ln\dfrac{7.72}{4.04}273*280}{280-273} = 58740 \text{ Дж/моль} = 58{,}740 \text{ кДж/моль}$$

Аррениус теңдеуін анықталмаған шекте интегралдағанда: $\mathbf{K = Ae^{-E/(RT)}}$ мұндағы: А – экспонента алдындағы көбейткіш деп аталатын тұрақты.

Кез-келген екі температуралардың реакция жылдамдық константаларының мәндері бойынша экспонента көбейткішті есептеуге болады. Оның өлшемі химиялық реакция жылдамдығының константасымен өрнектеледі:

$$A = k\, e^{E/(RT)};\quad T = 273К \qquad k = 4{,}04x10^{-5}\ с^{-1}$$

$$A = 4{,}04x10^{-5}\, e^{58740/(8{,}314*273)} = 7{,}012x10^{6} с^{-1}$$

6 мысал. Аммиак синтезінде $N_2+3H_2 = 3NH_3$ әрекеттесуші заттардың концентрациялары (моль/л): C_{N_2}=2,5; C_{H_2}= 1,8; C_{NH3}=3,6 болғанда тепе-теңдік орнады. Реакция тепе-теңдік константасын және азот пен сутектің бастапқы концентрацияларын есептеңіз.

Шығарылуы: Реакция тепе-теңдік константасын Кс анықтаймыз:

$$K_c = \frac{C^2{}_{NH_3}}{C_{N_2} C^3{}_{H_2}} = \frac{(3,6)^2}{2.5*(8,3)^3} = 0.89$$

Азот пен сутектің бастапқы концентрацияларын реакция теңдеуінен табамыз. 2 моль NH_3 түзілу үшін 1 моль азот жаратылады, ал 3,6 моль аммиак түзілу үшін 3,6/2 = 1,8 моль азот қажет болды. Азоттың тепе-теңдік концентрациясын есепке ала отырып алғашқы концентрациясын табамыз:

$$C_{\text{баст}\,N_2} = 1,8 + 2,5 = 4,3 \text{ моль/л}$$

2 моль NH_3 түзілу үшін 3 моль сутек қажет, ал 3,6 моль аммиак алу үшін 33,6/2 = 5,4 моль сутек: C_{H2} = 1,8+5,4=7,2 моль/л

Сонымен, C_{N_2} = 4,3; C_{H_2} = 7,2 концентрацияларында (моль/л) реакция басталды.

Өздігінен шығаруға арналған есептер.

1. Егер жүйедегі қысымы 3 есе азайтылса $2CO+O_2=2CO_2$ тура реакциясының жылдамдығы қалай өзгереді?

2. $2NO+O_2=2NO_2$ реакциясында, әрекеттесуші заттардың бастапқы концентрациялары (моль/л) C_{NO}= 0,8, C_{O2}= 0,6 болса, егер азот оксидінің концентрациясы 1,2 моль/л өзгерсе, реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

3. A+2B=3C реакциясының жылдамдық константасы 0,6 $л^2$ $моль^{-2}$ $с^{-1}$ тең. Бастапқы концентрациялыры C_A=2,0 моль/л; C_B=2,5 моль/л. реакция нәтижесінде В затының концентрациясы 0,5 моль/л болса, А затының концентрациясы мен тура реакция жылдамдығын есептеңіз.

4. Егер реакцияның температуралық коэффициенті 3 тең болса, температура артуының айырмашылығы 40^0С болғандағы реакция жылдамдығы неше есе артады?

5. Егер реакцияның температуралық коэффициенті 2-ге тең, 353 К реакция 30 секунда жүретін болса 293К неше уақыт жүреді?

6. Алтын катализатор қатысуымен құмырсқа қышқылының CO_2 мен H_2 ыдырағандағы реакциясының жылдамдық температуралық коэффициентін анықтаңыз. Егер осы реакцияның жылдамдық константалары 413К-да $5,5*10^{-4}$ $с^{-1}$, ал 458К $9,2*10^{-3}$ $с^{-1}$ тең болса.

7. А заты В және С заттарымен бірдей концентрацияда (C_0=1 моль/л) араласқан 1000 секундтан кейін А затынан 50% қалды. Егер реакция: а) көлінші, б) бірінші, в) екінші ретті болса 2000 секундтан кейін қанша А заты қалады?

8. Заттың бастапқы концентрациясын 1 моль/л ден 3 моль/л өзгерткенде жартылай айналу мерзімі 3 сағаттан 20 минутқа азаяды. Реакцияның жылдамдық константасын есептеніз.

9. 10^0С эквивалентінің молярлық концентрациясы 0,025 моль/л этилацетат ерітіндісімен эквивалентінің молярлық концентрациясы 0,0125 сілті ерітіндісінің реакциясы бірінші ретті реакция ретінде жүреді. Этилацетаттың жартысы 16,8 минут бойында реакцияға түседі. 25^0С этилацетатының 50% әрекеттесетін уақытын Вант-Гофф ережесін (γ =2) қолдана отырып анықтаңыз. Активтеңдіру энергиясын есептеңіз.

10. 35^0С HCl сулы ерітіндісінде эквивалентінің молярлық концентрациясы 0,099 моль/л 97% сахароза ерітіндісі гидролизденгендегі жылдамдығын зерттегенде келесі мәліметтер алынды:

Уақыт, мин.	9,82	59,60	93,18	142,9	294,8	589,4
Сахарозаның концентрация,%	96,5	0,3	1,0	59,1	2,8	11,1

Реакцияның жылдамдық константа мағынасын ($с^{-1}$) есептеңіз. 50^0С температурасында реакция 2 мин 15с жүреді. Егер осы температуралық интервалда реакция жылдамдығының коэффициенті 3 тең болса, 80^0С реакция қанша уақытта бітеді?

11. Бір мономолекулярлы реакцияда заттардың жартысы 1000^0 С ыдырайды. Бастапқы мөлшердің 0,9 бөлігінің ыдырауына неше уақыт кетеді?

12. Реакцияның бірінші жартысына қажет уақытпен салыстырғанда мономолекулярлы реакцияда бастапқы заттардың 99,9% әрекеттесуі үшін қанша есе көп уақыт жаратылады?

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар

1. Кинетика деген не? Химиялық реакцияның орташа мен шын жылдамдықтарының анықтауын келтіріңіз.

2. Әрекеттесуші заттардың химиялық реакция жылдамдығы мен концентрация уақыт өткен сайын қалай өзгереді? Графикалық тәуелділік келтіріңіз.

3. Реакция жылдамдығын константасы деген не? Физикалық мәні қандай? Реакция жылдамдығының константасының өлшем бірлігі қандай?

4. Химиялық реакцияның молекулярлығы деген не? Молекулярлықтарына негізделген химиялық реакциялардың кинетикалық жіктелуін келтеріңіз.

5. Реакциялар қандай белгі бойынша реттілікке бөлінеді. Молекулярлық пен реттілік айырмашылықтары қандай?

6. Бірінші ретті реакциялар үшін әрекеттесуші заттардың концентрацияларының өзгеру кинетикалық теңдеулерін анализдеп келтіріңіз.

7. Екінші ретті реакциялар үшін әрекеттесуші заттар концентрацияларының өзгеру кинетикалық теңдеулерін анализдеп келтіріңіз.

8. Бастапқы концентрациялары мен жылдамдық константалары бірдей бір актылы реакциялардың қайсысы тез жүреді; бірінші немесе екінші ретті реакция ма?

9. Жартылай айналу мерзімі дегеніміз не? Бірінші мен екінші ретті реакциялар жылдамдығының константасымен қалай байланысты?

10. Бірінші және екінші ретті реакциялардың жартылай айналу мерзімі әрекеттесуші заттардың алғашқы концентрацияларына тәуелді ме және қалай?

11. Реакция ретін анықтауда қандай әдістер қолданады?

12. Химиялық реакция жылдамдығына температураның әсері қандай? Вант-Гофф ережесі?

13. Химиялық реакция жылдамдығының температураға тәуелділігін қарастырыңыз. Осы тәуелділікті анықтайтын шамалардың мәнін түсіндіріңіз.

14. Активтендіру энергиясы деген не? Физикалық мәні не?

15. Активтендіру энергиясы есептелуі қандай мәліметтерге негізделенеді?

16. Бірінші ретті реакция жылдамдық константасының өлшемділігі қандай?

17. Екінші ретті реакция жылдамдык константасының өлшем бірлігі қандай?

18. Қандай реакциялар параллельді? Мысал келтіріңіз.

19. Кезектес реакциялар мысалдарын келтіріңіз. Кезектес реакциясындағы заттар концентрациясының уақытқа тәуелділік графигін соғыңыз.

20. Активті соітығысу теориясының негізгі қағидаларын қарастырыңыз.

21. Активті комплекс (ауысу жағдай теориясындағы) деген не?

22. Тізбекті реакциялар ерекшеліктері мен сипаттамасы белгілерін келтіріңіз.

23. Катализ бен катализатор деген не?

24. Гомогенді мен гетерогенді катализдің ерекшеліктері мен негізгі белгілерін айтып шығыңыз.

25. Катализатордың активті энергия әсері қандай?

26. Гетерогенді катализдегі катализатор бетінің ролі. Мысал келтіріңіз.

27. Катализдің мультиплетті теориясының негізі.

28. Ауысу жағдай теориясында стериялық фактор деген не және қалай анықталады?

29. Тармақталмаған тізбегі бар тізбектелген реакция мысалын келтіріңіз.

30. Тармақталған тізбекті реакциялардың жүруін қарастырыңыз.

31. Фотохимиялық реакциялар деген не?

32. Эйнштейн фотохимиялық эквиваленттік заңы неге негізделген?

33. Автокаталитикалық реакциялар деген не? Мысал келтіріңіз.

34. Ингибитор деген не? Ингибитор көмегімен баяулайтын реакциялар мысалдарын келтіріңіз.

35. Фермент деген не? Қандай ферменттерді білесіз? Бос радикалдар деген не? Олар қалай алынады?

11 ТАРАУ. Гомогенді және гетерогенді катализдің механизмі. Каталитикалық реакциялардың активтендіру энергиясы. Фармациядағы ферменттер

11.1. Катализдің негізгі түсініктері

Каталитикалық реакциялар - реакция жылдамдығын өзгертетін заттың (катализатор) қатысуымен жүретін реакциялар.

Катализ - катализатор қатысуымен жүргендегі реакция жылдамдығының өзгеру процесі.

Оң катализ – егер реакция жылдамдығы артып, нәтижесінде активтендіру энергия шамасы төмендейтін процесс.

Теріс катализ – реакция жылдамдығы кеміп, нәтижесінде активтендіру энергиясы шамасы артатын процесс.

Катализатор – химиялық процеске қатысып, реакция жылдамдығын өзгертеді, бірақ өзі өзгеріссіз қалатын зат.

Ингибитор – реакция жүру жолына кедергі жасайтын катализатор.

Промоторлар – заттың өздері реакция жылдамдығын өзгертпесе де, олардың қатысуынан катализатор әсері күшейеді.

(NH_3 синтезделу реакциясында Fe катализатор болса, K_2O промоторлар)

Каталитикалық улар – активті комплекстерді бұзып, катализатордың активтілігін төмендететін заттар. Оларға S, F, Pb, As және т.б. элементтердің қоспалары жатады.

Автокатализ – реакция барысында катализатор түзілетін процесс.

Мысалы:

$$H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Mn^{2+} – катализатор

11.2. Каталитикалық реакцияның активтендіру энергиясы. Катализдің жалпы заңдылықтары.

Катализ заңдылықтары:

1. Химиялық байланыс немесе электростатикалық әрекеттесу түзілгендіктен катализатор реакцияның элементарлы актісінде белсенді

қатысады. Бір сатылы процестерде барлық әрекеттесуші заттар мен бірге ал, көп сатылы процестерде әрекеттесуші заттардың біреуімен аралық комплекс түзеді. Әр химиялық акт сайын регенерацияланып келесі әрекеттесуші заттар мен реакцияға түседі.

2. Катализатордың қатысуы реакцияның стехиометриялық коэффициенттеріне әсер етпейді.

3. Катализатор – талғампазды, реакцияның біреуне әсер етіп, екіншісіне әсер етпеуде мүмкін.

4. Катализатордың әсер ету механизмі активтендіру энергия (Еа) шамасын төмендетеді. Активті молекулалардың орташа энергиялары мен бастапқы заттардың орташа энергияларының айырмашылық шамасы кемиді. Активтендіру энергия шамасының азғана өзгеруі реакция жылдамдығын бір неше реттке арттырады.

5. Барлық каталитикалық процестер өздігінен, Гиббс энергиясының ΔG азаюымен жүреді. Катализатор химиялық реакция тепе-теңдігіне әсер етпейді. Ол тура және кері реакция жылдамдығын бірдей деңгейде өзгертеді.

6. Промотор қосқанда катализатордың белсенділігі артады, ингибитор қосылғанда, реакцияның жылдамдығы бәсендейді.

11.3. Гомогенді катализ.

Гомогенді катализде катализатор және реакцияға түсетін заттар бір күйде болады. Гомогенді катализ теориясы бойынша катализатор реакцияға түсетін заттармен тұрақсыз қосылыс түзеді. Кейін катализатор регенерацияланып, аралық комплекс келесі схема бойынша ыдырайды,

$$A + B + K \Leftrightarrow (ABK)^* \rightarrow K + D \text{ (реакция өнімі D)}$$

$$W = K_2 C_A \cdot C_B \cdot C_K \qquad (11.1.)$$

$$K = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad (11.2.)$$

Бұл каталитикалық реакция екі сатылы жүреді:

$$1.\ A + K \underset{K_2}{\overset{K_1}{\Leftrightarrow}} AK; \qquad 2.\ AK + B \xrightarrow{K_3} D + K$$

Екі жағдайы болуы мүмкін:

1) Комплекстің катализатор мен бастапқы затқа ыдырауның жылдамдығы өнім түзілу жылдамдығынан жоғары болса: $W_2 >> W_3$. Бұл жағдай сирек кездеседі. Бұл типтегі комплекстер **Аррениус комплекстері** деп аталады.

2) Екінші жағдайда комплекстің ыдырау жылдамдығы екінші сатының жылдамдығына жақын болса. Аралық комплекстің концентрациясы жоғары және тұрақты болады. Мұндай типтегі комплекстерді **Вант-Гофф комплекстері** деп атайды.

Бірінші ретті реакция жылдамдығы тең:

$$W_1 = K_1 C_A^{'}(C_K^{'} - C_{AK}^{'}); \qquad (11.3.)$$

$$W_2 = K_2 C'_{AK} \qquad (11.4.)$$

$C_A^{'}, C_K^{'}, C_{AK}^{'}$ - А затының, катализатордың және *АК* комплексінің тепе-теңдік концентрациялары;

$C_K^{'} - C_A^{'}$ - әрекеттеспеген катализатор концентрациясы.

Екінші жағдай жиі кездеседі. *АК* аралық комплексі бастапқы заттар мен тепе-теңдікте болады: $W_2 = W_3$

$K_1 C_A^{'}(C_к^{'} - C_{AK}^{'}) = K_2 \cdot C_{AK}^{'}$ - аралық комплекстің концентрациясын тапсақ:

$$C_{AK}^{'} = \frac{K_1 C_A^{'} \cdot C_K^{'}}{K_2 + K_1 C_A} \qquad (11.5.)$$

Процестің қосынды жылдамдығы ең баяу сатысының (екіншісінің) жылдамдығымен анықталады:

$$W = K_3 C_{AK}^{'} \cdot C_B \qquad (11.6.)$$

(11.6.) теңдеуді (11.5.)-ке қойсақ:

$$W_3 = \frac{K_1 K_3 C_A^{'} C_B C^1{}_K}{K_2 + K_1 C^1{}_A} \qquad (11.7.)$$

(11.7.) теңдеу екі жағдайдың болуын көрсетеді:

1) Егер $K_1 C_A <<< K_2$, онда $W = \frac{K_1 K_3 C_A C_B C_K}{K_2}$

2) Егер $K_1 C_A >>> K_2$, онда $W = K_3 C_B C_K$

Реакцияның қосынды жылдамдығы ең баяу жүретін сатысының жылдамдығымен анықталады. Екі жағдайда да реакция жылдамдығы катализатордың концентрациясына тәуелді.

11.4. Арнайы қышқылдық-негіздік катализ.

Көптеген реакцияларда (гидролиз, алкилдеу, этерификация және т.б.) катализатор ролін қышқылдар және негіздер атқарады. Қышқылдық- негіздік катализдің 3 түрін ажыратады:

1.Арнайы қышқылдық (негіздік) катализ. Катализатор – $H_3O^+(OH^-)$ болып табылады.

2. Жалпы қышқылдық (негіздік) катализ. Катализатор – кез-келген донор (акцептор) болуы мүмкін.

3. Электрофильді (нуклеофильді) катализ. – Льис қышқылдары (негіздері) катализатор болып табылады.

Арнайы қышқылды – негіздік катализ үшін процестің жалпы жылдамдығы H_3O^+, OH^- иондары арқылы катализденетін реакция жылдамдығының қосындысына тең

$$K = K_O + K_1 C_{H_3O^+} + K_2 C_{OH^-} \qquad (11.8.)$$

K - каталитикалық емес реакцияның жылдамдық тұрақтысы;
K_1^o, K_2 - C_{cat} =1 болғандағы реакция тұрақтысы.

Егер каталитикалық емес реакция жылдамдығы өте аз болса, онда

$$K_0 = 0 \qquad (11.8.)$$

(11.8.) – теңдеу өрнектеледі:

$$K = K_1 C_{H_3O^+} + K_2 C_{OH^-} \qquad (11.9.)$$

Қышқылдық ерітінділерде pH<7 $C_{OH^-} = 0$

$$\lg K = \lg K_1 + \lg C_{H_3O^+}$$

$$\lg K = \lg K_1 - pH \qquad (11.10.)$$

Негіздік ерітінділерде pH>7 $C_{H_3O^+} = 0$

K_W - судың иондық көбейтіндісі

$$K_W = C_{H_3O^+} * C_{OH^-} = 10^{-14}; C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H_3O^+}}; \; K = K_2 \frac{10^{-14}}{C_{H_3O^+}}$$

бұдан:

$$\lg K = \lg K_2 K_0 - \lg C_{H_3O^+}$$

сонда:

$$\lg K = \lg K_2 K_W + pH \qquad (11.11.)$$

Арнайы қышқылдық-негіздік катализде реакцияның жылдамдық тұрақтысының логарифмі ортаның pH-на тәуелді.

Катализатор (H_3O^+) молекуласынан бастапқы зат молекуласына протонның ауысуы негізінде аралық қосылыс түзіледі. Бұл процесс нәтижесінде бастапқы заттағы химиялық байланыстар босап, активтену энергиясы төмендеп, протондалған форма BH^+ реакция өнімі (Д) мен катализаторға ыдырайды.

$$B + H_3O^+ \Leftrightarrow BH^+ + H_2O$$
$$BH^+ + H_2O \Leftrightarrow Д + H_3O^+$$

11.5. Фармациядағы ферменттер

Ферменттер (энзимдер) – тірі ағзадағы реакцияларды жылдамдататын биологиялық катализатор. Ақ уыздардың барлығы ферменттер.

Ферменттердің көбі – коваленттік емес байланыспен байланысқан, ақуыз молекуласын құратын комплекстер. 2000 аса ферменттер белгілі.

а) **Ферменттің катализатор ретіндегі ерекшеліктері:**

1. Өте жоғары каталитикалық активтілігі.

2. Субстратқа және катализдейтін реакцияға талғампаздығы. **Субстрат**-фермент әсер ететін қосылыс.

3. Реакция жүріп жатқанда фермент бұзылады. Активтілігі кемиді. Ферменттердің активтілігі жоғары болған сайын, тез бұзылады. Инактивизация процесі жүреді. Ферменттердің бейорганикалық катализаторлардан айырмашылығы осы. Олар реакциядан кейін өзгермейді.

б) **Ферменттердің негізгі топтары:**

б) **Ферменттің активті және талғампазды болу себебі**:

Ерітіндіде гидрофобты полярлы және иондық әрекеттесу нәтижесінде субстрат фермент бетінде сорбцияланып, активті комплекс (Михаэльс комплексі) түзеді. 1. Комплексте ферменттің әрекеттесетін топтары мен субстрат жақындасып, белгілі ориентациясы жүреді. Соның нәтижесінде реакция жылдамдығы 10^7 есе артады.

Аты	Катализдейтін реакциялары	Реакция схемасы
1) оксиредуктаза	**тотығу-тотықсыздану реакциялары**	$A+BH_2=AB+2H$
3) гидролаза	**гидролиз реакциялары**	$AB+H_2O = AH+BOH$
4) лиаза	ыдырау реакциялары	$ACO_2H = AH+CO_2$
5) изомераза	изомерлік алмасу	ABC = ACB
6) лигаза (синтетаза)	күрделенген молекула синтезі	A + B = AB

2. Ферментпен сорбцияланатын субстрат арасындағы әрекеттесу көп функциялы болып сипатталады. Бір мезгілде ферменттің активті орталығының бірнеше каталитикалық топтары субстрат молекулаларына шабуыл жасайды, нәтижесінде реакция жылдамдығы 10^5 есе артады.

3. Микроорта эффектісі - фермент активті ортасының сипаттамалары (диэлектрлік өткізгіштігі, полярлығы және т.б.) фермент орналасқан

сипаттамаларынан айрықша болса нәтижесінде реакция жылдамдығы 10^5 есе артады.

4. Ферменттің молекулалық активтілігі - ферменттің бір молекуласының 1 минутта қанша субстрат молекуласын айналдыратын санымен анықталады. **Карбоангридаза** – ең активті, оның молекулалық активтілігі 1 минутта- 36 млн. молекулаларды. **Каталаза** – 1 минутта- 12 млн H_2O_2 молекулаларын.

5. Фермент активтілігіне температурасының әсері. Ферменттік реакция үшін температуралық оптимуммен шектелген.

Температуралық оптимум - фермент максималды активті болатын температура. Адам ағзасының температуралық оптимумы (310-313К) 37-40^{0}С. Температура 323К-нен асқанда, фермент активтілігі төмендейді және ақуыз денатурациясының нәтижесінде ол бұзылады. 293К-нен (20^{0}С-дан) төмен температурада фермент активтілігі кемітеді, бірақ оптимум температура көтерілгенде фермент активтілігі қалпына келеді.

Бұл хирургияда кеудеге операция жасағанда алмасу процестерінің жылдамдығын төмендету үшін қолданады.

6. Фермент активтілігіне pH-ң әсері. Әрбір фермент үшін белгілі pH мәні болады, ол кезде реакция максималды болады. Бұл мәннің кез-келген бағытқа ауытқуы кезінде реакция жылдамдығын W_p белгілі дәрежеде кемиді. Ферменттің функционалдық топтары pH ортаның берілген мәнінде ғана белгілі бір зарядқа ие болуына байланысты. pH-тың өзгеруі топтардың белгісінің өзгертеді. Белгісі өзгерсе форменттпен субстрат өзара әрекеттеспейді.

Ортаның pH-ы ақ уыздың геометриялық құрылысына және диссоциациялану дәрежесіне әсер етеді. Адам ағзасының көптеген ферменттеріне pH-ның қолайлы мәні бейтарап ортаның pH-на жақын.

Кейбір ферменттер үшін pH мәнінің оптимумы:

Фермент	Субстрат	pH
пепсин	ақуыз	1,5-2,0
уреаза	мочевина	6,7
каталаза	сутегі пероксиді	7,0
трипсин	ақуыз	8,0-9,0

7. Ферментті препараттарды медицинада қолдану

Кейбір ауруларды емдеуге ферменттерді қолданады. Ұлпа қалыпты жұмыс жасауына кедергі жасайтын көп мөлшерде жиналған ақуыздық құрылымды бұзуға ферменттер қолданылады.

1) Пепсинді, панкреатинді, лиазаны, амилазаны ас қорыту жолының секреторлық функциялары жетіспегенде, гастриттің кейбір формалы кезінде пайдаланады.

2) Протеолитті ферменттерді (трипсин, лизоцин және т.б.) ақуыздардың гидролизденіп, жиналған іріңдердің тарап кетуіне себепші болуына байланысты пайдаланады.

3) Қан құрамындағы плазма және асқазан асты бездерінің ферменттері – трипсин мен химотрипсиннің негізінде түзілетін стрептоксидаза, стрептаза, фибринолизинді тромбтарды тарқатуға ұсынылады.

8. Субстраттың дәрілік препараттар ретіндегі құрылымдық ұқсасы.

Ауру туғызатын микроағзалардың тіршілік әрекетіне қажет субстраттың құрылымдық ұқсасын жасауға негізделген. Адамға зиянсыз субстраттың құрылымдық ұқсасын ағзаға енгізгенше ауру туғызатын микроағзалар ферменттінің жұмысын бәсекелес тоқтатады. Мысалы, никотин қышқылы туберкулез бациллаларының дамуы үшін қажет, ал құрылымдық ұқсасы фтивазид не изоникотин қышқылының гидразиді туберкулезді емдеуге тиімді зат.

11.6. Гетерогенді катализ теориясы

Гетерогенді катализ қатты - газ, қатты- сұйықтық бөлу бетінде жүретін процестер – гетерогенді процестер деп аталады. Гетерогенді катализатор болып:

1) Ауыспалы металдар (Pt, Pd).

2) I-топтағы металдар (Cu).

3) көтергіш үстіндегі H_3PO_4 табылады.

Гетерогенді катализатордың активтілігі фазалар бөлу бетінің ауданына тәуелді. Катализатор меншікті бөлу бетінің ауданымен сипатталады.

Катализатордың меншікті бөлу беті деп катализатор бөлу бетінің ауданының 1г массасына немесе 1 $см^3$ көлеміне қатынасын айтады:

$$S_{МЕН} = S/m, \quad S_{МЕН} = \frac{S}{V}$$

S-катализатордың бөлу бетінің ауданы; **V, m** – катализатор көлемі мен массасы, $м^3$, г.

а) **Гетерогенді катализатордың арнайы ерекшеліктері.**

1. Катализатор қатты фаза түзетін көптеген молекула және атомдардың жиынтығы.

2. Әрекеттесуші заттар молекулалары мен катализатор бетіндегі ғана атомдар мен молекулалары әсер ете алады.

3. Сұйық фазаның жалпы көлемімен салыстырғанда элементарлы химиялық актіге қатысатын молекулалар өте аз мөлшерде катализатор бетінде шоғырланған. Сондықтан гетерогенді катализде катализатор бетіне бастапқы заттарды әкеліп, өнімді алып кетуі керек.

б) **Гетерогенді катализдің сатылары.**

Катализатор бетінің катализдік әсері келесі фактормен түсіндіріледі:

1. Катализатор бетіне заттардың диффузиясы;

2. Бастапқы заттардың химиялық және электростатикалық күштері арқылы катализатордың активті орталықтарында адсорбцияланууы;

3. Адсорбцияланатын заттардың өзара әрекеттесіп өнім түзуі;

4. Өнім заттардың катализатор бетінен десорбцияланып фаза түбіне терең диффузиясы.

Әрекеттесетін заттардың катализатор бетіндегі адсорбция процесі Гиббс

энергиясының төмендеуімен $\Delta G<0$ анықталады. Мұнда жүйе реттілігі артады, жүйе энергиясы азаяды, өйткені энергия бөлінеді, активті энергия шамасы төмендейді.

Хемосорбция процесі жүрсе гетерогенді процесстің жылдамдығы температураға тәуелді, ал физикалық адсорбцияда температураға тәуелсіз.

Катализатордың каталитикалық белсенділігін асыру жолдары.

1. Трегер деп аталған, астарының бетіне меншікті бөлу бетін арттыру үшін ұнтақталған катализатор жалатады.

2. Катализатор құрылысын өзгертіп, соның нәтижесінде активтілігін арттыратын промоторларды қосады.

3. Катализатордың физикалық күйін өзгертеді (әлсіз активті емес ұнтақтар орнына белсенді кристалдар алынады).

4. Тепе-теңдік емес жағдайда болатын тұрақсыз активті формадағы катализаторды алу.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Гомогенді және гетерогенді катализдің мәні неде?

2. Промоторлар мен трегерлердің рөлі неде?

3. Қандай катализді арнайы қышқылдық-негіздік катализ деп атайды? Неге негізделеді?

4. Ферменттердің катализатор ретіндегі қандай ерекшеліктерін білесіз?

5. Ферменттердің қандай негізгі топтарын білесіз?

6. Ферменттердің жоғары активтілігінің болу себебі қандай?

7. Фермент активтілігіне қандай факторлар әсер етеді?

8. Қандай ферменттерді дәрілік препараттар ретінде қолданады?

9. Гетерогенді катализдің арнайы ерекшеліктері қандай?

10. Гетерогенді катализдің негізгі сатылары қандай?

5. БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР

12. Тарау. Сұйықтықтардың беттік құбылысы.

12.1. Гиббстің беттік энергиясы. Беттік керілу.

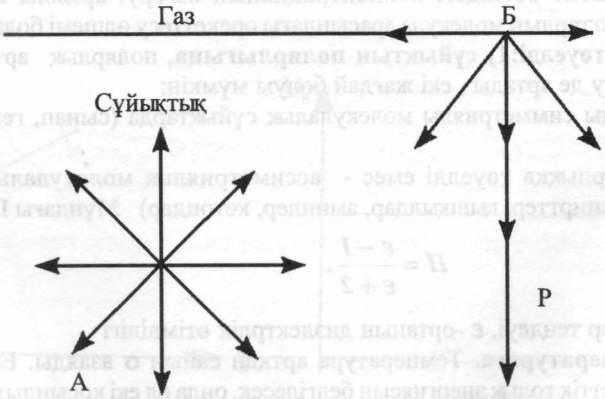
Фазалар жанасу бетіндегі жүретін құбылыстар – **беттік құбылыстар** деп аталады. Сұйық- газ жанасу бетін қарастырсақ. Беткі қабатта орналасқан молекулалар күйі сұйықтың ішінде орналасқан молекулалар күйінен өзгеше болады.

Сұйықтың көлемдік фазасындағы А молекуласын және беткі қабатындағы Б молекуласын қарастырсақ. А молекуласына қоршаған ортадан әсер ететін күштер бір-бірін теңестіреді де, олардың қосындысы нолге тең болады. Сұйықтық-газ бөлу бетіндегі Б молекуласына екі жақтан әсер ететін күштер бірдей емес. Сұйықтықтың бірлік көлеміндегі қосынды тартылу күші, ауаның бірлік көлеміндегі тартылу күшінен көп болады, нолге тең емес. Беткі қабаттағы Б молекуласына сұйықтың ішіне бағытталған күштер біржақтан қана әсер етеді, ал газ жағынан әсер ететін күшті ескермеуге де болады. Б молекуласына әсер ететін күштер қосындысы сұйықтық бетіне перпендикулярлы бағытталған.

Ішкі қысым сұйықтын беткі қабатында орналасқан молекулаларды ішке тартады және сұйық бетінің ауданын барынша азайтуға, кішірейтуге (берілген көлемде шар тәрізді тамшы пішінін) тырысады.

Тұрақты температура мен қысымда (t = const және p= const-та) беткі энергияның шексіз аз өзгеруін былай көрсетуге болады:

$$dG = \sigma \cdot ds \qquad (12.1.)$$



12.1.1. Сұйықтың көлемдегі мен бөлу бетіндегі молекулаларына әсер ететін күштер $F_A = 0$; $F_Б \neq 0$

Мұндағы: *ds*- беттік ауданның ең аз өзгеруі; σ - беттік керілу коэффициенті.

$$\sigma = \left(\frac{dG}{ds}\right)_{t,p=const} \qquad (12.2.)$$

σ - кез келген сұйықтың негізгі сипаттамасы болып табылады. σ - физикалық мағынасының энергетикалық және күштік көрінісі бар:

1. Энергетикалық өрнектелуі: изобаралық-изотермиялық жағдайда аудан бірлігіне сәйкес келетін Гиббс энергиясы. **σ** - Гиббстің меншікті беттік энергиясы. Бұл жағдайда аудан бірлігін түзуге қажетті **σ** - меншікті беттік энергиясы $\sigma = \frac{E}{S}$. **σ** - өлшем бірлігі $\{Дж / м^2\}$, егер беттік ауданы 1м^2 тең болғанда, **σ** = G.

2. Күштік сипаттамасы. Сұйықтың беттік мөлшерін азайтуға себепші болатын (шар тәрізді) аралық шектің бірлік ұзыдығына әсер етуші күшті – **беттік керілу күші** $\sigma = \frac{F}{l}$ немесе жай ғана **беттік керілу (σ)** дейді.

Өлшем бірлігі {Н/м}. Бұл күш сұйық бетіне әрқашан перпендикулярлы бағытталған. Екі көрінісі де бір – біріне эквиваленті, ал сандық мәндері **σ** екі өлшемде де сәйкес келеді.

$$\sigma_{H_2O} = 71{,}96 \cdot 10^{-3}\ Дж / м^2 = 71{,}96 \cdot 10^{-3}\ Н / м \qquad (12.3.)$$

Термодинамиканың II заңына сәйкес Гиббстің еркін энергиясы өздігінен минималды шамасына тырысады. Индивидуалды сұйықтарда Гиббс энергия шамасының (G) азаюы беттік аудан мөлшерінің қысқаруы арқылы жүреді (шар тәрізді тамшылардың беттік ауданы ең аз). Ерітінділерде dG төмендеуі көлемдегі және бетіндегі концентрацияның өзгеруі арқылы жүреді. **σ** - мөліметті заттардың молекула арасындағы әрекеттесу өлшемі болады. **Беттік керілу (σ) тәуелді:1) сұйықтың полярлығына,** полярлық артқан сайын беттік керілу де артады , екі жағдай болуы мүмкін:

а) артады симметриялы молекулалық сұйықтарда (сынап, гексан, эфир, бензол);

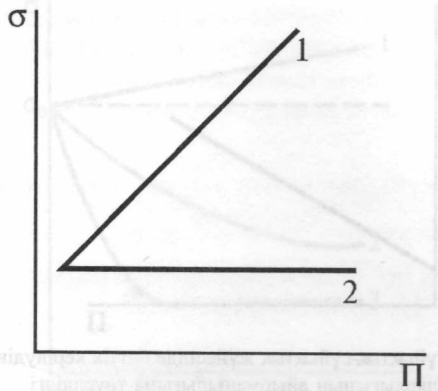
б) полярлыққа тәуелді емес - ассиметриялық молекулалы сұйықтар (алифаттік спирттер, қышқылдар, аминдер, кетондар) Мұндағы П-полярлық

$$П = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \qquad (12.4.)$$

Ребиндер теңдеуі, **ε** -ортаның диэлектрлік өтімділігі

2. **Температураға.** Температура артқан сайын **σ** азаяды. Егер Us деп сұйықтың беттік толық энергиясын белгілесек, онда ол екі қосындыдан тұрады:

$$U_s = \sigma + q_{s;} \qquad (12.5.)$$



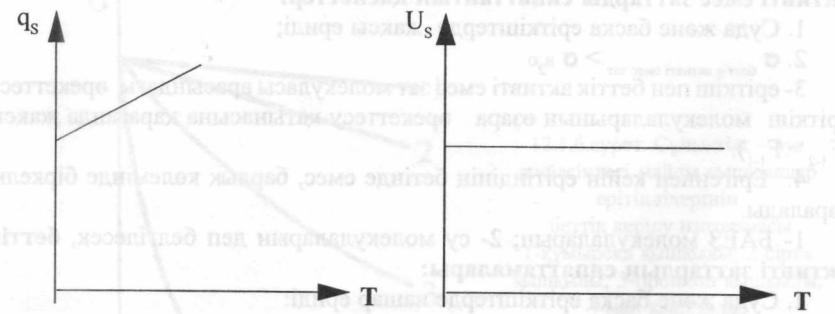
12.1.2. Сұйықтық-газ жүйесіндегі беттік керілудің сұйық фазасының полярлығына тәуелділігі

q_s – аудан бірлігінің түзілу жылуы (байланысқан энергия); G – гиббстің бос энергиясы; q_s – артуын ескере отырып, U_s-температураға тәуелді емес.

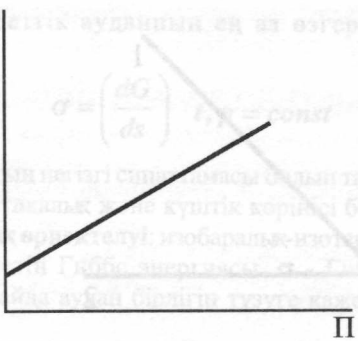
3. Еріткіш және еріген зат табиғатына тәуелді. Сұйық - сұйық, сұйық-газ жанасу бетінде беттік керілу Ребиндер ережесіне бағынады: Δ П – фазалар полярлығының айырмашылығы көп болған сайын, фазалар бөлу бетінде беттік керілу шамасы жоғары болады.

2 орта, 2 полярлық. Δ П – шамасын келесі формуламен есептеуге болады:

$$\Delta \Pi = \Pi_1 - \Pi_2 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \qquad (12.6.)$$



12.1.3. Сурет. Беттік энергияның температураға тәуелділігі:
а) аудан бірлігінің түзілу жылуы; б – толық энергия



12.1.4. сурет. Сұйықтық-сұйықтық жүйесінде беттік керілудің фазалар полярлығының айырмашылығына тәуелділігі

4) Еріген зат концентрациясына.

12.1.2. а) Беттік активті (БАЗ) және беттік активті емес заттар (БАЕЗ). Дюкле – Траубе ережесі. Фармацияда қолданылуы.

Еріген зат еріткіштің беттік керілу шамасын өзгертуі немесе әсер етпеуі де мүмкін. **Беттік керілу изотермасы** (12.1.5. сурет) **деп тұрақты температурада (t= const) беттік керілу шамасының еріген зат концентрациясына тәуелділігін** айтады.

Еріген зат еріткіштің (судың) беттік керілуін (σ) арттырса немесе өзгертпесе мұндай зат беттік активті емес (БАЕЗ) – (3) немесе беттік инактивті заттар (БИЗ) –(2) деп аталады. Оған: суда жақсы еритін күшті электролиттер, кейбір органикалық заттар жатады.

Ал еріген зат еріткіштің беттік керілуін төмендететін болса, оларды беттік активті заттар (1) деп атайды. Оларға полярлы және полярсыз топтардан тұратын молекулалар құрылысы симметриясыз, органикалық қосылыстар жатады.

1- БАЕЗ молекулаларын; 2- су молекулаларын деп белгілесек, **беттік активті емес заттарды сипаттайтын қасиеттер:**

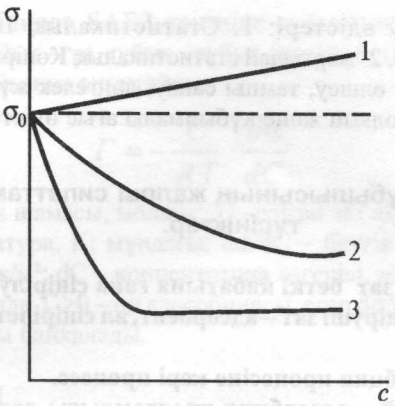
1. Суда және басқа еріткіштерде жақсы ериді;
2. $\sigma_{\text{беттік активті емес зат}} > \sigma_{H_2O}$

3- еріткіш пен беттік активті емес зат молекуласы арасындағы әрекеттесу еріткіш молекулаларының өзара әрекеттесу қатынасына қарағанда жақсы ($F_{1-2} > F_{1-1}$).

4. Ерігеннен кейін ерітіндінің бетінде емес, барлық көлемінде біркелкі таралады.

1- БАЕЗ молекулаларын; 2- су молекулаларын деп белгілесек, **беттік активті заттардың сипаттамалары:**

1. Суда және басқа еріткіштерде нашар ериді:
2. $\sigma_{\text{беттік активті зат}} < \sigma_{H2O}$
3. Еріткіш және беттік активті зат молекулалары арасында әрекеттесу еріткіш өзара молекулаларына F_{1-1} қарағанда нашар ($F_{1-2} < F_{1-1}$).



12.1.5. сурет. Судың беттік керілу шамасына еріген заттың әсері.
1- БАЕЗ; 2-БАЗ; 3-БАЗ.

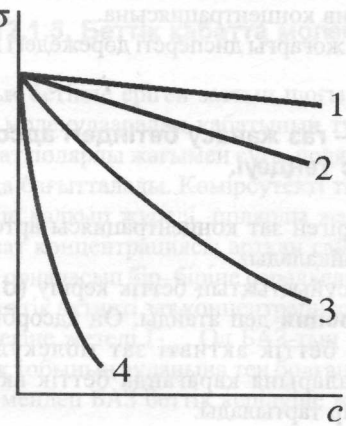
4. Ерігеннен кейін беттік активті зат ерітіндінің беткі қабатында белгілі бағытта болады.

5. дифильді (12.1.6. сурет) 

Беттік активті заттарға майлы қышқылдар, спирттер, ақуыздар. Беттік активті зат молекулалары 2 бөлімнен тұрады: полярсыз көмірсутек R (гидрофобты) және полярлы гидрофилді топтар. Мыс: OH^-, - COOH, - NH_2, – SO_3H, -CHO, NO_2, -SO_2OH және т.б.

Полярлы топтар жақсы гидратталады. Полярлы еріткіш беттік активті заттардың ерігіштігін жеңілдетеді. Көмірсутекті радикал ұзындығы артқан сайын ерігіштігі төмендейді.

Дюкле – Траубе ережесі гомологты қатарларға арналған: көмірсутек тізбегінің ұзындығы әрбір – CH_2 топқа артқан сайын беттік керілу шамасы 3-3, 2 есе төмендейді. Дюкле-Траубе ережесі тек сұйытылған ерітінділерге және бөлме температурасында қолданылады.



12.1.6.сурет. Сұйықтық – ауа жүйесіндегі майлы қышқылдар ерітінділерінің беттік керілу изотермасы
1-құмырсқа қышқылы; 2-сірке қышқылы; 3-пропион қышқылы; 4-май қышқылы.

σ шамасын өлшеу әдістері: 1. Статистикалық. Ілінген тамшыны капиллярлы көтеру әдісі. 2- жартылай статистикалық. Көпіршікті максималды қысу әдістері, 2- тамшы өлшеу, тамшы санау, дөңгелек жұлып алу. 3- динамикалық. Капиллярлы толқын және құбылмалы ағыс әдістері.

12.1.3. Адсорбция құбылысының жалпы сипаттамалары. Негізгі түсініктер.

Бір заттың екінші зат беткі қабатына ғана сіңірілуін адсорбция деп атайды, **абсорбцияда сіңіруші зат – адсорбент, ал сіңірілетін зат- адсорбтив** деп аталады.

Десорбция – адсорбция процесіне кері процесс.

Тепе-теңдік жағдай – адсорбция жылдамдығы десорбция жылдамдығына тең болған жағдай.

Физикалық адсорбция – адсорбентпен адсорбтив молекулалары Ван дер Ваальс күштерімен байланысқан болса. Физикалық адсорбция тез, қайтымды, температура артқан сайын төмендейді.

Химиялық адсорбция (хемосорбция) – адсорбент пен адсорбтив әрекеттесіп иондық, коваленттік немесе координациялық байланыс түзетін адсорбция. Хемосорбция адсорбент бетінде немесе барлық көлемінде жүруі мүмкін. Мысалы: алюминий беті оттекті сіңіреді де Al_2O_3 пленкасымен қапталады да оттекті терең жібермейді сонымен процесс тоқталады. Ал CaO, CO_2 адсорбент көлеміне терең сіңіріледі: $CaO + CO_2 = CaCO_3$.

Капиллярлы (жіңішке түтікше) конденсациясы - қатты дене (адсорбент) қуысында буланған заттардың (сорбтивтердің) конденсациялануы. Конденсация құбылысы температураға, будың серпімділігіне, капилляр диаметріне, қатты сорбенттің беткі қабатының өзіне сұйық күйіндегі сорбтивті жұқтыру қабілетіне байланысты.

Адсорбция таңдамалы: активті көмір Cl_2-ні сіңіреді де, CO сіңірмейді. Адсорбция тәуелді: 1) адсорбент табиғатына; 2) адсорбтив табиғатына; 3) температураға, қысымға; 4) адсорбтив концентрациясына.

Al_2O_3, силигакель, активті көмір, жоғарғы дисперсті дәрежедегі металдар, тальк адсорбенттерге жатады.

12.1.4. Сұйық – сұйық, сұйық – газ жанасу бетіндегі адсорбция. Гиббс теңдеуі.

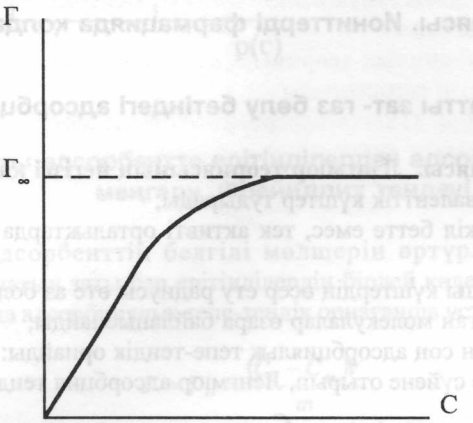
Сұйық - газ жанасу бетіндегі еріген зат концентрациясы артса немесе төмендесе адсорбция құбылысы байқалады.

Беттік активті заттар әсерінен сұйықтықтың беттік керілу (σ) шамасы төмендейтін адсорбцияны **оң адсорбция** деп атайды. Оң адсорбциясында бетіндегі еріткіш молекулалары беттік активті зат молекулаларына ауыстырылады. Еріткіш молекулаларына қарағанда беттік активті зат молекулалалары ерітінді ішіне нашар тартылады.

Теріс адсорбцияда БАЕЗ ерігенде сұйықтықтың беттік керілуі (σ) жоғарылайды. Сұйық – газ, сұйық – сұйық жанасу бетінде адсорбция шамасын Гиббс теңдеуі бойынша анықтайды:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \qquad (12.7.)$$

Г – адсорбция шамасы, моль/м²; С –еріген зат қоюлығы, моль/л; Т – абсолюттік температура, К; мұндағы: dσ/dC – беттік активтілік; dσ – беттік керілу өзгерісі Дж/м²; dC – концентрация өзгерісі, моль/л; $C_1 < C_2$ жағдайда, егер dσ/dC < 0, онда Г >0 – оң адсорбциясы, егер dσ/dC > 0, онда Г < 0 (12.9.) теріс адсорбциясы байқалады.



12.1.7. Адсорбция изотермасы

12.1.5. Беттік қабатта молекулалардың бағытталуы.

Сұйық бетінде еріген заттың шоғырлануы адсорбцияланатын заттардан тұратын молекулааралық қабатының түзілуіне әкеледі. Адсорбцияда беттік активті зат полярлы жағымен суға, полярсыз - көмірсутекті радикал полярсыз ауа жаққа бағытталады. Көмірсутекті тізбегігің концентрациясы аз болғанда су бетінде қалқып жүреді, полярлы жағымен еріткішке батырылған. Беттік активті зат концентрациясы артқан сайын беттік активті зат молекулалары бетке тік орналасып бір- біріне параллельді орналасып "Лэнгмюр частоколын" түзеді. Беттік активті зат концентрациясы жоғарылағанда адсорбция шамасы артып шегіне жетеді Γ_∞. Ол БАЗ-тың 1 молекуласы алатын ауданы оның полярлық тобының ауданына тең болған жағдай. Мұнда еріткіш беттік керілуі әбден төмендеп БАЗ беттік керілуіне жақындайды.

12.1.6. Фармацияда қолданылуы.

Фазалар бөлу бетіндегі құбылыстардың фармациядағы мәні өте зор, өйткені көптеген дәрілік формалар – ұнтақтар, суспензиялар, эмульсиялар меншікті беткейі үлкен дисперсті жүйелер.

Дәрілік заттар өндірісінде оптималды технологиялық жағдайды анықтағанда адсорбция, жұғу, адгезия және тағы да басқа беттік құбылыстарды есепке алу қажет.

12.2. Қатты зат – газ, қатты зат- сұйық бөлу бетіндегі адсорбция. Күшті электролиттердің адсорбциясы. Иоалмасу адсорбциясы. Иониттерді фармацияда қолдану.

12.2.1. Қатты зат- газ бөлу бетіндегі адсорбция.

Лэнгмюр теориясы. Лэнгмюр теориясының негізгі қағидалары:

1) адсорбцияны валенттік күштер тудырады;

2) адсорбция бүкіл бетте емес, тек активті орталықтарда жүреді (тегіс емес, тік, бүдірлер);

3) адсорбциялаушы күштердің әсер ету радиусы өте аз болады;

4) адсорбцияланған молекулалар өзара байланыспайды;

5) біраз уақыттан соң адсорбциялық тепе-теңдік орнайды: $V_{адс}=V_{дес}$

Осы түсініктерге сүйене отырып, Ленгмюр адсорбция теңдеуін қорытып шығарды:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C} \qquad (12.11.)$$

мұндағы Г- адсорбция шамасы; Γ_{∞} - шекті адсорбция шамасы; С - адсорбтивтің тепе-теңдік концентрациясы; К - адсорбтив табиғатына тәуелді, адсорбция коэффициенті; Γ_{∞}- адсорбенттің адсорбциялық қабілетін сипаттайды.

Тұрақты К адсорбтивтің адсорбцияға қабілетін сипаттайды. Төменгі концентрацияларда $C<<K$ (1 учаскесі) болады да, Лэнгмюр теңдеу өзгеріске ұшырайды:

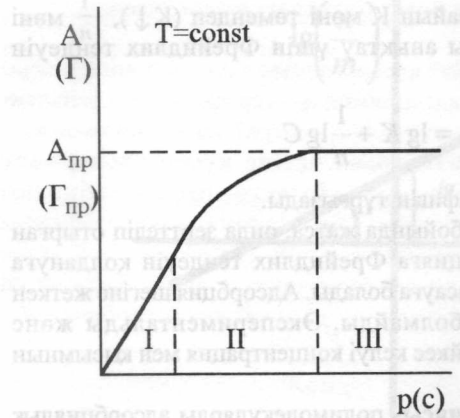
$$\Gamma=\Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K},$$

яғни адсорбция шамасы К-ға тәуелді; С- концентрацияның үлкен мәндерінде $C>>K$ (3 учаскесі), Лэнгмюр теңдеуі былай өрнектеледі: $\Gamma=\Gamma_{\infty}$

1. Төмен концентрациялы салада адсорбция шамасы концентрациядан тура тәуелділікте $\Gamma \approx C$;

2. орта мәнді концентрация саласында, концентрация жоғарылаған сайын адсорбция аз дәрежеде жоғарылайды.

3. $\Gamma=\Gamma_{\infty}$ мономолекулярлы адсорбцияланған зат пайда болуына сәйкес келеді.



12.2.1. сурет. Лэнгмюр теориясының адсорбция изотермасы.

12.2.2. Қатты адсорбентте ерітінділерден адсорбцияның жүруін меңгеру. Фрейндлих теңдеуі

Қатты адсорбенттің белгілі мөлшерін әртүрлі концентрациялы адсорбцияланатын заты бар ерітінділердің бірдей көлеміне енгізіп, тұрақты температурада адсорбциялық тепе-теңдік орнағанша ұсталынады. Адсорбция мөлшері:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} = \frac{(C_0 - C_m)V}{m} \qquad (12.11.)$$

мұндағы: Г – адсорбция мөлшері (моль/кг); Х – адсорбцияланған зат мөлшері (моль); m – қатты адсорбент массасы (кг); C_0- адсорбтивтің ерітіндідегі бастапқы концентрациясы, моль/л; C_m - адсорбтивтің ерітінідідегі тепе-теңдік концентрациясы, моль/л;

Эксперименттік алынған мәндер бойынша адсорбцияның изотерма графигі тұрғызылады.

Газдар, бейэлектролит пен әлсіз электролит ерітінділері үшін адсорбция изотермасы парабола түрінде болады. Мұндай қисықтың орта концентрация (газ үшін орта қысым) ауданында жүрісін Фрейндлих теңдеуімен анықтайды:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = KC^{1/n} \qquad (12.12.)$$

С және Р- адсорбтивтің тепе-теңдік концентрация мен қысымы. К және 1/n- тұрақтылар, К тұрақтысы адсорбент, адсорбтив табиғатына, температураға тәуелді.

К-ның физикалық мәні: егер С= 1 моль/л, немесе р = 1 кПа деп алсақ К=Г. К тұрақтысының мәні кең шекарада өзгереді; 1/n – тұрақтысы, адсорбциялық көрсеткіш, оның мәні 0,1-1 аралығында өзгереді және адсорбтив табиғаты мен температураға тәуелді шама.

Температураны жоғарылатқан сайын К мәні төмендеп (К↓), $\frac{1}{n}$ мәні жоғарылайды ($\frac{1}{n}\uparrow$). Тұрақтыларды анықтау үшін Фрейндлих теңдеуін логарифмдейді:

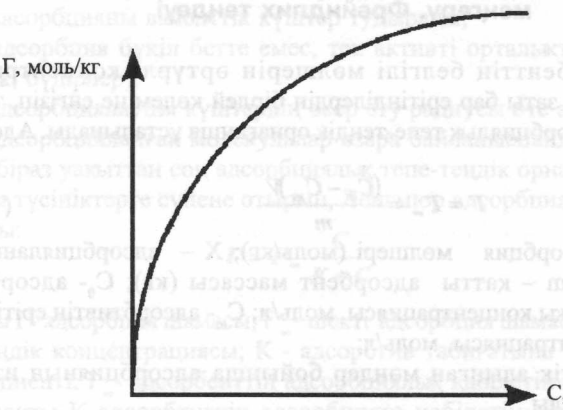
$$\lg \Gamma = \lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

$\lg(\Gamma = \frac{x}{m})$-нің lgC-ға тәуелділік графигін тұрғызады.

Егер алынған нүктелер бір түзу бойында жатса, онда зерттеліп отырған концентрация саласындағы адсорбцияға Фрейндлих теңдеуін қолдануға болатындығы жөнінде қорытынды жасауға болады. Адсорбция шегіне жеткен уақытта бұл теңдеуді қолдануға болмайды. Эксперименталды және практикалық мәндердің максимум сәйкес келуі концентрация мен қысымның орта мәндерінде байқалады.

Полянидің адсорбциялық теориясы- полимолекулярлы адсорбциялық қабат түзілу мүмкіндігін қарастырады.

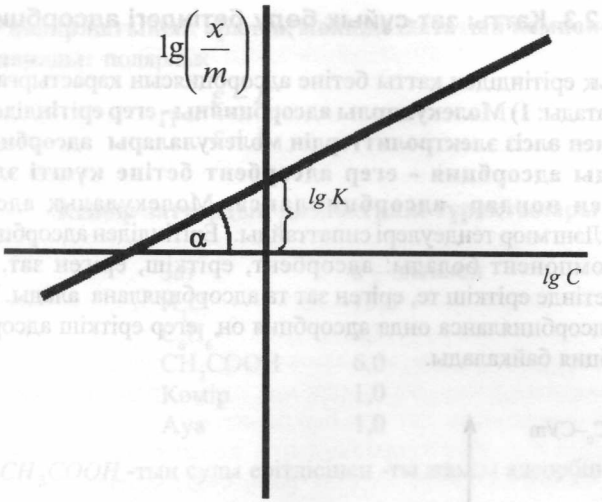
Негізгі қағидалары: 1) қатты адсорбент бетіндегі адсорбциялық күштер адсорбтив молекуласының диаметрінен әлдеқайда үлкен қашықтықта әсер



12.2.2. сурет. Фрейндлих теориясының адсорбция изотермасы

етеді. Қатты бетінен қашықтаған сайын бұл күштер мәні азаяды, ал бір мәнде Δ бұл күштер нөлге тең болады. Қатты зат бетіне жақындаған сайын бұл күштер мәні жоғарылай келе, белгілі бір d қашықтықта қайта азайып, нөлге тең болып, тебілу күштеріне айналады. Яғни адсорбциялық күштер $\delta = \Delta - d$ - қабатта әсер етеді; 2) адсорбент барлық адсорбцияға қабілеті бірдей; 3) табиғаты бойынша бұл адсорбциялық күштер – Ван дер Ваальс күштер; 4) адсорбция нәтижесінде абсорбент бетінде полимолекулярлы газ қабаты түзіледі. Бұл қабаттың тығыздығы жазық беттен алыстаған сайын азая береді.

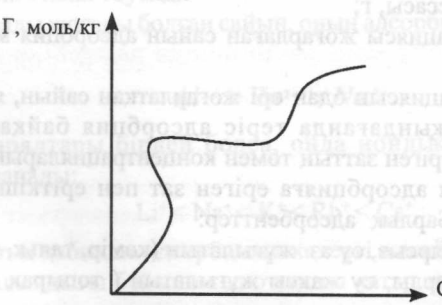
Поляни теориясы адсорбция изотермасын математикалық түрде өрнектей алмады.



12.2.3. сурет. Фрейндлих адсобрбция теңдеуінің константаларын анықтау үшін тұрғызылатын график

С. Брунауэр, П.Эммет, Е.Тейллор (БЭТ) теориясы

Бұл теория бойынша физикалық адсорбция мономолекулярлы қабат түзуімен шектелмейді. Жоғары қысымдарда алғашқы адсорбциялық қабатта екінші, үшінші және тағы басқа қабаттар түзіле алады. Авторлар адсорбциялық қабаттардың түзілуіне Ленгмюр мен Полянидің негізгі түсініктерін қолдана отырып, адсорбция изотермасын тұрғызды. Олар сонымен қатар адсорбенттің меншікті беті мен адсорбция жылуын анықтауға мүмкіндік беретін полимолекулярлы адсорбцияның теңдеуін қорытып шығарды.

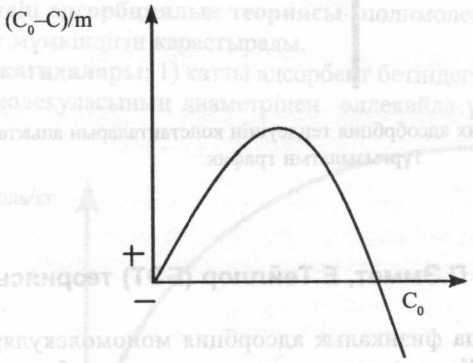


12.2.3. сурет. БЭТ теориясының адсорбция изотермасы.

12.2.3. Қатты зат-сұйық бөлу бетіндегі адсорбция

Сұйықтық ерітіндіден қатты бетіне адсорбциясын қарастырғанда, мыналарды ажыратады: **1) Молекулярлы адсорбцияны - егер ерітіндіден бейэлектролиттер мен әлсіз электролиттердің молекулалары адсорбцияланса.**

2) Ионды адсорбция - егер адсорбент бетіне күшті электролит ерітіндісінен иондар адсорбцияланса. Молекулалық адсорбцияны Фрейндлих, Лэнгмюр теңдеулері сипаттайды. Ерітіндіден адсорбцияланғанда жүйеде 3 компонент болады: адсорбент, еріткіш, еріген зат. Бұл кезде адсорбент бетінде еріткіш те, еріген зат та адсорбциялана алады. Егер еріген зат жақсы адсорбцияланса онда адсорбция оң, егер еріткіш адсорбцияланса теріс адсорбция байқалады.



12.2.4. Ерітіндіден жүретін адсорбциясының изотермасы.

Еріген заттың қатты бетіндегі адсорбциясының изотермасы

C_0-еріген заттың адсорбцияға дейінгі концентрациясы, (моль/л);

С –еріген заттың адсорбциядан кейігі концентрациясы, (моль/л);

m – адсорбенттің массасы, г;

Еріген зат концентрациясы жоғарлаған сайын адсорбция максималдық мәніне жетеді.

Еріген зат концентрациясын одан әрі жоғарлатқан сайын, яғни еріткіш концентрациясына жақындағанда теріс адсорбция байқалады, яғни максималды адсорбция еріген заттың төмен концентрацияларында жүреді.

Ерітіндіден жүретін адсорбцияға еріген зат пен еріткіш, адсорбент табиғаттары әсер етеді. Барлық адсорбенттер:

1) гидрофобты - полярсыз, су аз жұғылатын (көмір, тальк, графит)

2) гидрофильді- полярлы, су жақсы жұғылатын (топырақ, силигакель) болып бөлінеді.

Ерітіндіден жүретін адсорбция Ребиндердің полярлық ережесіне бағынады: екі фаза бөлу бетінде полярлығы адсорбент және екінші

компонент полярлығының аралық мәнінде жататын компонент көбірек адсорбцияланады: полярлық

$$П = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \qquad (12.13.)$$

Кейбір заттардың диэлектрлік тұрақтылары

Зат	ε – эпсилон
H_2O	75,0
C_6H_6	2,3
CH_3COOH	6,0
Көмір	1,0
Ауа	1,0

Көмір CH_3COOH -тың сулы ерітдісінен -ты жақсы адсорбциялайды.

12.2.4. Күшті электролиттердің эквивалентті, талғампазды адсорбциясы. Панет-Фаянс ережесі.

Күшті электролиттер адсорбциясының 3 негізгі түрлерін ажыратады:
1) эквивалентті 2) талғампазды (арнайы) 3) ионалмасу.

1) **Эквивалентті** – катиондар мен аниондардың адсорбциялық қабілеті бірдей, сондықтан молекулалар түгел адсорбцияланады. Әлсіз электролиттерге тән молекулярлы адсорбцияны еске түсіреді, сирек кездеседі.

2) **Талғампазды (арнайы)** тек бір иондардың адсорбциялануымен сипатталады. Мұндай адсорбция **Панет-Фаянс ережесіне** сүйенеді: **қатты зат бетіне адсорбент құрамына кіретін және кристалдық торды толтыра алатын иондар адсорбцияланады.**

Мысалы, AgCl кристалы $AgNO_3$ ерітіндісінен Ag^+ иондарын адсорбциялап, қатты бет оң зарядталады. Таңдамалы адсорбция адсорбент пен ион табиғатына тәуелді.

Ион заряды жоғары болған сайын, оның адсорбциялық қабілеті де жоғары болады:

$$Al^{3+} > Zn^{2+} > Na^+$$

Егер зарядтары бірдей болса, онда иондық радиусы үлкені жақсы адсорбцияланады:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

Гидраттық қабықша адсорбцияға кедергі жасайды. Сондықтан гидраттық қабықша қалыңдығы бойынша лиотропты қатар топталады:

$$H^+ > NH_4^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$
$$OH^- > CNS^- > J^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$$

12.2.5. Иоалмасу адсорбциясы. Иониттердің жіктелуі. Фармацияда қолдануы.

Ерітінді мен адсорбент бетінде ион алмасу процесі журетін адсорбцияны **– иоалмасу адсорбциясы** деп аталады.

Адсорбент ерітіндіден талғампазды белгілі таңбалы ионды адсорбциялай отырып, эквивалентті мөлшерде сондай таңбалы иондарды ерітіндіге бөледі.

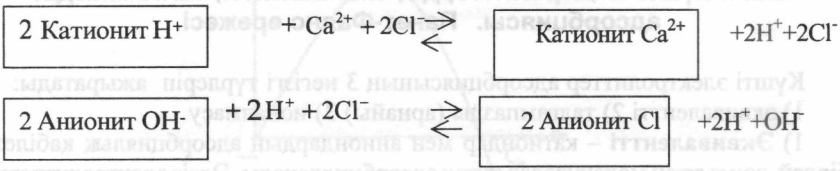
Иониттер – ерітіндіден алмасу әдісімен иондарды жұта алатын сорбенттер. Бірнеше түрі болады:

1) катиониттер– қышқылдық типтегі – ерітіндімен катиондармен алмасатын заттар;

2) аниониттер - аниондармен алмасатын, негіздік типіндегі заттар;

3) амфотерлі иониттер – катиондар мен аниондарды адсорбциялай алатын катиондық та аниондық та топтары бар иониттер.

Иониттерді суларды тұщыландыру, кермектігін жоюға, тазартуға қолданады. Соңғы процесті жүргізу үшін суды кезекпен катионит және анионит бағанасынан өтекізу керек.



Иониттерді қолданған соң қайта қалпына келтіруге болады. Ол үшін катионитті қышқылмен, анионитті сілтімен өңдеу керек.

Сонымен бірге иониттерді суды қоспалардан тазартуға, антибиотиктерді, ақуыздарды, витаминдерді тазартуға, дәрілілік заттарды өсімдіктерден бөлуге, уланған кезінде тікелей ішек-асқазан трактісіне енгізу арқылы токсиндерді байланыстыруға, ағзадағы иондық балансты реттеуге, қан ұюын алдын ала болжауға қолданады.

12.2.6. Фармацияда және медицинада адсорбцияның қолданылуы

Адам ағзасында улы заттар әр түрлі ұлпалаға адсорбциялануы талғампазды түрде жүреді. Мысалы сіреспе токсині ең алдымен орталық нерв жүйесінің жасушаларын зақымдаса, іш ауруын тұғызатын токсиндер вегетативті нерв жүйесіне әсер етеді, ал бөртпе, сүзек аурулары кезінде тері мен кейде жүрек жасушалары зақымданады.

Науқасқа улы заттан арылу үшін адсорбент ішкізеді. Мысалы, карболен асқазанға түскен әртүрлі улы заттарды, токсинді байланыстыру үшін, кейде ішекке жиналған газдарды сіңіру үшін қолданылады.

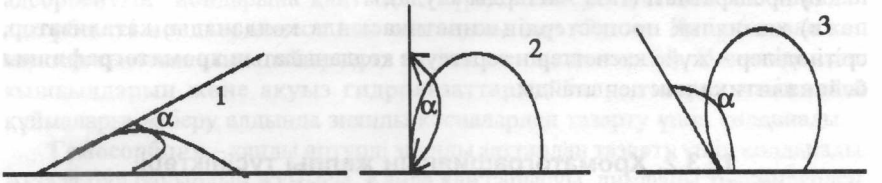
Фармацияда иониттер — антибиотик, ақ уыз, витаминдерді тазартуға, өсімдіктерден дәрілік заттар алуда, ағзадағы иондық балансты реттеуге, қан ұюын алдын алуға қолданылады.

12.2.6. Жұғу құбылысы.

Сұйықты қатты зат бетіне тамызғанда әртүрлі формалары болуы мүмкін:

Сфералық - бұл жағдайда қатты бетке сұйық жұғылмайды. Немесе сфера жойылуы мүмкін, яғни жұғады.

Егер қатты бетке кез келген сұйықтың бір тамшысын тамызса 3 түрлі жағдай болуы мүмкін: 1) тамған тамшы жайылып кетеді 2) тамызылған тамшы жартылай жайылады 3) тамшы жиектік түрінде қалады. **Жұғу процесінің сандық өлшемі - жұғудың жиектік бұрышы (α) болып табылады.**



12.2.5. Жиектік жұғу бұрышы:
а) жұғылатын сұйықтық; б) жартылай жұғылатын сұйықтық; в) жұғылмайтын сұйықтық

Осы бұрыш шамасы өскен сайын сұйықтың жұғылу дәрежесі артады. Мұндайда сұйық ішіндегі когезия күшінен гөрі сұйық пен адсорбент молекулаларының арасында адгезия күші басым болады.

Адгезия - сұйық немесе қатты зат ішінде молекулаларды ұстайтын күш.

Когезия - біртекті молекулалардың байланысуы.

Берілген судың 1 г ұнтақталған борпылдақ адсорбентке адсорбцияланғанда бөлінетін жылу шамасын жұғу жылуы деп атайды.

Жұғу процестерінің негізгі заңдылықтары: сұйықтық полярлығы жоғары болған сайын жұғу қабілеті нашарлайды. Мысалы: жоғары полярлы сынап кейбір металдарда ғана жұғады, су көптеген полярлы заттарға жұғады, органикалық заттар (спирттер, бензол, гексан) полярсыз заттардың бетіне жұғады.

12.3. Хроматография.

12.3.1. Хроматография әдісінің негізі.

Әдістің тарихынан: алғашқы рет хроматография әдісін орыс ботанигі М.Цвет 1903 жылы ашты. М.Цвет заттарды бір-бірінен ажырату үшін және тазарту үшін олардың сұйық фазаларының қатысында әртүрлі

адсорбцияланғыш қасиеттерін қолданды. **Құрамы күрделі қоспаларды бір-бірінен ажырату әдістері осы адсорбция құбылысына негізделген**. Оны **хроматография әдісі** деп атайды. Қоспалар құрамындағы заттардың

1) Агрегаттық күйіне сәйкес хроматографияның **газдық, сұйықтық, газды- сұйықтық** түрлерін ажыратады.

2) Қоспаларды бір-бірінен ажырату механизміне қарай**: адсорбциялық, таралу және ион алмасу түрлерін** болады.

3) Хроматографияны жүргізу әдісіне сәйкес: **бағаналық, капилярлық, қағаздық және жұқа қабаттық түрлері.**

4) Адсорбент қабаттық бойымен жүретін қозғалмалы фазаның орын ауыстыру әдісіне қарай: **фронтальды, айқындаушы және орын басушы түрлерін ажыратады.**

5) Хроматографиялық процесті жүргізу мақсатына қарай:

а) қоспалардың сапалық және сандық анализінде;

б) препаративті (таза заттарды алуда);

в) химиялық процестердің кинетикасында қолданады, катализатор, ерітінділер – жүйе қасиеттерін зерттеуде қолданылатын **хроматографияны бейаналитикалық** деп атайды.

12.3.2. Хроматографияның жалпы түсініктері.

Хроматография дегеніміз қоспадағы заттардың бір-бірінен ажыратуға қолданылатын физико-химиялық әдіс.

Хроматография химия , биология, медицинада мұнай өндірісінде кең өріс алды. Бұл әдіс арқылы амин қышқылдары, ферменттерді тағы да басқа заттарды таза күйінде бөліп алуға мүмкіндік туды. Ағзадағы зат алмасу процесстері, витаминдер, алкалоидтар туралы ілім толығымен хроматография әдісімен алынған.

Адсорбциялық бағанаға (шыны түтікшесі) қажет адсорбент салынады. Адсорбент арқылы құрамында бірнеше зат бар ерітінді өткізіледі. Адсорбциялық қабілеті жоғары зат бетінде, қабілеті төмен зат төменірек орналасады. Бағанадағы адсорбентте адсорбциялаған заттардың түстеріне сәйкес түрлі-түсті аймақтар, яғни хроматограммалар пайда болады.

12.3.3. Хроматографиялық әдістердің жіктелуі.

Жоғарыда айтылғандай хроматографияның 4 түрі болады:

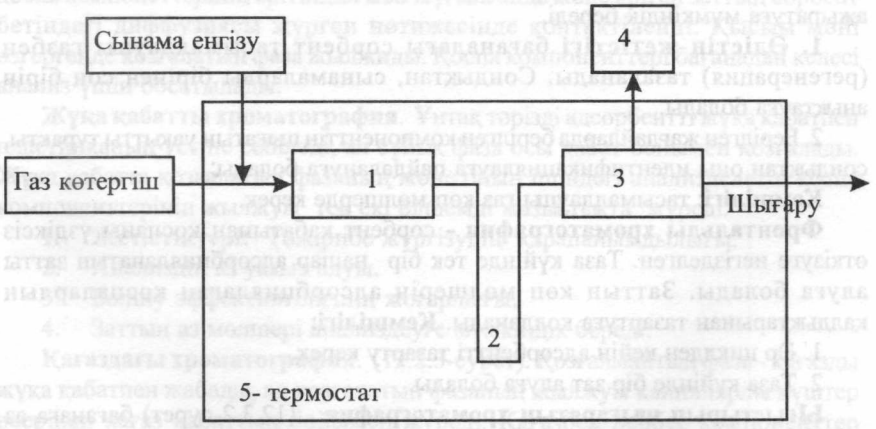
1. адсорбциялық
2. ион алмасатын
3. үйлестірушілік
4. гель хроматографиясы

Адсорбциялық хроматография. Бұл әдіс заттарды бір-бірінен ажырату, олардың әртүрлі адсорбциялануына және қозғалу жылдамдығының түрліше болуына негізделген. Адсорбент ретінде Al_2O_3, $CaCO_3$, MgO, кант, крахмал

қолданады. Осы адсорбенттермен толтырылып түтік арқылы бірнеше заттардың қоспаларынан тұратын зерттелетін ерітінді өткізіледі. Ажыратуға тиісті заттардың адсорбциялану қабілеті әртүрлі болғандықтан бұл заттар түтік бағанасын бойымен бір-бірінен әртүрлі қашықтықта орналасқан. Жоғары жағында адсорбцияланауы күшті заттар одан әрі адсорбцияланауы төмен заттар орналасады. Егер қоспа құрайтын заттардың түсі әртүрлі болса, оларды шыны түтік бағанасы болғанда түсті зоналар пайда болу арқылы көруге болады. Осылай бір-бірінен бөлінген заттарды таза күйінде бөліп алу үшін шыны түтіктен зона бойынша кесіп алады. Содан соң әрбір зонадағы адсорбцияланған затты сол затқа лайық еріткіш арқылы бөліп алады. М. Цвет осы ашқан әдіске сүйеніп жапырақтың жасыл пигменті төрт түсті компонеттен тұратындығын анықтады:хлорофилл, ксантофилл, каротин, хлорофилл.

Ион алмасу хроматографиясы. Зерттеуге алынған ерітіндідегі иондарды адсорбенттің иондарына қайтымды түрде алмасуға негізделген. Мұндай адсорбентті **иондық** немесе **ион алмасушы** деп айтады. Қазіргі кезде көп тараған синтетикалық шайырларға негізделген иониттер бар. Иониттер амин қышқылдарын және ақуыз гидрользаттарын бөлу, тазарту үшін суды құймаларға жіберу алдында зиянды қоспалардан тазарту үшін қолданады.

Гемосорбция – қанды әртүрлі зиянды заттардан тазарту үшін қолданады. Ағзада бұл бауырдың жұмысы. Қанда қан сарысуы, лимфаны токсиндерден, улы заттардан тазарту үшін сорбентпен толтырылған арнайы түтік арқылы сүзгіден өткізілуі ірі қалаларда токсиндік орталықтарда гемосорбция өз орнын алады.



12.3.1. сурет. Қарапайым хроматографтың сызбанұсқасы. 1-дозатор; 2-қоспа бөлінетін хроматографиялық бағана; 3-бағанадан қай және қанша зат түсетінін тіркейтін - детектор; 4-өзі жазғыш құрал; 5-термостат

Таратушы хроматография. Бұл әдіс көптеген адсорбция-десорбция актілері арқылы бөлінетін заттардың екі фаза (қозғалатын және қозғалмайтын) арасында әртүрлі таралу қасиетіне негізделген. Мысалы бір-бірімен араласпайтын *А* мен *В* заттарды әртүрлі мөлшердегі қоспасы бар бензолды алайық. Нернст заңы бойынша температура тұрақты болғанда бір-бірімен араласпайтын екі сұйықтықта тараған заттардың концентрациясы тұрақты шама болады $K_{P\text{-}T} = Ca/Cg$.

Cg – заттың қозғалатын фазадағы концентрациясы

Ca - заттың қозғалмайтын фазадағы концентрациясы

Қозғалмайтын фазадағы зат концентрациясының Ca қозғалатын фазадағы зат концентрациясына Cg тәуелділік графигін **таралу изотермасы** деп атайды. Таралу изотермасының үш түрі болады:

1. Егерде $K_т$ концентрацияға тәуелді болмаса түзу изотермасы алынады, ал хроматограммадағы пиктері симметриялы болады.

2. Cg, Ca-ға қарағанда жылдам өссе, онда десорбция адсорбцияға қарағанда жылдамдырақ болады. Хроматограммадағы пиктер айқын емес.

3. адсорбция десорбцияға қарағанда жылдамдырақ өссе Ca > Cg. Зат десорбциялануға үлгермейді (алдынғы фронт жағылған).

Айқындаушы хроматография. (12.3.1.) Осы жүйе арқылы үлкен мөлшерде жылдамдығын 4-5 литр/сағат тасымалдаушы газ үрленеді (гелий, азот, сутек, ауа, аргон тағы да басқа). Осы қосылысқа біртіндеп аз мөлшерде анықталатын сынама енгізіледі. Дозатордағы сынама буға айналады. Содан соң қоспа (сынама мен тасымалдаушы газ) химиялық бағанаға келеді. Көптеген адсорбция мен десорбция актілері жүреді. Нашар адсорбцияланатын заттар бірінші шығады. Бағанадан өткен сайын заттар бір-бірінен ажырайды. Сынама әрқашан тасымалдаушы газбен жүреді және бұл көп компонентті жүйелерді ажыратуға мүмкіндік береді.

1. Әдістің жетістігі бағанадағы сорбент тасымалдаушы газбен (регенерация) тазаланады. Сондықтан, сынамаларды бірінен соң бірін анықтауға болады.

2. Берілген жағдайларда берілген компоненттің шығатын уақытты тұрақты, сондықтан оны идентификациялауға пайдалануға болады.

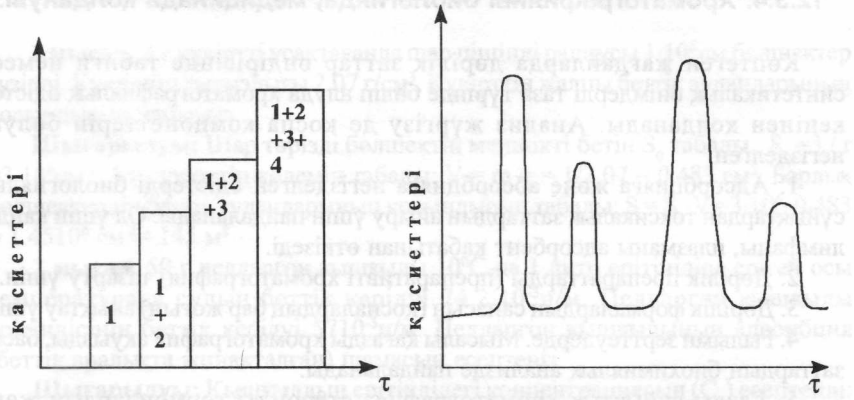
Кемшілігі: тасымалдаушы газ көп мөлшерде керек.

Фронтальды хроматография - сорбент қабатынан қоспаны үздіксіз өткізуге негізделген. Таза күйінде тек бір нашар адсорбцияланатын затты алуға болады. Заттың көп мөлшерін адсорбциялаған қоспалардың қалдықтарынан тазартуға қолданады. **Кемшілігі:**

1. Әр циклден кейін адсорбентті тазарту керек.

2. Таза күйінде бір зат алуға болады.

Ығыстырып шығаратын хроматография - (12.3.2-сурет) бағанаға аз мөлшерде сынама енгізіледі. Қоспаның басқа компонеттеріне қарағанда қозғалатын фаза (газ, сұйық тасымалдаушы) жақсы адсорбциялайды да, адсорбциялану қабілетінің артуына қарай оларды бірінен соң бірін ығыстырып шығарады.



12.3.2. Хроматографиялық зоналарға сорбция изотермаларының әсері

Кемшіліктері: 1. дербес компоненттердің зоналары бір-біріне жақын болады да таза заттың шығым төмендейді; 2. адсорбентті тазалау керек.

Аппаратуралық әшекелеу әдісі бойынша жіктелуі:

1. **Бағаналық хроматография**. Егер түтікшені сорбентпен толтырса оны **бағана** деп атайды. Қозғалатын фаза мен анализделетін қоспа жоғарыдан төменге қарай бағанадағы адсорбент қабатының бойымен қозғалады.

Қозғалатын фаза мен анализденетін қоспа, сорбент қозғалатын фазадағы қоспа компоненттерінің ерітіндісі мен жұғылғанда және еріген заттың сорбент бетіндегі диффузиясы жүрген нәтижесінде контактілейді. Қысым мәні өзгергенде қозғалатын фаза жылжиды. Қоспа компоненттері бағанадан келесі анализ үшін босатылады.

Жұқа қабатты хроматография. Ұнтақ тәрізді адсорбентті жұқа қабатпен пластинканың үстіне себіледі, ал сұйық фаза осы қабат бойымен қозғалады. Жұқа қабатта қозғалатын фазаның және оның ішіндегі анализделетін қоспа компоненттерінің жылжуы тек екі өлшемді жазықтықта жүреді.

1. **Жетістіктері:** Тәжірибе жүргізудің қарапайымдылығы.
2. Анализдің аз уақыт алуы.
3. Бөліну эффективтілігінің жоғарлығы.
4. Заттың аз мөлшері анализдеуге мүмкіндік береді.

Қағаздағы хроматография. (12.2.3-сурет). Қозғалмайтын фаза - қағазды жұқа қабатпен жабады, ал қозғалатын фазаның жылжуы капиллярлы күштер әсерінен қағаз қабаттың бойымен жүреді. Қағазбен дербес компоненттер зоналарының қозғалуы әртүрлі жылдамдықпен жүреді. Осының әсерінен қоспа бөлінеді.

12.3.4. Хроматографияны биологияда, медицинада қолдануы.

Көптеген жағдайларда дәрілік заттар өндірісінде табиғи немесе синтетикалық өнімдерді таза түрінде бөліп алуда хроматографиялық әдістер кеңінен қолданады. Анализ жүргізу де қоспа компонеттерін бөлуге негізделген.

1. Адсорбцияға және абсорбцияға негізделген әдістерді биологиялық сұйықтардан токсикалық заттардын айыру үшін пайдаланады. Ол үшін қанды лимфаны, плазманы адсорбент қабатынан өткізеді.

2. Дәрілік препараттарды (препаративті хроматография) тазарту үшін.

3. Дәрілік формалардың сапасын (қоспалардың бар жоғын) анықтау үшін.

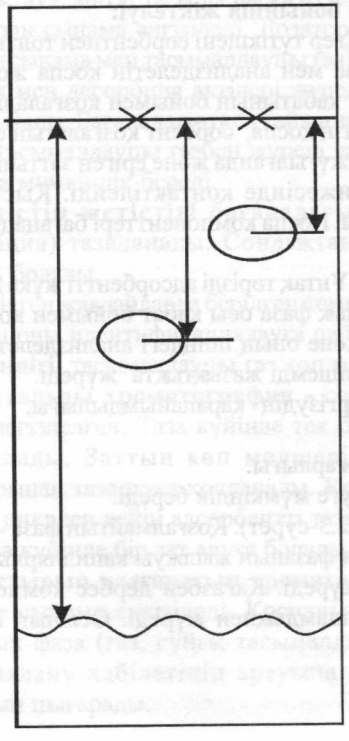
4. Ғылыми зерттеулерде. Мысалы қағазды хроматография ақуызды, басқа заттардың биохимиялық анализде пайдаланады.

5. Газды-сұйықтық хроматография стероидті гормондардың және олардың метаболиттерінің анализінде пайдаланады.

Молекулалық салмағы 2000 дейін, бейорганикалық және органикалық, соның ішінде термиялық тұрақсыз заттарды ажыратуда.

6. Газды-адсорбциялық хроматография қандағы ұшқыш (эфир, хлороформ, ацетон, этанол, және т.б.) заттарды анықтауда;

7. Өкпедегі қан ағу жылдамдығын анықтауда.



12.3.2. Хроматограмма.
1 және 2 компоненттердің орналасуы.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар мен есептер.

1 мысал. 1 г күкіртті ұсақтағанда шар пішінді радиусы $1 \cdot 10^6$ см бөлшектер түзілді. Күкірттің тығыздығы 2,07 г/см^3. Күкірттің жалпы беттік аудандарының қосындысын табыңыз.

Шығарылуы: Шар тәрізді бөлшектің меншікті бетін S_0 табады. $S_0 = 3 / r = 3 \cdot 10^6$ см$^{-1}$. 1 г күкірттің көлемін табады: $V = m / r = 1/2,07 = 0.483$ см^3. Барлық бөлшектердің беттік аудандарының қосындысын табады: $S = S_0 \cdot V = 3 \cdot 10^6 \cdot 0.483 = 1.4510^6$ см^2 = 145 м^2

2 мысал. 50 г пелларгон қышқылы 10^0С-да 1 литр ерітінідіде еріген осы температурада судың беттік керілуі $74,2 \cdot 10^{-3}$н/м. Пелларгон қышқылы ерітіндісінің беттік керілуі 5710^{-3}н/м. Пелларгон қышқылының адсорбция (беттік аралықта жинақталған) шамасын есептеңіз.

Шығарылуы: Қышқылдың ерітіндідегі концентрациясын (C_2) есептейді: $C_2 = m/M\ V = 50/1 \cdot 158 = 0.05/158 = 3.1610^{-4}$ моль/м^3 . Енді беттік активтілікті табамыз: $\Delta б/\Delta C = б_2 - б_1 / C_2 - C_1 = 57 \cdot 10^{-3} - 74,2 \cdot 10^{-3} / 3.16 \cdot 10^{-4} - 0 = 56.6$.

Адсорбция шамасы тең: $Г = - C/RT\ \Delta б/\Delta C = 7,32 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Беттік энергия артықшылығын пайда болу себебін көрсетіңіз. Меншікті беттік энергия деген не?

2. Беттік керілу деген не? Гиббстің беттік энергиясы мен байланысы.

Беттік керілудің энергетикалық және күштік анықтамасын келтіріңіз?

σ өлшем бірлігі қандай?

3. Жуғу, жайылып жуғу, адгезия мен когезия деген не?

4. Жуғудың жиектік бұрышы деген не, және ол қалай анықталады?

5. Сұйықтық адгезиясы мен жуғу, гидрофобты (лиофобты) және гидрофильды (лиофильды) беткей деген не? Когезия?

6. Беттік активтілік деген не? Беттік активті және беттік активті емес заттарды сипаттаңыз. Мысал келтіріңіз.

7. Беттік активті еритін заттар үшін Дюкле-Траубе ережесін анықтаңыз. Мысал келтіріңіз.

8. Адсорбция деген не, оны не тұғызады?

9. Гиббс адсорбция изотермасының теңдеуін жазыңыз да анализдеңіз.

10. Мономолекулярлы және полимолекулярлы адсорбциялардың айырмашылықтары. Турлі адсорбция изотермаларының графикалық бейнелеуін келтіріңіз.

11. Физикалық және химиялық адсорбция ерекшеліктері қандай?.

12. Беттік керілудің беттік активті заттың концентрациясына тәуелділігін Өрнектейтін теңдеу қандай?

13. Лэнгмюр теориясының негізгі қағидаларын анықтаңыз. Лэнгмюр адсорбция изотермасының теңдеуін жазыңыз. Егер Г және С қатар мағыналары белгілі болса Г шамасын графикалық әдіспен қалай анықтайды?

14. БАЗ молекула құрылысының ерекшеліктері қандай? Су - ауа бөлу бетінде БАЗ молекулаларының бағыталуы.

15. Қатты беткейдегі газдар адсорбциясы үшін Лэнгмюр мен Фрейндлих теңдеулерін жазыңыз.

16. Қатты адсорбентетерде электролиттер адсорбциясының ерекшеліктерін келтіріңіз.

17. Хроматографиялық анализ әдісінің негізі неде?

18. Процестің механизмі бойынша хроматографияның қандай түрлері болады? Орындау техникасына қарай? Фазалар табиғатына орай?

19. Қандай заттар иониттер деп аталады? Тәжирибелік қолдануы неде? Мысал келтіріңдер.

20. Иониттердің катиондық және аниондық алмасу реакцияларының ерекшеліктері неде?

21. Қағаздағы, газдық және сұйықтық хроматографиялардың ерекшіліктері қандай? Қайда қолданылады?

22. Сталлагмометрия әдісінде судың тамшы саны 54,8; 54,6; 54,7 тең. Зерттелетін ерітіндісінің орташа тамшы саны 88,2 тең. 18^0C – да тәжирибе жүргізгенде судың беттік керілуі: $\sigma = 72{,}38 \times 10^{-3}$ Дж/м^2. Зерттелетін ерітіндінің беттік керілуін есептеңіз.

23. 298 К- да келесі тәжирибелік мәліметтер бойынша, май қышқылының судағы ерітіндісінің ауамен бөлу бетіндегі беттік активтілігін есептеңіз. Графиктік әдісін қолдана отырып, анықтаңыз:

С, кмоль/м^3	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \times 10^3$, н/м	2,53	68,12	63,53	58,60	50,30

24. Пальмитин қышқылының $C_{16}H_{32}O_2$ бензолдағы ерітіндісінде 4,24 г/л қышқылы бар. Су бетіне ерітінді жағылғанда бензол ұшып кетеді де пальмитин қышқылы мономолекулярлы пленка түзеді. Ауданы S=500 см^2 мономолекулярлы қабатпен жабу үшін неше көлем қышқыл ерітіндісі қажет. Пальмитин қышқылы молекуласыны моноқабаттағы ауданы S мол $=21 \times 10^{-20}$ м^2.

25. $0{,}1 \times 10^{-6}$ кг стеарин қышқылы ауданы 5×10^{-2} м^2 су бетін жапса, стеарин қышқылының бір молекуласына келетін ауданды S мол және пленка қалыңдығын σ есептеңіз. Стеарин қышқылының молекулярлық массасы 284 г/моль, тығыздығы $0{,}85 \times 10^3$ кг/м^3 тең болса.

26. Кокс көмірінің СО адсорбциялағандағы Фрейндлих теңдеуінің константасын анықтаңыз. Тәжирибе жағдайлары:

р х10^{-3}, Па	1,34	2,50	4,25	5,71	7,18	8,90
х/m, ммоль/кг	0,38	0,58	1,016	1,17	1,33	1,46

27. 25^0 С ерітіндіден бензой қышқылы көмірде адсорбцияланғанда келесі мәліметтер алынды:

С х10^{-3}, моль/м^3 .	0,006	0,025	0,053	0,118
х/m, моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

Графикалық әдіспен Фрейндлих теңдеуінің константалар анықтаңыз.

7. ЗАТТЫҢ КОЛЛОИДТЫ КҮЙІ. ДИСПЕРСТІ ЖҮЙЕЛЕР

13 ТАРАУ. Дисперсті жүйелердің табиғаты, жіктелуі жалпы қасиеттері.

13.1. Коллоидты химия пәні.

Коллоидты химия - гетерогенді жоғары дисперстілікті жүйелердің қасиеттерін және онда жүретін процесстерді зерттейтін ілім.

Коллоидты химия зерттейді:

а) ЖМҚ ерітінділері мен жұмсақ дәрілік заттардың жетілген технологиялары мен анализ тәсілдері коллоидты жүйелердің молекулярлы-кинетикалық, реологиялық және оптикалық қасиеттеріне негізделген;

б) Күрделі дәрілік қоспаларды бөлуде, ағзаға жедел дәрілік заттарды енгізуде электрокинетикалық құбылыстар (электрофорез) қолданылады;

в) Дәрілік препараттар технологиясында коллоидты ерітінділерді алу мен тазарту әдістерін пайдаланады;

г) Тұрақты дәрілік заттарды (эмульсия, золь, суспензиялар) алуға мүмкіндік беретін коагуляция іліміне негізделеді.

13.1.1. Дисперсті жүйелер туралы жалпы түсінік.

Дисперсті деп сұйық, газ, қатты ортада таралған көптеген майда бөлшектерден тұратын жүйені айтады.

Дисперстілік – ұсақталу өлшемі. Математикалық түрде дисперстілік - бөлшек өлшеміне кері шама $Д=\frac{1}{a}$; [а]- нм, м; [Д]= $нм^{-1}$; $м^{-1}$. Мұндағы **а** – бөлшектің өлшемі, диаметр немесе қабырғасының ұзындығы.

Дисперсті жүйелердің негізгі белгілері: жоғары дисперстілігі, гетерогенділігі.

Дисперсті жүйелердің гетерогенділігі оның екі фазадан тұратындығына көрінеді: **дисперсті фаза мен дисперсті орта.** Бірінші фаза- **дисперсті фаза-өте ұсақталған сұйық тамшылы, газ көпіршіктері, қатты зат күйінде** кездеседі.

Екінші фаза - **дисперсті орта - дисперсті фаза бөлшектері біркелкі тараған біртекті зат.** Мысалы: эритроциттер жүзіндісі (бөлшектерінің өлшемі $7*10^{-6}$ м), грипп вирусының ($1*10^{-7}$ м), ішек таяқшасының ($3*10^{-6}$ м), алтын зөлінің ($1*10^{-8}$м) және т.б.

13.1.2. Дисперсті жүйелердің жалпы қасиеттері, жіктелуі:

а) дисперстілік дәрежесіне орай:

1) Жүзгін (ірі) ерітінділер - $a>10^{-7}$ м; (>100нм). Оларға тұман, сүт, акварель бояуы жатады.

2) Коллоидты ерітінділер - $10^{-9}< a <10^{-7}$ м (1-100нм). Оларға: қан, лимфа, асқазан сөлі жатады.

3) Шын ерітінділер (молекулярлы- иондық) – $a<10^{-9}$ м (<1нм) Қышқылдар, сілтілер, тұздардың ерітіндісі, судағы қант ерітіндісі.

б) Дисперсті жүйе мен дисперсті ортаның агрегаттық күйі бойынша жіктелуі (қосымша 11 кесте).

13.1.1.кесте. Әр түрлі типті дисперсті жүйелердің қасиеттері

Жүйе қасиеттері	Жүзгін, дөрекі	Коллоидты	Шын ерітінділер
фазалар саны	гетерогенді	ультрамикро-гетерогенді	гомогенді
қағазды фильтр	бөлшектері өтпейді	бөлшектері өтеді	бөлшектері өтеді
жартылай өткізгіш мембрана	бөлшектері өтпейді	бөлшектері өтпейді	бөлшектері өтеді
кәдімгі микроскоп	бөлшектері көрінеді	бөлшектері көрінбейді	бөлшектері көрінбейді
кәзіргі ультрамик роскоп	_____	бөлшектері көрінеді	бөлшектері көрінбейді
тұрақтылығы	жүйе термодинамикалық тұрақты емес	жүйе термодина-микалық салыс-тырмалы тұрақты	жүйе термодина-микалық тұрақты
уақыт аралығында	ескіреді	ескіреді	ескірмейді
жарық	жарықты шағылыстыратын мөлдір емес	мөлдір, жарықты шашыратады (Тиндаль конусы)	мөлдір

Коллоидты ерітінділер бөлшектерінің өлшемі жүзгін және шын ерітінділер арасында орналасқан. Коллоидты жүйелерде фаза және гетерогендік түсінігі сақталатын заттың ең жоғарғы ұсақталу дәрежесі ұсталады. Бөлшектің өлшемінің бір бірлікке азаюы жүйені гомогендік молекулярлы немесе ионды ерітіндіге ауыстырады.

13.1.3. Коллоидты ерітінділердің жіктелуі.

Дисперсті фазасы қатты, ал дисперсті ортасы сұйық типіндегі жоғары дисперсті жүйелерді зольдер деп аталады. Дисперсті ортасы сұйық болатын зольдер -лиозольдер. Егер дисперсті ортасы органикалық сұйықтық болса олар-органозольдер. Соңғылар тағы алказоль, бензозоль, этерозольдер және т.б., дисперсті орталары сәйкесінше спирт, бензол, эфир және т.б. болса.

а) Коллоидты жүйенің дисперсті ортасы мен дисперсті фазасы өзара әсерлесуі бойынша жіктелуі:

1) Дисперсті фаза бөлшектердің еріткішпен әсері жоғары болатын жүйелер - **лиофильді** деп аталады (суға қатысты - **гидрофильды**).

Дисперсті жүйелердің лиофильдігі өздік диспергілену арқылы пайда болады. Олар термодинамикалық тұрақты, себебі дисперсті фаза айналасындағы сольваттық қабат Гиббс энергиясының жоғарылауына кедергі жасайды ($\Delta G<0$) (желатин, крахмал, ақ уыз, кремний қышқылының H_2SiO_3 зольдері).

2) **Лиофобты (гидрофобты) зольдер** - золь бөлшектері сольваттық қабықтан айырылған, яғни дисперсті фаза мен дисперсті орта әрекеттесуі аз немесе мүлдем жоқ (күміс галогенидтерінің, мышьяк сульфидтерінің, металл (Ag,Au) зольдері). Коллоидты ерітнділердің негізгі класы- гидрофобты зольдер. Бұл жүйелерде гетерогенділік пен дисперстілік жақсы байқалады.

б) Коллоидты бөлшектердің өзара әсерінің болуына байланысты:

1) дисперсті фаза бөлшектері өзара байланыспаған, еркін орын ауыстырады - **еркін дисперсті жүйелер** (аэрозоль, лиозоль, суспензия, эмульсия).

2) бір фазасы құрылымды бекітіліп еркін қозғала алмайтын – **байланысқан-дисперсті ерітінділер** (гель, диафрагма, қатты ерітінділер).

в) Бөлшектер пішінінің айрықшылығын ескеретін топографиялық белгісі бойынша жіктелуі:

1) **корпускулярлы бөлшектер** – дисперсті фаза бөлшектері 3 өлшем бойынша да аз;

2) **фибриллярлы (жіп тәрізді)** – дисперсті фаза бөлшектері 2 өлшем бойынша аз;

3) **ламинарлы** - дисперсті фаза бөлшектері 1 өлшем бойынша аз.

13.1.4. Коллоидты ерітінділерді алу.

Коллоидты ерітінділер бөлшектің өлшемі және басқа да қасиеттері бойынша жүзгін, молекулалярлы-иондық жүйелердің аралығындағы орынға ие. Сондықтан оларды екі жолмен алуға болады: біріншісі үлкен затты қажет өлшемге дейін ұсақтау, екіншісі молекулаларды немесе иондарды коллоидты ерітінділер агрегаттарына біріктіру.

Осыған байланысты коллоидты ерітінділерді алудың екі әдісі бар:

диспергілеу конденсация

Жүзгін жүйе ⟶ коллоидты ерітінділер ⟵ шын ерітінділер

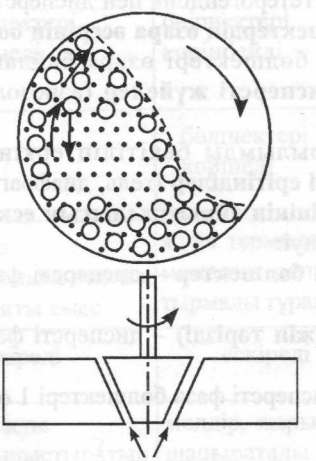
I. Диспергациялық әдіс- коллоидты бөлшек өлшеміне дейін жүзгін бөлшектерді ұсақтау. Екі түрі болады: а) **физикалық (механикалық ұсақтау, гомогенизация, ультрадыбыспен диспергілеу).**

б) **химиялық пептизация** (адсорбциялық, диссолюциондық-химиялық, еріткішпен шайқау).

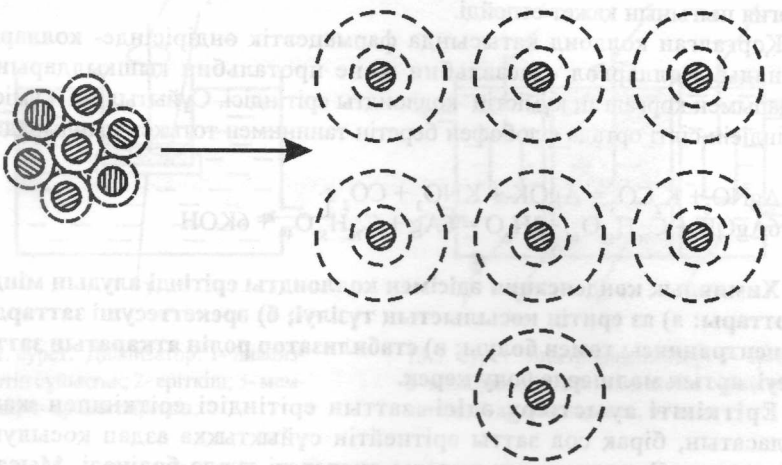
Механикалық ұсақтау - ұсақтағыш машиналардың жаншу, ұру, үгу, ұсақтау әрекеттеріне негізделген.

Фармацевтік өндірісте дискілі аралы машиналар арқылы өсімдік шикі затын - шөптерін, тамырларын ұсақтап, бірнеше сатыдан кейін бөлшектердің өлшемі 10^{-4} м-ге дейін ұсақтар алынады. Содан соң конструкциясы әртүрлі (дискілі, жаншу, балға, шар тәрізді) диірмендер арқылы өткізіп – майда ұнтақтар алынады.

Өте майда ұнтақтауды вибро-және коллоидты диірмендерден өткізіп - суспензия мен эмульсияларды алуға болады.



13.1. сурет. Шар тәрізді диірмен.



13.2. Пептизация механизмі

Гомогендеу- эмульсиялары жоғары қысымда жіңішке каналдардан өткізіп ұсақтауға, дисперстілігін арттыруға негізделген.

Ультрадыбыспен алу – бір секундтта ультрадыбыс толқынының тербеліс жиілігін 20000 – 1 млн.-ға дейін пъезоэлектрлік осциллятор арқылы алынады.

Дыбыс толқыны сұйықтыққа еніп, тез кезектесетін сығылу-соғылу процестер үзетін күштерді тудырады, олар жүзінді бөлшектерді диспергілейді. Бұл жерде негізгісі- **кавитация құбылысы.**

Кавитация - соғылу-сығылу процестерінің кезектесуі нәтижесінде сұйықтықта үздіксіз кеңістіктердің пайда болу және жоғалу процесін айтады. Кеңістіктің жабылуы жергілікті қысымды жоғарылатып, сұйықтықта тіпті қатты денеде де диспергілей алатын механикалық бүліндіруші әсер тудырады. Кавитация әдісімен жоғары дисперсті эмульсиялар мен суспензиялар, соның ішінде көк тамырға енгізілетін дәрілік заттар алынады. Эмульсиялар мен суспензияларға ультрадыбыс әсер еткенде олар стерилизацияға ұшырайды, өйткені кавитация микроағзалардың ғана емес және олардың спораларын да жояды.

Пептизация - үлкен бөлшектердің дезагрегациялануы. Пептизация кезінде борпылдақ тұнбаға пептизатор қосу арқылы оны зольге айналдырады. Пептизаторлар болып электролит, БАЗ ерітінділері, еріткіштер табылады.

2. Конденсациялық әдіс- иондардың, молекулардың үлкен бөліктерге бірігуі. Екі түрі бар: а) **физикалық - еріткішті ауыстыру, буды конденсациялау; б) химиялық реакцияларға негізделген (тотығу, тотықсыздану, гидролиз, алмасу)**

Әдістің жетістігі: максимум дисперстілікке мүмкіндік береді 1-100нм, энергия шығынын қажет етпейді.

Қорғалған коллоид қатысында фармацевтік өндірісінде- колларгол алынады. Колларгол - мезальбин және протальбин қышқылдарының тұздарымен қорғалған күмістің коллоидты ерітіндісі. Сұйытылған күмістің ерітіндісін сілті ортада флобофен беретін таниннмен тотықсыздандырады.

$$AgNO_3 + K_2CO_3 = AgOK + KNO_3 + CO_2\uparrow$$
$$6AgOK + C_{76}H_{52}O_{46} + 3H_2O = 6Ag + C_{76}H_{52}O_{49} + 6KOH$$

Химиялық конденсация әдісімен коллоидты ерітінді алудың міндеті шарттары: а) аз еритін қосылыстың түзілуі; б) әрекеттесуші заттардың концентрациясы төмен болуы; в) стабилизатор ролін атқаратын заттың біреуі, артық мөлшерде болу керек.

Еріткішті ауыстыру әдісі- заттың ерітіндісі еріткішпен жақсы араласатын, бірақ сол затты ерітпейтін сұйықтыққа аздап қосылуына негізделген. Сондықтан зат жоғары дисперсті түрде бөлінеді. Мысалы: канифоль золі осы заттың спиртті ерітіндісінің суға әсер етуі арқылы алынады.

Будың конденсациясы. Жәй заттың буын сұйықтықтан өткізгенде конденсация нәтижесінде тұрақты зольдер түзіледі. Бұған электрлік әдістер жатады.

Дисперсті металлдарды су немесе органикалық сұйықтықта вольтті доға немесе жоғары жиілікті ұшқынды разрядта шашырату арқылы алынады. Стабилизатор ретінде осы металдың оксиді (шашыратудың жанама өнімдері) қолданылады.

Бұл әдістің практикалық маңызы зор. Бірақ кемшіліктері де бар - энергиялық шығындар қажет, қажетті дисперстілік әрқашан бола бермейді.

13.1.5. Коллоидты ерітінділерді тазарту әдістері.

Коллоидты ерітіндіні қай әдіспен алынғанына қарамастан олардың тұрақтылығын жоғарылату үшін электролиттер немесе басқа төменгі молекулалық заттардан тазарту керек.

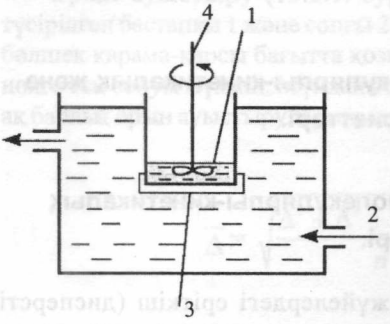
Коллоидты ерітінділерді диализ немесе ультрафильтрация әдістері арқылы тазартуға болады.

Диализ- коллоидты ерітінділері тазарту әдісі. Таза дисперсті ортасы бар (H_2O) ыдыстан жартылай мембрана арқылы бөлінген ыдысқа зольді орналастырады. Диффузия нәтижесінде –иондар, молекулалар сыртқы ерітіндіге өтеді, қажетті концентрация градиентін тудыру үшін сыртқы ерітікшті ауыстырып отырады. Бұд әдіс бірнеше тәулікке созылуы мүмкін. Температураның жоғарылауы диализдің аздап жоғарлатады.

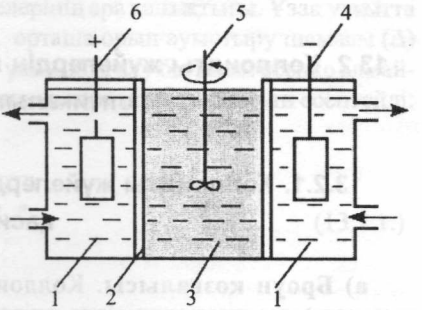
Ультрафильтрациялау - диализден ерекшелігі ішкі ыдыстың қысымын жоғарылату арқылы жүргізілуі немесе **қысым астындағы диализ** деп те айтуға да болады.

Электродиализ- электродиализаторға электрод және электр кернеуін енгізу арқылы жылдамдығын бір бірлікке жоғарылатуға болады.

Вивидиализ - диализ, ультрафильтрация әдістерінің жиынтығы,



13. 2. сурет. Диализатор: 1- диализденетін сұйықтық; 2- еріткіш; 3- мембрана; 4- араластырғыш.



13.3. сурет Электродиализатор: 1- еріткіш; 2- мембрана; 3- диализөденетін сұйықтық; 4- катод; 5- араластырғыш; 6- анод

бүйректің созылмалы жетіспеушілігі, уланғанда, күйіп қалған және т.б. жағдайларда «жасанды бауыр» аппараты қолданылады. Науқасты адамның қан айналым жүйесіне оперативті енгізу арқылы іске қосады. Қан пульсирленген насос арқылы мембраналар арасындағы жіңішке қуысқа өтеді. Сырттан физиологиялық ерітінді өтеді. Процесс 3-4 сағат жүріп, ағзадан шлактар шығарылады.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Коллоидты химия пәні қандай сұрақтарды зерттейді?

2. Дәрілік препараттар технологиясында коллоидты-химиялық процестердің орны.

3. Дисперстік дәрежесі бойынша дисперсті жүйелер қалай жіктеледі? Дисперстік жүйелердің қасиеттерін салыстырыңыз.

4. Дисперсті фаза мен дисперстік ортаның агрегаттық күйіне орай дисперсті жүйелердің аталуын, белгіленіуін, жіктелуін келтіріңіз.

5. Коллоидты (жоғары дисперсті) жүйелерді сипаттаңыз.

6. Дисперстік фаза түріне және бөлшектердің өлшеміне орай дисперсті жүйелердің жіктелуін келтіріңіз.

7. Дисперсті фаза мен дисперсті ортаның әрекеттесу дәрежесіне және дисперсті фаза бөлшектерінің өзара әрекеттесуінің бар жоқтығына орай дисперсті жүйелердің жіктелуін келтіріңіз.

8. Дисперсті фаза бөлшектері мен дисперсті ортаның агрегаттық күшіне және дисперстік фаза бөлшектердің пінсініне қарай дисперстік жүйелердің жіктелуін келтіріңіз.

9. Қандай жағдайда электөрісінде коллоидты бөлшектер бағытталып қозғалмайды?

10. Электрофорез құбылысы деген не?

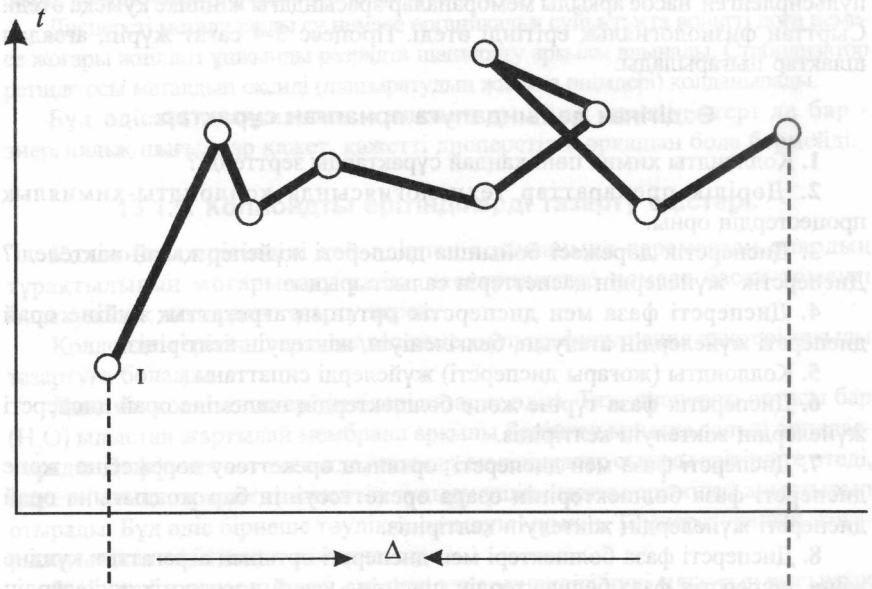
11. Электроосмос құбылысы деген не?

13.2. Коллоидты жүйелердің молекулярлы-кинетикалық және оптикалық қасиеттері.

13.2.1. Коллоидты жүйелердің молекулярлы-кинетикалық қасиеттері.

а) Броун қозғалысы. Коллоидты жүйелердегі еріткіш (дисперсті ортаның) молекулалары интенсивті молекулярлы-жылулық қозғалыста болады. Дисперсті фаза бөлшектеріне барлық жағынан еріткіш молекулалары ықпал етеді, соның салдарынан олардың үздіксіз ретсіз қозғалысы байқалады. Бөлшектер қозғалысының траекториясын кинематография, микротүсірім (съемка) көмегімен айқындалатын белгісіз конфигурациядағы сызық.

Броун қозғалысы (13.2.1 сурет) кезінде бөлшектің орын ауыстыруының сандық өлшемі бөлшектің белгілі уақытта **орташа орын ауыстыру шамасымен** (Δ) анықталады.



13.2.1 сурет. Броун қозғалысында бөлшектің орын ауыстыру сызбанұсқасы. Δx - 1 нүктеден 2-нүктеге дейін орын ауыстыруының шамасы, t-уақыт.

Орын ауыстыру (13.2.1. сурет) бөлшектің ығысуы - абцисса өсіне түсірілген бастапқы 1 және соңғы 2 нүктелерінің ара қашықтығы. Ұзақ уақытта бөлшек қарама-қарсы бағытта қозғалса, орташа орын ауыстыру шамасы (Δ) нөлге тең болуы мүмкін. Мұндай болмау үшін, қозғалу бағытын есепке алмай-ақ барлық орын ауыстыруларының **орташа квадраттық шамасын** есептейді:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta^2 + \Delta^2 + ... + \Delta^2{}_n}{n}} \qquad (13.2.1.)$$

мұндағы: n-орын ауыстыру саны; Δ_n- х өсіне түсірілген орын ауыстырудың жеке проекциясы.

Орташа квадраттық орын ауыстырудың шамасын Эйнштейн-Смолуховский теңдеуімен табады:

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{R \cdot T \cdot t}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \qquad (13.2.2.)$$

мұндағы: η-ортаның тұтқырлығы; r-дисперсті фаза бөлшектерінің радиусы; t-уақыт.

Эйнштейн-Смолуховский теңдеуінен $\overline{\Delta}^2$ шамасы бөлшектер радиусына кері пропорционалды екені байқалады. Бөлшек неғұрлым ірірек болған сайын қозғалуы қиын, орын ауыстыруы аз.

б) Коллоидты жүйелердегі диффузия.

Диффузия - бұл броун қозғалысы нәтижесінде ерітіндінің барлық көлемінде бөлшектер концентрациясының өздігінен теңесуі . Броун қозғалысы ретсіз, хаосты, алайда ерітінді көлемінде бөлшектер концентрациялары әр түрлі учаскелер болса, онда концентрациясы мен химиялық потенциалы (μ) жоғары учаскесінде орын ауыстырудың қосынды саны да жоғары болады. Соңында концентрация мен химиялық потенциал барлық көлем бойынша теңеседі.

Диффузия нәтижесінде энтропия ($\Delta S > 0$) артады, сондықтан бұл процесс өздігінен жүреді. Диффузияның сандық өлшемі **Фиктің бірінші заңымен** табылады:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot (-\frac{dC}{dx}) \qquad (13.2.3)$$

мұндағы: $\frac{dm}{dt}$ - уақыт бірлігінде диффузияланған заттың массасы; S - диффузия жүретін ауданының көлденең қимасы; $\frac{dC}{dx}$ - концентрациялар градиенті; D - диффузия коэффициенті. Минус белгісі, процесс концентрация азаю жағына жүргенін көрсетеді.

Диффузия коэффициентінің (Д) физикалық мәні: уақыт бірлігінде

концентрациялар градиенті бірге тең болғанда аудан бірлігінде диффузияға ұшырайтын зат массасының сандық мөлшері диффузия коэффициентіне тең болады.

Егер

$$\frac{dC}{dx} = 1$$

болса, онда

$$D = \frac{dm}{dt} \qquad (13.2.4.)$$

болады. D - стандартты жағдайдағы диффузияның сандық өлшемі, $м^2/с$. Эйнштейн диффузия коэффициентінің (D) дисперсті фазаның сфералық бөлшектерінің радиустарына тәуелді екенін көрсетті:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_a}; \qquad (13.2.5.)$$

мұнда: r-шар тәрізді бөлшектердің радиусы. (13.2.5.) теңдеуі бойынша золь бөлшектерінің өлшемін және ЖМЗ молекулярлық массасын табуға болады. Ол үшін тәжирибе жүзінде D-ны тауып алу керек. (13.2.2.) және (13.2.5.) теңдеулерді қорытындылай отырып (13.2.6.) теңдеуді шығаруға болады:

$$\overline{\Delta}^2 = 2Dt \qquad (13.2.6.)$$

Диффузия коэффициентін бөлшектердің орташа квадраттық орын ауыстыру шамасы бойынша анықтауға болады.

Диффузия тәуелді: 1) концентрациялар айырмашылығы жоғары болған сайын диффузия коэффициенті де жоғары болады;

2) температураның артуы, диффузия шамасын арттырады;

3) дисперсті ортаның тұтқырлығы артқан сайын диффузия кемиді;

4) коллоидты бөлшектердің өлшемі үлкен болған сайын диффузия кемиді.

в) коллоидты ерітінділердің осмостық қысымы.

Шын ерітінділерге қарағанда коллоидты ерітінділердің осмостық қысымы бір шама төмен. Осмостық қысым - ерітіндінің коллигативті қасиеті екені, оның еркін қозғалыстағы бөлшектер санына тәуелді екені белгілі. Массасы мен өлшеміне қарай коллоидты бөлшектер шын ерітінділердің бөлшектерінен әлдеқайда үлкен. Яғни концентрациялары бірдей бірлік көлемдеріндегі золь және шын ерітінділерінің салыстырсақ, бөлшектер саны золь ерітіндісінің бірлік көлемінде әлдеқайда аз. Сондықтан олардың осмостық қысымы да төмен. Мысалы 1% алтын золінің осмостық қысымы 0,00045 атм. болса, 1% қант ерітіндісінің осмостық қысымы 0,725 атм. Сонымен қатар, зольдердің осмостық қысымының аз да болса үлесі электролиттердің қоспаларының барымен түсіндіріледі.

Коллоидты ерітінділердің осмостық қысымы келесі формуламен табылады:

$$\pi = \frac{\nu}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{N_a}; \qquad (13.2.7.)$$

мұндағы : V - зольдің көлемі; ν - берілген көлемдегі бөлшектер саны.

Коллоидты ерітінділердің осмостық қысым өте аз болғандықтан, дәл анықтау мүмкін емес. Золь ерітіндісінде электролиттер бар болғанда осмостық қысымының шамасы бұрмаланады.

Коллоидты ерітінділер термодинамикалық тұрақсыз болғандықтан агрегация-дезагрегация процестері үздіксіз жүреді де осмостық қысымның шамасы уақыт бойынша өзгеріп отырады.

13.2.2. Седиментациялық тұрақтылық және седиментациялық тепе-теңдік.

Седиментация - ауырлық күшінің әсерінен сұйықтық немесе газдық дисперсті ортада дисперсті фаза бөлшектерінің тұнбаға түсу процесі. Шар тәрізді бөлшектердің тұну жылдамдығы **Стокс заңымен** анықталады:

$$W=\frac{2\cdot g\cdot(\rho-\rho_0)\cdot r^2}{9\cdot\eta}; \qquad (13.2.8.)$$

мұндағы: W-тұну жылдамдығы; g-еркін түсу үдеуі; ρ_0, ρ - орта мен бөлшектердің сәйкесінше тығыздықтары; r-бөлшектердің радиусы; η-ортаның тұтқырлығы.

Седиментация жылдамдығы бөлшектердің өлшеміне, ортаның тұтқырлығына, бөлшекпен орта тығыздықтарының айырмасына тәуелді болады. Егер бөлшектер ортадан жеңіл болса $\rho-\rho_0<0$ болады, онда бөлшектер беткі қабатта қалқып жүреді (кері седиментация), мысалы эмульсиядағы май. Бөлшектердің тұну жылдамдығын анықтай отырып, оның радиусын тауып алуға болады.

Ұнтақтар, эмульсиялар, суспензиялардағы бөлшектердің өлшемдерінің седиментациялық анализі осыған негізделген. Бөлшектердің радиусын көбінесе мына теңдеумен есептейді:

$$r=K\sqrt{W} \qquad (13.2.9.)$$

мұнда:

$$K=\sqrt{\frac{9\eta}{[2\cdot(\rho-\rho_0)\cdot g}} \qquad (13.2.10.)$$

Ортаның тығыздығымен тұтқырлығы өзгерсе, тұну жылдамдығы да өзгереді.

Дисперсті ортадағы жүзінді коллоидты бөлшектерге екі қарама-қарсы екі күш әсер етеді. Олар: **ауырлық күші**, оның әсерінен седиментация процесі жүреді және **диффузия күші**, оның әсерінен коллоидты бөлшектер жүйе көлемінде біркелкі таралуға тырысады. Осы күштер бір-біріне тең болған кезде **седиментациялы-диффузиялық тепе-теңдік** орнайды да, бағана биіктігі бойынша бөлшектер әртекті таралады (ұсақ бөлшектері жоғары, ал ірілері төменгі қабатқа таралады).

Седиментациялық анализ - полидисперсті жүйелерде әртүрлі фракциялардың салыстырмалы бар болуы және орнығуы, немесе бөлшектердің өлшемі бойынша белгілі таралуы.

Фракция - өлшемдері (размерлері) белгілі бір интервалда жатқан бөлшектер жиынтығы.

Кинетикалық тұрақты жүйелердің (зольдер, ЖМЗ ерітінділері) седиментациялық анализінде ультрацентрифуға қолданады. Центрифуга құралын Т.Сведберг ұсынған. Ультрацентрафуганың орталыққа тартылу күші 250 000 *q*.

Ультрацентрифуга арқылы коллоидты жүйелер бөлшектерінің өлшемі мен формасын, полидисперстілігін және фракцияға бөлуге қолданылады.

13.2.3. Коллоидты жүйелердің оптикалық қасиеттері.

Дисперсті жүйелер арқылы жарық өткенде: сыну, сіңіру, шашырату, шағылысу құбылыстары байқалады.

Осы құбылыстардың біреуінің басымды болуы түскен жарық толқынының ұзындығына және бөлшектердің өлшеміне байланысты.

Жүзгін ерітінділердің өлшемі толқын ұзындығы спектрінің көрінетін бөлігінен әлдеқайда үлкен болғандықтан бөлшектің бетінен жарық шағылысады.

Жоғары дисперсті зольдер бөлшектерінің өлшемі мен жарық толқынының ұзындығы бір-біріне жақын.

а) **Жарықты шашырату** (13.2.2. сурет) - жарық сәулесі өз алдында бөлшекті кездестіреді де өз бағытын өзгертеді. Бөлшектерінің өлшемі 10^{-7}-10^{-9} м коллоидты ерітінділер жарықты шашыратады. Коллоидты ерітіндісі бар ыдысқа жарық сәулесі түсірілсе тек қана зольдерге тән **арнайы Тиндаль эффектісі** - «жылтыраған конус» (13.2.2 сурет) байқалады. Опалесценция – коллоидты ерітіндінің жарықта шашырату құбылысы. Шын ерітінділер мұндай эффект бермейді.

Шашырату теориясын 1871 ж. Д.Рэлей ұсынған:

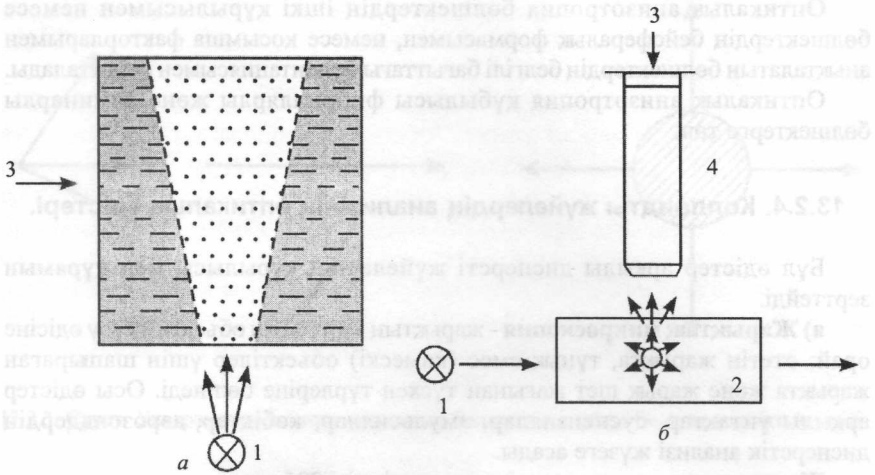
$$I_p = I_0 K \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} \qquad (13.2.11.)$$

мұндағы: I_0 –түскен жарықтың қарқындылығы; I_p – шашыраған жарықтың қарқындылығы; К-дисперсті фаза мен дисперсті ортаның сыну көрсеткішіне тәуелді константы; ν - концентрация бөлігі - көлем бірлігіндегі бөлшектер саны; V- бөлшектер көлемі; λ - түскен жарық толқынының ұзындығы.

Рэлей теңдеуінен шығатын қорытындылар:

1) гетерогенді жүйелерде орта мен бөлшектердің сыну көрсеткіштері бірдей болса жарық шашырауы жоқ болады;

2) Жарықтың шағылысуы бөлшектер концентрациясына, бөлшектер көлемінің квадратына пропорционалды, ал түскен жарық толқынының ұзындыдына кері пропорционал.



13.2.2. сурет. Фарадей-Тиндаль эффектісі: а)- жалпы сызбанұсқасы; б-ультрамикроскоп сызбанұсқасы; 1- жарықтың көзі; 2- коллоидты ерітінді; 3- көру бағыты; 4- микроскоптың тубусы

б) **Жарықты жұту** - жұту құбылысы жүргендіктен біртекті (ерітінді немесе сұйықтық) ортадан өткен жарықтың қарқындылығы әлдеқайда түскен жарықтан қарқындылығынан төмен. Әр бір орта түскен жарық спектрінің тек қана белгілі бір бөлігін талғампазды жұтады. Ол ортаның физика-химиялық қасиеттеріне байланысты.

Жоғары дисперсті зольдер де өткен жарықтың бір бөлігін жұтады. Бірақ **Ламберт-Бер теңдеуіне** боялған коллоидтарға шашырауды есепке алатын түзету енгізіледі:

$$I_{\text{п}} = I_0 1 - (\varepsilon_\lambda + A)\, C\, l \qquad (13.2.12.)$$

мұндағы: А – жарықты шашырату коэффициенті; **ε** - жарықты жұту коэффициенті.

Жарықты сіңіру зольдің дисперстігімен байланысты. Неғұрлым зольдің бөлшектері майда, аз болған сайын, соғұрлым қысқа толқындар күшті жұтылады. Мысалы: алтын золінің дисперстігіне орай түсі де өзгеше. Спектрдің (қысқа толқындарын) көк бөлігін жұтады да, қызылын өзінен өткізеді де түсі қызғылға боялады.

Егер алтын зөлінің бөлшектері ірірек, үлкен болса, керісінше спектрдің қызыл бөлігін жұтады, золь түсі көкке боялады.

Ақ зольдердің сыну көрсеткіші нөлге тең болғандықтан тек қана жарықты шашыратады.

в) Оптикалық анизотропия - коллоидты жүйелердің көлденең және ұзындық өстері бойынша оптикалық қасиеттері әртүрлі болады.

Оптикалық анизотропия бөлшектердің ішкі құрылысымен немесе бөлшектердің бейсфералық формасымен, немесе қосымша факторларымен анықталатын бөлшектердің белгілі бағыттағы ориентациясымен сипатталады.

Оптикалық анизотропия құбылысы фибриллярлы және ламинарлы бөлшектерге тән.

13.2.4. Коллоидты жүйелердің анализінің оптикалық әдістері.

Бұл әдістер арқылы дисперсті жүйелердің құрылысы мен құрамын зерттейді.

а) Жарықтық микроскопия - жарықтың зерттейтін объектіге түсу әдісіне орай: өтетін жарықта, тұнық емес (көмескі) объектілер үшін шашыраған жарықта және жарық шет жағынан түскен түрлеріне бөлінеді. Осы әдістер арқылы ұнтақтар, суспензиялар, эмульсиялар, көбіктер, аэрозольдердің дисперстік анализі жүзеге асады.

Жарықты микроскопияның көру мүмкіндігі 225 нм.

Бөлшектер өлшемі келесі үш әдіс бойынша анықталады:

1) **тура өлшеу әдісі** - алдын ала калибровкадан өткен окуляр-микрометр көмегімен бөлшектерді көріп қарастырады.

2) **салыстыру әдісі** - зерттелетін сынаманы бақылау сынаманың жанына орналастырады да салыстырады.

3) **санау әдісі** - дисперсті фаза бөлшектері үлкен емес жүйелерге арналған. Сынама массасындағы (m) бөлшектер санын санайды. Егер бөлшек шар тәрізді, тығыздығы ρ, болса:

$$m = V \cdot \rho \cdot n = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho n$$

бұдан

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot n}} \qquad (13.2.13.)$$

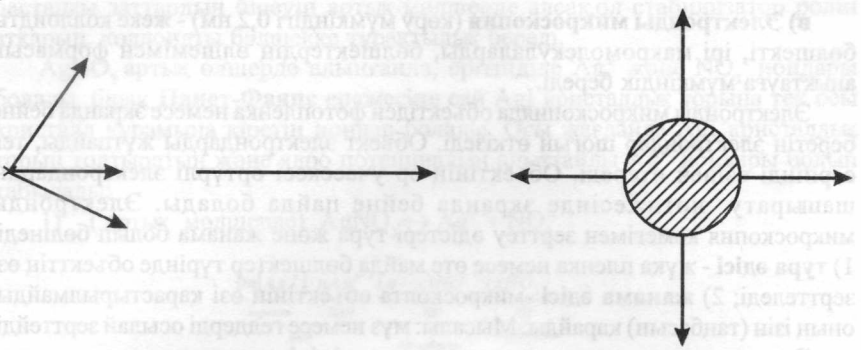
Куб тәрізді бөлшектер үшін:

$$m = V \cdot \rho \cdot n = l^3 \cdot \rho \cdot n,$$

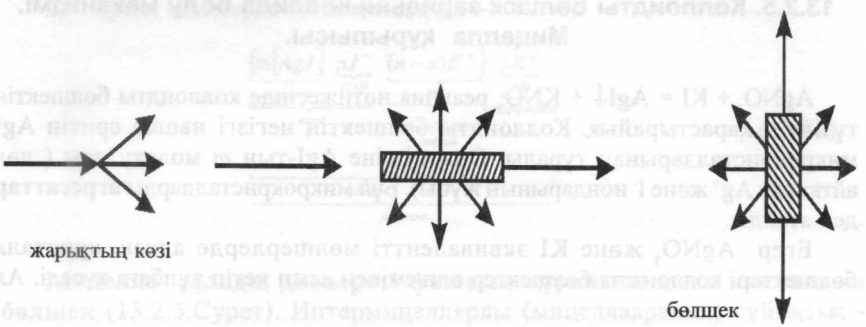
бұдан

$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho \cdot n}} \qquad (13.2.14.)$$

Дисперсті жүйелерді микроскопия әдісімен анализдегенде қойылатын талаптар: 1) контурлары бір-бірін жауып қалмау үшін сынамадағы бөлшектер саны аз болу керек; 2) дисперстілік дұрыс анықталу үшін сынамадағы бөлшектер саны жеткілікті болу керек; 3) бөлшектер бір оптикалық жазықтықта болу керек; 4) жүйе жақсы араласқан (жүйенің седиментациялық бөлінуі қажет емес) болу керек.



13.2.3. Сурет. Ультрамикроскоптан шартәрізді бөлшектің көрінуі бөлшек жарықтың көзі



13.2.4. Сурет. Ультрамикроскоптан пластинка, таяқша, эллипсоидтәрізді бөлшектердің көрінуі

б) Ультрамикроскопия - коллоидты бөлшектердің диаметрі жарық толқыны ұзындығының жартысындай ғана болу керек. Олар қарапайым микроскоптан көрінбейді, тек ультрамикроскоптан көруге болады. Ультрамикроскопия әдісі бөлшектерінің диаметрі 2-3 нм (ультрамикроскоптың көру мүмкіндігі) жоғары коллоидты жүйелерге қолданылады. Бұл әдіс арқылы коллоидты жүйелердің бөлшектер санын, диаметрі және формасын анықтайды.

Жылтырау сипатына орай бөлшектер формасы:

1) **корпускулярлы** – бөлшектер шашыратқан жарық жыпылықтамай үздік шығатын болса, олар сфералық бөлшектер (13.2.4. сурет);

2) **фибриллярлы**, таяқша тәрізді бөлшектер жарықты жыпылықтап шығарады (13.2.4.сурет).

в) Электронды микроскопия (көру мүмкіндігі 0,2 нм) - жеке коллоидты бөлшекті, ірі макромолекулаларды, бөлшектердің өлшемімен формасын анықтауға мүмкіндік береді.

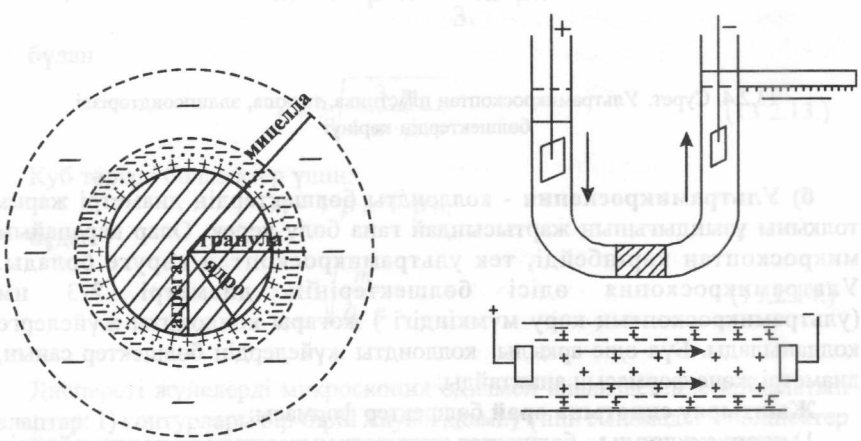
Электронды микроскопияда объектіден фотопленка немесе экранда бейне беретін электрондар шоғын өткізеді. Объект электрондарды жұтпайды, тек серпінді өзінен итереді. Объектінің әр учасекесі әртүрлі электрондарды шашырату нәтижесінде экранда бейне пайда болады. Электронды микроскопия көмегімен зерттеу әдістері тура және жанама болып бөлінеді: 1) **тура әдісі** - жұқа пленка немесе өте майда бөлшектер түрінде объекттің өзі зерттеледі; 2) **жанама әдісі** -микроскопта объектінің өзі қарастырылмайды, оның ізін (таңбасын) қарайды. Мысалы: мұз немесе гелдерді осылай зерттейді.

Электронды микроскопияның кемшілігі сынаманы динамикалық жағдайда қарастыру мүмкін емес, өйткені препаратты кептіру немесе реплика жасау керек.

13.2.5. Коллоидты бөлшек зарядының пайда болу механизмі. Мицелла құрылысы.

$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3$ реакция нәтижесінде коллоидты бөлшектің түзілуін қарастырайық. Коллоидты бөлшектің негізгі нашар еритін AgI микрокристалдарынан тұрады. Оның ішіне AgI-тың *m* молекуласы (дәл айтқанда Ag^+ және I^- иондарының жұбы). Бұл микрокристалдарды **агрегаттар** деп атайды.

Егер $AgNO_3$ және KI эквивалентті мөлшерлерде алсақ, кристалл бөлшектері коллоидты бөлшектер өлшемінен асып кетіп тұнбаға түседі. Ал



13.2.5. сурет.

а) мицелла құрылысы; б) Кольрауштың электрофорез құралы

бастапқы заттардың біреуін артық мөлшерде алсақ,ол стабилизатор ролін атқарып, коллоидты бөлшекке тұрақтылық береді.

$AgNO_3$ артық өлшерде алынғанда, ерітіндіде Ag^+ және NO_3^- иондары болады, бірақ **Панет-Фаянс ережесіне** сай AgI кристалдық торына тек осы кристалл құрамына кіретін иондар болады. Осы жағдайда AgI кристалдық торын толтыратын және ядро потенциалын анықтайды Ag^+ иондары болып табылады:

1) (артық мөлшерде) $AgNO_3 \leftrightarrow Ag^+ + NO_3^-$

$$\underbrace{\{\underbrace{m[AgJ]}_{\text{агрегат}}\ \underbrace{nAg^+}_{\text{ПАИ}}}_{\text{ядро}}\ \underbrace{(n-x)NO_3^-\}}_{\text{КИ}}\ \underbrace{xNO_3^-}_{\text{КИ}}$$

адсорбциял. қабат — диффуздық қабат

гранула

мицелла

(13.2.15.)

мұндағы: ПАИ - потенциалын анықтаушы ион; ҚИ - қарсы ион.

2) артық мөлшерде KI болғанда, $KI \leftrightarrow K^+ + I^-$

$$\underbrace{\{\underbrace{m[AgJ]}_{\text{агрегат}}\ \underbrace{nJ^-}_{\text{ПАИ}}}_{\text{ядро}}\ \underbrace{(n-x)K^+\}}_{\text{КИ}}\ \underbrace{xK^+}_{\text{КИ}}$$

адсорбциял. қабат — диффуздық қабат

гранула

мицелла

(13.15)

Мицелла- зольдің дисперсті фазасын құрайтын жеке коллоидты бөлшек (13.2.5.Сурет). Интермицеллярлы (мицеллааралық) сұйықтық - коллоидты жүйеде стабилизатор болатын электролит, бейэлектролит және БАЗ еріген, мицеллаларды бөлетін дисперсті орта.

13.2.6. Қос электр қабатының (ҚЭҚ) құрылысы. Электротермодинамикалық және электрокинетикалық потенциалдар.

Коллоидты бөлшек - дисперсті орта бөлу бетінде ҚЭҚ пайда болғандықтан (13.9. сурет) потенциалдар айырмашылығы туады. **ҚЭҚ пайда болу себептері:** 1) электролит иондарының біреуінің талғампазды адсорбциясы; 2) қатты фазада беткі молекулалардың диссоциациясының жүруі. Егер коллоидты ерітіндіден электр тогы өтілсе, коллоидты бөлшек адсорбциялық қабаттан ары сұйықтық жазықтыққа орын ауыстырады.

Бөлшектің орын ауыстыру жылдамдығы диффузиялық қабат қалыңдығына, ол **дзетта (ξ) потенциал шамасына тәуелді**.

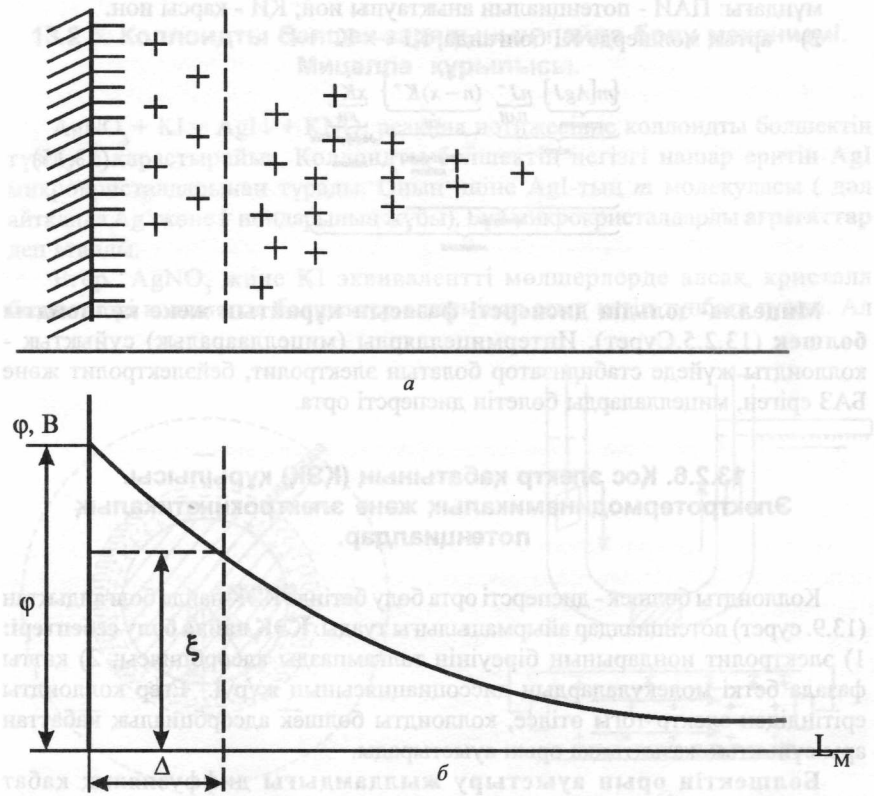
Штерн теориясына сай агрегат бетінде потенциал анықтаушы иондар орналасады. Беткейден белгілі бір қашықтықта көп бөлігі – адсорбциялық

қабатты, ал аз бөлігі диффузиялық қабатты құратын қарсы иондар орналасады.

Қарсы иондардың екі қабат арасында таралуына екі фактор әсер етеді: 1) зарядталған бетке қарсы иондарды тартатын **электростатикалық күштер**; 2) қарсы иондарды бүкіл көлемде біркелкі таратуға тырысатын **жылу қозғалысы**. Сондықтан қарсы иондар концентрациясы қатты бетінде жоғарыда, одан алыстаған сайын азаяды.

Электротермодинамикалық потенциал (φ) – қатты бет және барлық қарсы иондар арсында пайда болатын потенциал.

Адсорбциалық қабаттың қарсы иондары φ шамасын төмендетеді, бірақ толық жоя алмайды. Олар қатты бет зарядын ішінара ғана бейтараптандырады (13.9. сурет).



а *б*

13.9. Қос электр қабаты: *а* – зарядтардың таралуы;
б – электрокинетикалық потенциалдың кемуі

Электрокинетикалық немесе (ξ) дзетта потенциал- адсорбциалық және диффузиялық қабаттар арасындағы потенциалдар айырмасы, термодинамикалық потенциалдың бөлігі.

Неғұрлым диффузиялық қабат қалың болған сайын, соғұрлым коллоидты бөлшек тұрақты болады. Диффузиялық қабаттың қалыңдығы ерітіндіде электролиттердің бар жоғына тәуелді.

Электролиттер концентрациялары артқанда диффузиялық қабаттың қарсы иондар бөлігі адсорбциялық қабатқа өтеді, диффузиялық қабат жиырылады, ξ потенциал шамасы кемиді, φ потенциал шамасы өзгермейді. Электролит концентрациясы жеткілікті жоғары болғанда ξ потенциал шамасы нөлге тең болуы мүмкін.

Коллоидтты бөлшектің изоэлектрлік жағдайы – дзетта – потенциал шамасы нөлге тең болған жағдай.

Жеткілікті жоғары мөлшердегі кейбір электролиттер дзетта- потенциал белгісін өзгертуі мүмкін, бұл құбылыста **қайта зарядталуы** деп айтады.

Потенциал анықтаушы ион зарядының таңбасы φ – потенциал таңбасымен бірдей, шамасы бөлшектер бетіндегі иондар зарядының санына пропорционал болады.

Дзетта потенциал таңбасы әдетте φ потенциал таңбасына сай болады, ал шамасы диффузиялық қабаттағы иондар санына.

13.3.1 Коллоидты жүйелердегі электрокинетикалық құбылыстар.

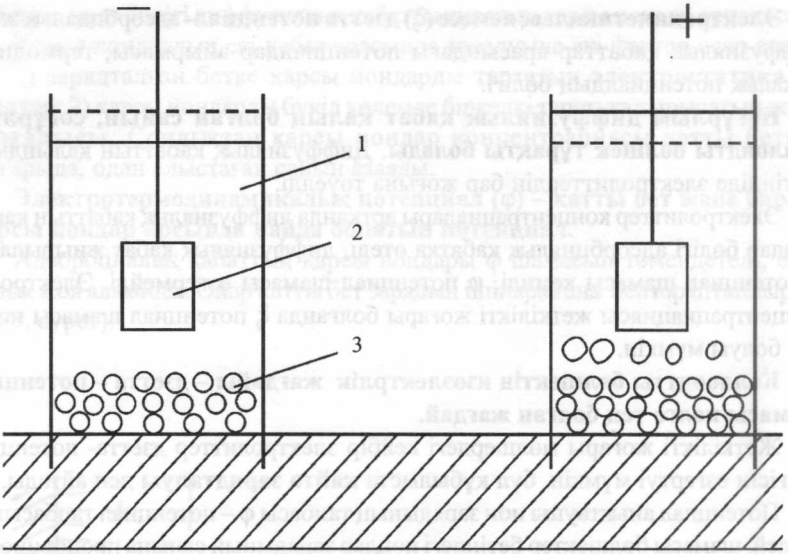
Егер коллоидты ертіндіде электр өрісін туғызатын болсақ, онда ертіндідегі зарядталған бөлшектер не анодқа не катодқа бағытталады. Коллоидты бөлшектердің белгісі болатындығының алғаш рет

Ф. Ф. Рейсс 1807 жылы (13.2.7. сурет) дәлелдеген болатын. Ол саз балшығына екі суы бар шыны түтікшесін енгізеді, түтікшелердің түбіне лай көтерілмесін деп құм себеді. Түтікшелердің ішіне электродтарды орналастырып электр тоғын өткізеді. Теріс зарядталған балшықтың бөлшектері оң зарядталған электродқа жылжып, сұйықтың лайлануы байқалады.

Ал диффузиялық қабаттың оң зарядты гидратталған иондары теріс электродқа бағытталып, түтікшедегі сұйықтық көтеріліп, алайда тұнық күйінде қалады.

Электрофорез деп электр өрісінде дисперсті фаза бөлшектерінің зарядталған электродтарға қарай қозғалысын айтады.

Электроосмос деп сыртқы потенциалдар айырмасынын әсерінен электр өрісінде салыстырмалы қозғалмайтын дисперсті фазаға қарағанда дисперсті сұйықтық бағытталып қозғалуы. Электрофорездегі **бөлшектердің қозғалу жылдамдығы Гельмгольц-Смолуховский теңдеуімен** анықталады



13.2.7. сурет. а) Рейсс құралы: 1- су; 2- электродтар;
3- балшықтың коллоидты бөлшектері.

$$W = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot \xi}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \qquad (13.3.1.)$$

Бұл теңдеуден ξ-дзетта потенциал шамасын табуға болады:

$$\xi = \frac{\eta \cdot \chi \cdot V}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot J} \qquad (13.3.2.)$$

мұндағы W- бөлшектердің қозғалу жылдамдығы; η – сұйықтың тұтқырлығы; χ – сұйықтың меншікті электр өткізгіштігі; V – сұйықтың көлемдік ағу жылдамдығы; J- ток күші; ε - сұйықтың диэлектрлік тұрақтысы; ε_0 - 8,85*10^{-12} Ф/м-ге тең диэлектрлік тұрақтысы; H - потенциал градиенті; η - ерітіндінің тұтқырлығы.

Электрофорез бен электроосмос ағзаға дәрілік препараттарды енгізу үшін пайданылады. Электроосмосты суды, қан сары суын, ферментті, антибиотиктерді тазарту үшін қолданылады. Электрофорез әдісімен белоктарды фракцияға бөледі. Мемлекеттік фармакологияда электрофоретикалық біртектігі бойынша антибиотик, витаминдер және т.б дәрілік препараттардын тазалық дәрежесін анықтайды.

13.3.2. Коллоидты ерітінділердің кинетикалық және агрегативтік тұрақтылығы.

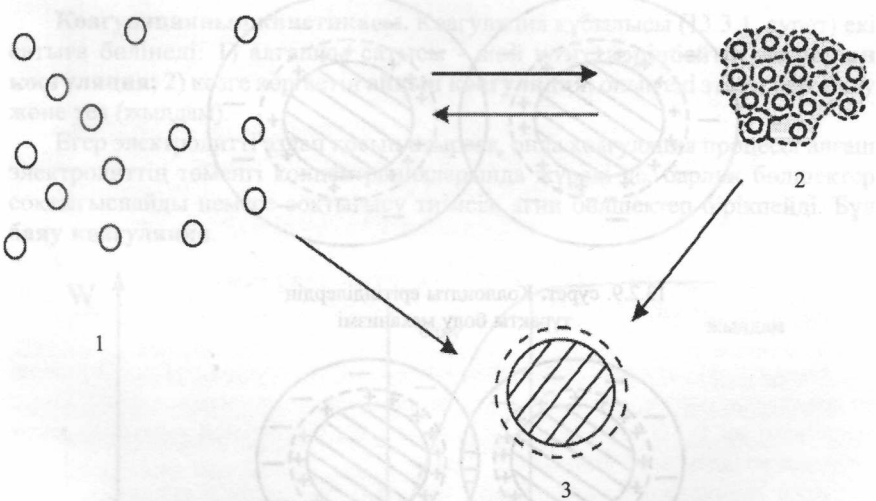
Дисперсті жүйелердің тұрақтылығы деп дисперсті фаза бөлшектерінің алғашқы дисперстілігін сақтап дисперсті ортада біркелкі таралуын айтады.

Кинетикалық (седиментациялық) тұрақтылық деп дисперсті фазаның аурылық күшіне орай таралуын сипаттайды. Жүйе бөлшектерінің барлық көлемде біркелкі таралу қабілетін көрсетеді. **Агрегативтік тұрақтылық** (13.2.8.сурет) **- коллоидты бөлшектердің бір-бірімен жабыспай, өздерінің алғашқы дисперстілігін сақтап қалу қабілетін айтады**. Агрегативті тұрақтылыққа байланысты дисперсті жүйелер екі топқа бөлінеді:

1) **термодинамикалық тұрақты (лиофильді) коллоидтар**. Мысалы: БАЗ-ң мицеллярлы ертінділері, ЖМЗ ертінділері.

Бұл жүйелер: а) өздігінен диспергацияға ұшырайды; б) қосымша стабилизаторсыз-ақ өмір сүруін тоқтатпайды; в) олар түзілгеде $\Delta G < 0$.

2) **термодинамикалық тұрақсыз (лиофобты) -** зольдер элеульсиялар, суспензиялар. Бұлардын қасиеттері лиофильді зольдер қасиеттеріне керісінше, $\Delta G > 0$.



13.2.8. сурет. Дисперсті жүйелердің тұрақтылықтарырың түрі:
1- алғашқы ұсақ бөлшектері; 2- сольватты қабықшадағы бөлшектердің агрегаттары; 3- ірі бөлшек.

Тұрақтылыққа әсер ететін факторлардың екі түрі болады:

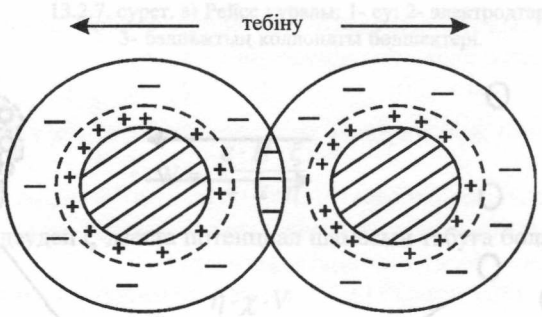
1) **термодинамикалық:** а) **электростатикалық фактор** (13.2.9) бөлшектер бетінің φ потенциалы әсіресе ξ электрокинетикалық потенциалдары артса электростатикалық тебіну күштерінің өседі; б) **адсорбциялық-сольватты фактор** - фаза аралық керілудің кеміуіне және беттік қабаттың ΔG шамасынын азаюына ықпал етеді. Адсорбциялық-сольватты қабат бөлшектер соқтығысқанда бір-бірімен жабыстырмайды.

в) **энтропиялық фактор** жоғары дисперсті жүйелерге тән. Ол ұсақ бөлшектердің қозғалысынан пайда болады да, бөлшектердің бүкіл көлемде біркелкі таралуына себепші болады

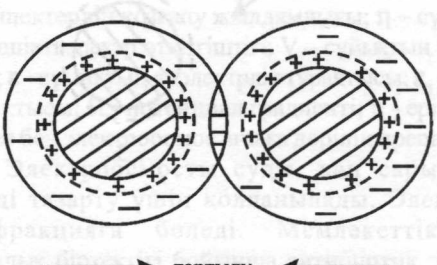
2) кинетикалық: а) құрылымды-механикалық фактор – бөлшектер бетінде механикалық серпімді, берікті, тұрақты бұзылмайтын, жабысудан қорғайтын қабықша пайда болғанымен түсіндіріледі.

б) **гидродинамикалық** – орта тұтқырлығының, дисперсті фаза және дисперсті орта тығыздығының өзгеруіне байланысты агрегация жылдамдығы кемиді.

Кинетикалық тұрақтылық температура артуымен жоғарлайды. Бөлшектер өлшемі аз болған сайын тұрақтылық да артады.



13.2.9. сурет. Коллоидты ерітінділердің тұрақты болу механизмі



13.3.3. Зольдердің коагуляциясы. Шульце-Гарди ережесі

Коагуляция (ұю) - коллоидтты бөлшектердің бірігіп үлкен ірі агрегаттарға бірігу процессі. Бөлшектердің іріленуінен тұнба түседі – седиментацияланады. Мұндай жағдайларда ерітінді лайланады немесе түсі өзгереді.

Коагуляцияны тудыратын факторлар: 1) электролиттерді үстемелеу (қосу); 2) температураны өзгерту; 3) электр тоғын өткізу; 4) механикалық араластыру; 5) сәулелі энергиясымен әсер ету; 6) ұзақ диализ. Ең тиімді бірінші фактор.

Коагуляция (ұю) табалдырығы ($C_т$) деп уақыт бірлігінде бір литр зольдің коагуляциясын тұғызу үшін қосылатын электролиттің минимальды мөлшерін айтады.

$$C_т = \frac{C_{эл.} \cdot V_{эл.} \cdot 1000}{V_{эл.} + V_з.} \quad \frac{ммоль}{л} \qquad (13.3.3.)$$

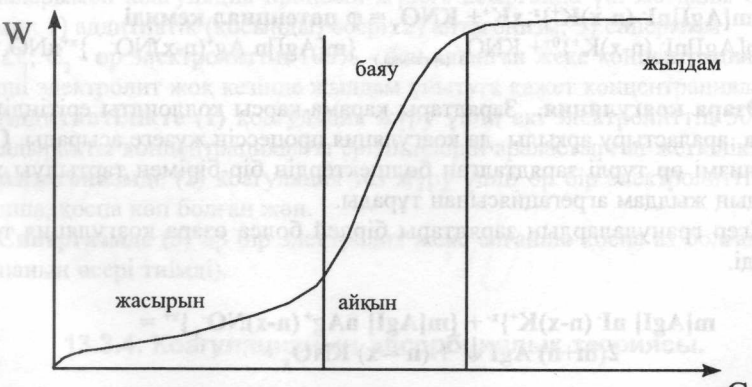
Мұндағы: $C_т$ – коагуляция табалдырығы; $C_{эл.}$, $V_{эл.}$ – электролиттің концентрациясы мен көлемі; $V_з.$ – зольдің көлемі.

Коагуляциялайтын қабілеті ($К_к$) - коагуляция табалдырығына кері шама

$$К_к = \frac{1}{C_т} \text{ л/ммоль.} \qquad (13.3.4.)$$

Коагуляцияның кинетикасы. Коагуляция құбылысы (13.3.1. сурет) екі сатыға бөлінеді: 1) алғашқы сатысы - жәй көзге көрінбейтін **жасырын коогуляция;** 2) көзге көрінетін **айқын коагуляция**, онын екі этапы бар: баяу және тез (жылдам).

Егер электролитті аздап қосып отырсақ, онда коагуляция процессі алғаш электролиттің төменгі концентрацияларында жүреді де, барлық бөлшектер соқтығыспайды немесе соқтығысу тиімсіз, яғни бөлшектер бірікпейді. Бұл **баяу коагуляция**.



13.3.1. сурет. Коагуляция жылдамдығының электролит концентрациясына тәуелділігі.

Электролит концентрациясы өскен сайын коагуляция жылдамдығы да өседі, ол белгілі бір мәнге жетеді де, одан әрі өзгеріссіз қалады. Бул **жылдам коагуляция** деп аталады.

Гарди ережесі (13.3.3 сурет): золь коагуляциясын тұғызатын электролиттің коллоидты бөлшек таңбасына қарама- қарсы жағы болады.

Шульце ережесі: неғұрлым ионның заряды үлкен болса, соғұрлым оның ұйыту қабілеті де жоғары болады, ион заряды көп болған сайын коагуляция қабілеті де жоғары болады

$$Al^{+3} > Zn^{+2} > Na^{+}$$

$$PO4^{3-} > SO4^{2-} > Cl^{-}$$

Электролиттің коагуляциялаушы әсерінін механизмі:

а) **концентрациялық коагуляция -** жүйеге мицелла құрамына кіретін иондары жоқ электролит қосса жүреді. Электролит конценрациясын жоғарылатсақ қарсы иондардың диффузиялық қабаты жиырылып, адсорбциялық қабатқа өтеді де нәтижесінде дзетта потенциал кемиді де нөльге тең болуы мүмкін. ξ потенциал сырғу шекарасында (адсорбциялық және диффузиялық қабаттар арасында) түзіледі деп саналады. ξ потенциал шамасы золь тұрақтылығынын салыстырмалы өлшемі болып табылады.

б) нейтрализациялық (бейтараптанған) коагуляция - үстемеленген электролит иондары мицелла құрамына кіреді. Олар потенциал анықтайтын иондарды (ПАИ) бейтараптайды, электротермодинамикалық потенциал (φ) кемиді, осыған сәйкес потенциал жұқарады.

Егер AgJ золіне KNO_3 қосса, онда K^+ иондарынын артуы диффузиялық қабаттың жұқаруына әкеліп соғады да, ал адсорбциялық қабат қалындайды және коллоидты бөлшек **изоэлектірлік күйге** айналады. Электролитті одан ары қоса берсе колоидты бөлшек **қайта зарядталуы** мүмкін. Мысалы:

$$\{m[AgI]nI^- (n-x)K^+\}^{x-} xK^+ + KNO_3 = \varphi \text{ потенциал кемиді}$$

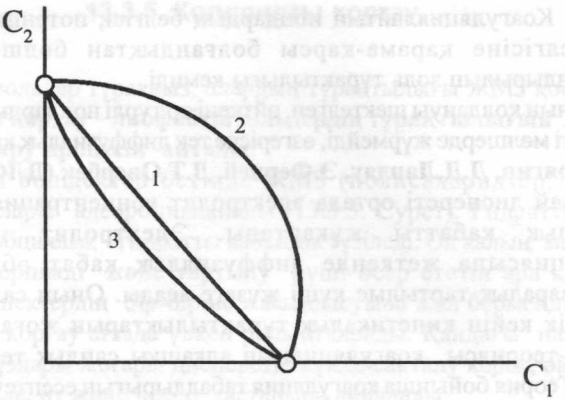
$$m[AgI]nI^- (n-x)K^+\}^{0+} + KNO_3 \text{ (арт.мөлш.)} \quad \{m[AgI]n\, Ag^+(n-x)NO^-_3\}^{x+} xNO_3^-$$

Өзара коагуляция. Зарядтары қарама-қарсы коллоидты ерітінділерді өз ара араластыру арқылы да коагуляция процессін жүзеге асырады. Оның механизмі әр түрлі зарядталған бөлшектердің бір-бірімен тартылуы және олардың жылдам агрегациясынан тұрады.

Егер гранулалардың зарядтары бірдей болса өзара коагуляция толық жүреді.

$$m[AgI]\, nI^- (n-x)K^+\}^{x-} + \{m[AgI]\, nAg^+ (n-x)NO^-_3\}^{x+} =$$
$$2(m+n)\, AgI\downarrow + (n-x)\, KNO_3$$

Ағынды немесе ішетін суды тазартқанда өзара коагуляция құбылысын қолданады.



13.3.2.сурет. Электролиттер қоспасымен коагуляциялау әсерінің: 1- аддитивтілігі; 2- антагонизмі немесе пептизациясы; 3- синергизмі

Зольдердің әдеттену (үйрену) құбылысы.

Коагуляция электролитті үстемелеу (қосу) әдісіне тәуелді. Зольге электролитті көп мөлшерін бірден қосқанша біртіндеп қосқанда, коагуляция электролиттің жоғары концентрацияларында туады. Бұл құбылысты зольдердің **үйрену құбылысы** де атайды.

Бұған себепші грануламен аттас иондардың адсорбциясы болып табылады, нәтижесінде гранула заряды, ξ потенциал шамасы, золь тұрақтылығы артады.

Электролиттер қоспасымен зольдерді коагуляциялау (ұйыту) электролит қоспаларын үстемелеу кезінде коагуляция процесі күрделене түседі (13.3.2. Сурет), адсорбциялық тепе-теңдіктің ығысуы байқалады. ҚЭҚ–ның иондары қайтадан таралып, коагуляция табалдырығын өзгереді. Электролиттер қоспаларымен коагуляция процесін жүзеге асырғанда үш жағдайы болуы мүмкін: 1) аддитивтік (қосынды) әсері; 2) антагонизм; 3) синергизм

C_1, C_2 - әр электролиттің 100% - бен алынған жеке концентрациялары. Екінші электролит жоқ кезінде жылдам ұйытуға қажет концентрациялары.

Аддитивтілікте (1) коагуляция жүру үшін екі электролиттің 50%-ды табалдырықты концентрациядағы ерітінділерін араластырған жеткілікті.

Антагонизмде (2) коагуляция тез жүру үшін әр бір электролитті жеке алғанша, қоспа көп болған жөн.

Синергизмде (3) әр бір электролит жеке алғанша қоспа аз болған жөн (қоспаның әсері тиімді).

13.3.4. Коагуляцияның адсорбциялық теориясы.

1908 жылы Г.Фрейндлих ұсынған теория бойынша электролиттің коагуляциялық әсері агрегат бетінде иондардың адсорбциялану салдары болып

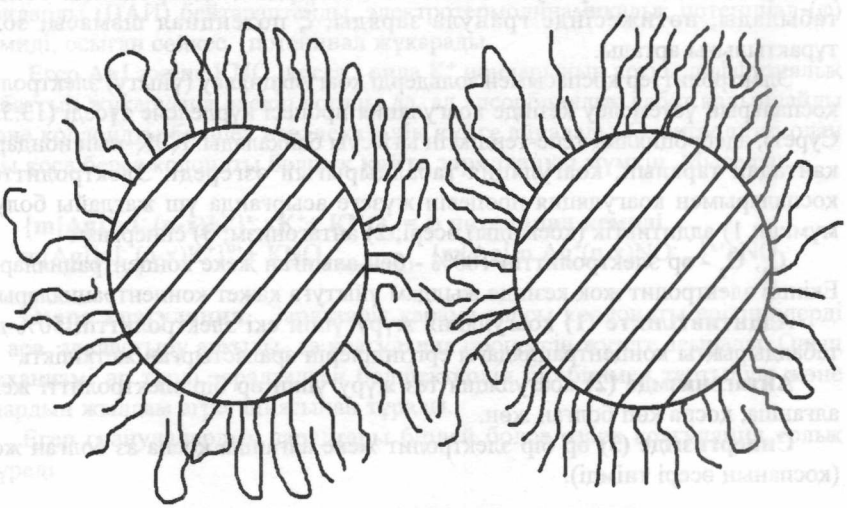
табылады. Коагуляциялайтын иондардың белгісі, потенциал анықтаушы иондар белгісіне қарама-қарсы болғандықтан бөлшектер белгісі бейтараптандырылып золь тұрақтылығы кемиді.

Теорияның қолдануы шектелген, өйткені әр түрлі иондардың адсорбциясы эквивалентті мөлшерде жүрмейді, өзгеріске тек диффузиялық қабат ұшырайды.

Б.В.Дерягин, Д.Д.Ландау, Э.Фервей, Д.Т.Овербек (ДЛФО) теориясы. Теорияға сай дисперсті ортада электролит концентрациясының артуы диффузиялық қабатты жұқартады. Электролит табалдырықты концентрациясына жеткенде диффузиялық қабат әбден жұқарып молекулалааралық тартылыс күші жүзеге асады. Оның салдарынан золь агрегативтік кейін кинетикалық тұрақтылықтарын жоғалтады. ДЛФО физикалық теориясы коагуляцияның алғашқы сандық теориясы болып табылады. Теория бойынша коагуляция табалдырығын есептеуге болады. Бұл теориядан салдары ретінде Шульце-Гарди ережесі туады.

$$C_т = \frac{const}{z^2} \qquad (13.3.5.)$$

мұндағы: z – коагулятор ионының заряды.



13.3.3. Сурет. Коллоидты қорғаудың механизмі

13.3.5. Коллоидты қорғау.

Лиофобты зольдер тұрақсыз, олардың тұрақтылығы ЖМЗ қосса артады. **Коллоидты қорғау – лиофобты зольдердің тұрақтылығын ЖМЗ қосу арқылы арттыру процесін айтады**.

Коллоидты бөлшектер бетінде ЖМЗ (полисахаридтер, ақуыздар) макромолекулалары адсорбцияланады (13.3.3. Сурет). Гидратты қабықша қалыңдап адсорбциялық – гидратты қабықша түзіледі. Ол қалың, механикалық тұрақты әрі серпімді және тартылу күші әсер ететін ара қашықтыққа коллоидты бөлшектердің бір-біріне жақындасуына жол бермейді.

Коллоидты қорғау ағзада үлкен роль атқарады. Қандағы нашар еритін K_3PO_4, K_2CO_3 тұздары жоғары дисперстік күйде сақталу керек, әйтпесе олар тұнбаға түседі де, өт және несеп тастарына айналады.

Коллоидты қорғау құбылысын дәрілік препараттар: күмістің коллоидты препараттары – колларгол, протаргол дайындағанда қолданылады. Қорғайтын зат - ақуыз заттары болып табылады. **10% 1мл NaCI ерітіндісін 10 мл зольге қосқанда коагуляциядан қорғайтын құрғақ ЖМЗ мөлшерін қорғау саны деп атайды.**

Золь табиғатына орай, «алтын саны»деп атайды, егер Алтын золіне қатысты болса, «күміс саны» егер күміс золіне, «темір саны», егер Fe $(OH)_3$ золіне қатысты болса.

Кейбір жағдайларда ЖМЗ-тың аз мөлшерін қосқанда коллоидттардың тұрақтылығының өсуі емес, кемуі байқалады. Бұл **сенсибилизация** құбылысы. ЖМЗ-ң төменгі концентрацияларында бөлшектерде борпылдақ адсорбциялық қабат түзіледі, бөлшектер бетінің бір бөлігі бос қалады да, бір макромолекуланың әртүрлі учаскелерінің дисперсті фазасының екі бөлшегінде адсорбциялануы мүмкіндігі артады. Жедел коагуляцияны туғызатын бөлшектердің «тігілу» проссесі жүреді.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Дисперстік дәрежесі және фазалар агрегаттық күйіне қарай дисперсті жүйелер қалай жіктеледі?

2. Коллоидты жүйелерді қалай алады? Олардың қандай айырмашылықтары бар?

3. Коллоидты жүйелердің молекулярлы-кинетикалық және оптикалық қасиеттерінің ерекшеліктері неде? Олардың шын және жүзгін (ірі) жүйелерден қандай айырмашылықтары бар?

4. Коллоидты-дисперсті жүйелердің электрокинетикалық қасиеттері арасындағы байланысты көрсетіңіз.

5. Калий иодидің және күміс нитратын артық мөлшерде алғандағы күміс иодиді золінің мицеллалар құрылысын келтіріңіз.

6. Зольдердің термодинамикалық тұрақты болу себебі неде?

7. Коллоидты жүйелерде тұрақтылықтың қандай түрі бұзылады? Жүзгін жүйелерде ше?

8. Коагуляция процесі деген не? Бұл құбылыс қалай түсіндіріледі?

9. Коагуляция, пептизация, коллоидты қорғау құбылыстарының медико-биологиялық мәні неде? Тірі ағзадағы осы процестер туралы мысалдар келтіріңіз.

10. Коагуляция, пептизация, коллоидты қорғау құбылыстарын фармацевтік өндірісінде қалай қолданады?

13.6. ЭМУЛЬСИЯЛАР

Эмульсиялар бір – бірінде ерімейтін сұйықтықтардың ірі дисперсті қоспалары. Бұл типтегі жүйелерде бір сұйықтық **дисперсті орта** рөлін атқарса, екіншісі біріншісінде өте ұсақ бөлшектер түрінде таралып, **дисперсті фаза** рөлін атқарады. Эмульсиялар табиғатта көп таралған. Мысалы, мұнай, түрлі шырындар, сүт, сары май, маргарин, қаймақ және т.б.

Әдетте, эмульсиялар судан және «май» деп аталатын екіші сұйықтықтан тұрады. «Май» ролін сумен араласпайтын кез келген сұйықтық атқарады. Мысалы, эмульсия құрамына кіретін сумен араласпайтын сұйықтықтар: бензин, керосин, бензол, минерал, жануар және өсімдік майлары және т.б. полярсыз сұйықтықтар «Майлар» деп белгіленеді.

Екі сұйықтықты бірінде бірін дисперстеу арқылы **судағы май (М/С)** және **майдағы су (С/М)** эмульсиясы түрлерін алуға болады. Мысалы, бензолды суда дисперстеу арқылы оның судағы эмульсиясын және керісінше суды бензолда дисперстеу арқылы судың бензолдағы эмульсиясын алуға болады. Бірінші жағдайда судағы май (М/С), ал екінші жағдайда майдағы су (С/М) эульсиясын аламыз.

Эмульсияны дисперсті ортаның қасиетіне қарай үшке бөлуге болады: 1) Өзінің дисперсті ортасымен сәйкес келетін сұйықтармен еркін араласатын эмульсиялар; 2) Дисперсті ортада ерімтал бояулармен оңай боялатын эмульсиялар; 3) Электр өткізгіштігі жоғары эмульсиялар. Әдетте, судағы май типтес эмульсиялар майдағы су типтес эмульсияларға қарағанда электр тогын өлде қайда жақсы өткізеді.

Құрамындағы **дисперсті фазаның мөлшеріне байланысты эмульсияларды** тағы да **үш топқа бөледі**: 1) **сұйық эмульсиялар; 2) концентрациялы эмульсиялар; 3) жоғары концентрациялы эмульсиялар.** Сұйық эмульсиялардың дисперсті фазасының концентрациясы 0,1 % дейін болады.

Концентрациялы эмульсиялардың дисперсті фазасының концентрациясы 75% дейін болады. Бұл типтегі эмульсиялар микрогетерогенді және дисперсті бөлшектерін микроскоппен оңай көруге болады.

Жоғары концентрациялы эмульсияларды **желатиналанған эмульсиялар** деп те атайды. Олардың дисперсті фазаларының тамшылары күшті

деформацияланған. Шар типтес тамшылар деформациялану нәтижесінде көп қырлы болып келеді. Ондай бөлшектер тығыздалып орналасуға бейім келеді. Сол себепті де жоғары концентрациялы эмульсияларда дисперсті фаза мөлшері 99% дейін болады. Желатиналанған эмульсиялар қаттылау болады: өз формасын сақтап, аққыштығы өте төмен болады. Оларға сары май, маргарин, майонез және т.б. жатқызуға болады.

Эмульсиялардың тұрақтылығын арттыру үшін қолданылатын заттарды **стабилизаторлар** немесе **эмульгаторлар** деп атайды. Эмульгатор ретінде көптеген бейорганикалық және органикалық қосылыстар қолданылады. Мысалы судағы май (М/С) типтес эмульсиялар үшін $CaCO_3$, $CaSO_4$, Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$, SiO_2, саз, желатина, казеин, крахмал, декстрин, сілтілік металдардың тұздары және бояулар қолданылса, ал майдағы су (С/М) типтес эмульсиялар үшін PbO, PbS, күйе, шайырлар, каучук, көп валентті металдардың сабындары эмульгатор ретінде қолданылады.

Қатты эмульгаторларға қарағанда жоғары молекулалы қосылыстардың және сабындардың эмульгаторлық әсері мол. Эмульсияға эмульгаторларды қосқанда олар эмульсия тамшыларына адсорбцияланып, беттік керілісін кемітеді. Және сонымен қатар тамшылардың бетінде берік адсорбциялық қабат (пленка) түзеді. Нәтижесінде эмульсия тамшылары өзара бірікпейді, яғни коалесценцияға ұшырамайды. **Эмульсия тамшыларының өзара бірігіп, системаның жеке фазаларға жіктелуін коалесценция деп атайды.**

Кейбір жағдайда эмульсияның бір түрін екінші түріне айналдыруға болады. Ол үшін эмульсия тұрақтылығын арттыру үшін қолданылатын эмульгатор табиғатын өзгерту керек. Мысалы, судағы май (М/С) типтес эмульсиясы үшін эмульгатор ретінде натрий олеаты қолданылады. Ал егер осы эмульсияға аз-аздап кальций хлоридін қосатын болсақ, кальций олеаты түзіледі де оның эмульгаторлық әсері натрий олеатына қарама-қарсы болады. Системаға $CaCl_2$ қосу барысында май мен су жартылай жіктеліп, қайтадан тұрақты система – майдағы су (С/М) типтес эмульсия пайда болады. Бұл құбылысты эмульсия **фазаларының айналуы** деп атайды. Фазалардың айналуын эмульгаторларды алмастырумен қатар эмульсияны ұзақ уақыт шайқау арқылы да іске асыруға болады. Мысалы, қаймақты қозғап шайқау арқылы май алуға болады. Бұл кезде судағы(май типтес эмульсия (қаймақ) майдағы су типтес эмульсияға (майға) айналады.

Эмульсия тұрақтылығын жоюдың практикалық маңызы үлкен. **Тұрақтылығын жоюдың үш жолы бар: 1) химиялық жою, 2) механикалық әсер ету арқылы жою, 3) термиялық жою**. Мысалы, сүттің майлылығын анықтағанда, оның эмульгаторын күкірт қышқылымен жоюға болады: қаймақ, кілегейді шайқап араластыру нәтижесінде май алу; май күйдіру т.б.

Эмульсияны алу үшін бір сұйықтықты екінші сұйықтықта дисперстейді: қатты шайқау, араластыру, кейбір жағдайларда ультрадыбыс әсерімен де алады.

Эмульсиялардың халық шаруашылығында, тамақ өнеркәсібінде, косметикалық товарлар өндіруде маңызы үлкен.

Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар.

1. Аэрозоль, суспензия, эмульсиялардың негізгі қасиеттері қандай? Олар дисперсті-коллоидты жүйелерден қандай айырмашылықтары бар? Ұқсастығы неде?

2. Аэрозоль, суспензия, эмульсиялардың медико-биологиялық мәні неде?

3. Коллоидты БАЗ-тар қандай заттар?

4. Коллоидты БАЗ-дың қандай қасиеті МКК шамасын сипаттайды? Оны қалай анықтайды?

5. Солюбилизация неге негізделген? Оны қайда қолданады?

7. ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЗАТТАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРІ

14. Тарау. Жоғары молекулалық заттардың қасиеттері және алынуы.

14.I. ЖМЗ жіктелуі. Макромолекулалық құрылысы, формасы, иілгіштігі.

Жоғары молекулалық заттарға молекулалық массасы $10^4 - 10^6$ және одан да жоғары қосылыстар жатады. Олар екі топқа жіктеледі: **табиғи** – ақуыздар, крахмал, целлюлоза, пектин, натуралды каучук немесе поликонденсация және полимеризация процестері арқылы алынатын **жасанды** - пластмассалар, синтетикалық жіптер.

Табиғи ЖМЗ молекулалық массасы тұрақты, белгілі бір мағынада болады. Жасанды полимерлер ұзындығы мен массасы әр түрлі макромолеклалар қоспасынан туратын полидисперсті жүйе болып табылады. Сондықтан олардың молекулалық массасының орташа мағынасы алынады.

14.1.2. Тізбектер құрылысы бойынша ЖМЗ жіктеледі

Сызықты полимерлер (15.1. сурет) бір өлшемді (х) элементтердің ұзын тізбектерінен құралады (натуральдық каучук).

Тармақталған полимерлер бүйірлері тармақталған (х,у) тізбектерден тұрады (крахмал).

Кеңістіктік тор түзетін (фенолформальдегидті шайырлар) -үш өлшемдегі (х, у, z) «тігілген» полимерлер (резина). Полимерлердің арнайы қасиеттері екі ерекшелігіне байланысты анықталады:

1. Макромолекулалық тізбектерді бір - бірінің жанында ұстайтын екі типтегі байланыстардың (химиялық және молекулааралық) болуы;

2. Ішкі бөлшектер буындарының айналуымен байланысты тізбектің иілгіштігі.

Тізбекте көміртегі атомдары С-С байланысының валенттік бұрышы 109,28'. Тізбектегі буындар айналуы нәтижесінде макромолекулалар әр түрлі конформация (дөңгелек, созылған түрде) түрінде болады.

Атом топтарының бір – бірімен әрекеттесуінен тізбектегі буындардың айналуы шекті болады. Айналуды жалғастыру үшін, бір деңгейден екінші деңгейге көшу үшін энергетикалық тосқауылдан (бөгет) өту керек. Бұл шама $\Delta U = U_2 - U_1$ - буындардың айналуы және молекулалардың екінші конформациядан біріншіге өтуі потенциалдық энергияның өзгерісіне байланысты болады.



15.1.сурет. Полимер макромолекулалар құрылысының сызбанұсқасы:
а - сызықты; б - тармақталған; в - кеңістік

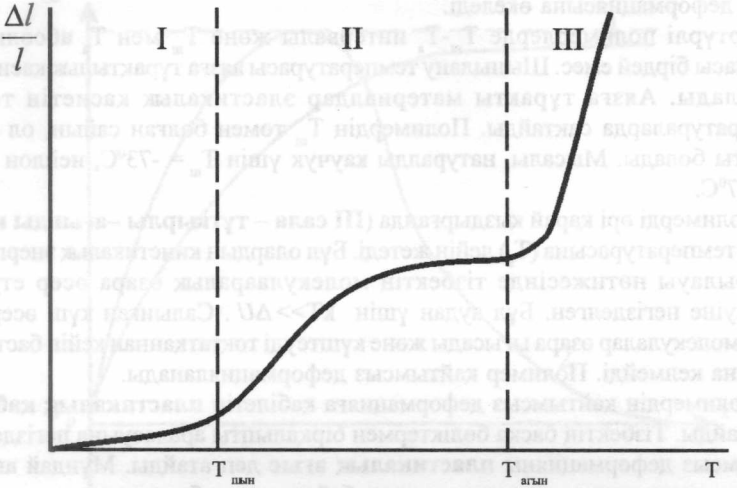
Мұндағы: ΔU – айналудың потенциалды бөгеті, полимерлі тізбектердің термодинамикалық иілгіштінің өлшемі.

U шамасы аз болған сайын айналу жеңіл өтеді және иілгіштігі жоғарылайды. U шамасының артуы макромолекулалар қаттылығын арттырады. Полярсыз, орынбасылмаған көмірсутектердің U шамасы минималды да, иілгіштіг жоғары болады. –CONH-, -CO-NH_2, -Cl, -OH, -COOH, -SO_3H топтарынын енгізу энергетикалық бөгет жоғарлайды да макромолекулалар қаттылығы артады. Полярлы топтардың пайда болуы макромолекулалар арасындағы буындардың өзара әрекеттесуі мен көрші макромолекулалар әрекеттесуін күшейеді.

Полимер тізбектерінің иілгіштігі тізтектердің химиялық құрылысына, орынбасарлардың табиғатына, тізбектегі буындар санына, температураға, еріткіш табиғатына тәуелді.

14.1.3. ЖМЗ- дың фазалық күйлері

Полимердің фазалық күйі молекулалардың өзара орналасуымен және құрылысымен анықталады. ЖМЗ молекулалары үлкен болғандықтан олар буланбайды, газдық күйі жоқ. Қатты полимерлердің екі жағдайы болады: **кристалды және аморфты**. Температураға тәуелді аморфты полимер үш күйде болуы мүмкін: **серпінді-қатты (шыны тәрізді), жоғары эластикалық (каучук тәрізді), тұтқырлы-ағынды (пластикалық)**. Бір күйден екіншіге күйге өткендеполимердің механикалық қасиеттері өзгереді. Термомеханикалық қисық сызықты полимердің салыстырмалы деформациясының ($\Delta l/l$) температураға тәуелділігін көрсетеді. Мұндағы: Δl –ұзындығы l бастапқы үлгісіне салынған салмақтан кейін полимер үлгісінің ұзарғаны. Қаншалықты ұзарғанының Δl, бастапқы ұзындығына қатынасын $\Delta l/l$ - **салыстырмалы деформация** деп атайды.



15.2. сурет. Термомеханикалық қисық

15.2. суретте сызықты полимер үшін салыстырмалы деформацияның температураға тәуелділігі көрсетілген. Қисық үш ауданға бөлінген және шекараларында температураның 2 мағынасы болады: $T_ш$ –шынылану температурасы, $T_а$ – ағу температурасы.

Температураның төмендеу ауданы **(I сала)** қатты және деформацияланбайтын полимердің **шыны тәрізді немесе серпінді қатты** жағдайына сәйкес келеді. Буындар кинетикалық энергиясын kT деп, осы саланың энергетикалық бөгетін Δ U- деп белгілесек. Полимердің қаттылығы буындардың энергетикалық бөгетпен салыстырғандағы ($\Delta U >> KT$) кинетикалық энергиясы деңгейінің төмендігімен байланысты. Сондықтан буындар айналмалы қозғалыста болмайды, себебі энергетикалық бөгеттен аса алмай, тепе- теңдік жағдайында тербелмелі қозғалыс жасайды.

$T_ш$- на дейін температураның жоғарылауы **(II сала)** С-С байланысы айналасында буындардың айналуы мүмкін болатындай жағдайға дейін төмендетеді, бұл жағдайда - $\Delta U \leq\leq kT$ болады. Тізбек иілгіш бола бастайды, оларда микроброундық қозғалыс пайда болады және полимер жоғары **эластикалық (каучук тәрізді)** жағдайға өтеді. Температура интервалында $T_ш$-нан $T_а$-на дейін **эластикалық қасиет** пайда болады. **Эластикалық қасиет** деп **полимердің қайтымды деформацияға қабілетін** айтады. Эластикалық қасиет полимер тізбектері арасында молекулааралық байланыстардың ұзындығы бойынша сақталып қалуымен байланысты. Сондықтан тізбектер бір- бірімен орын ауыстыра алмайды, бірақ тізбектің басқа бөлігіндегі

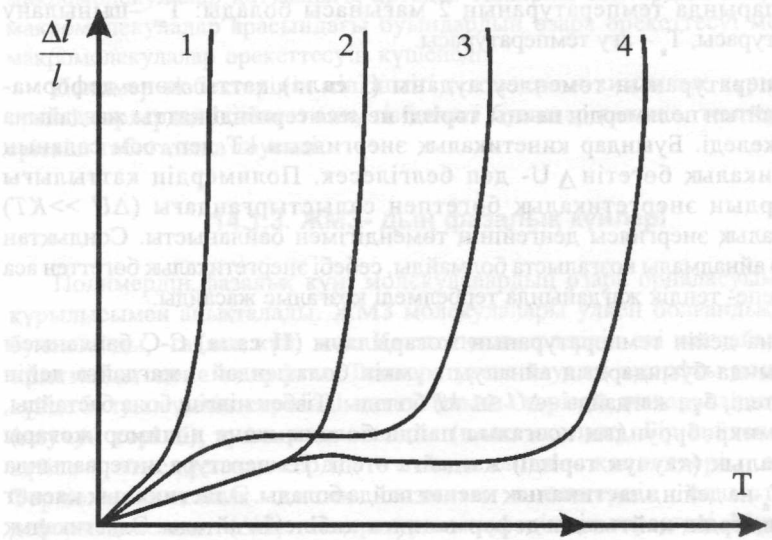
қозғалыс есебінен иілгіштік қасиетіне ие болады. Мұндай жағдай полимердің жеңіл деформациясына әкеледі.

Әртүрлі полимерлерде $T_ш$-$T_а$ интервалы және $T_ш$ мен $T_а$ абсолюттік мағынасы бірдей емес. Шынылану температурасы аязға тұрақтылық қасиетіне ие болады. Аязға тұрақты материалдар эластикалық қасиетін төмен температураларда сақтайды. Полимердің $T_ш$ төмен болған сайын, ол аязға тұрақты болады. Мысалы, натуралды каучук үшін $T_ш = -73^0$C, нейлон үшін $T_ш = 47^0$C.

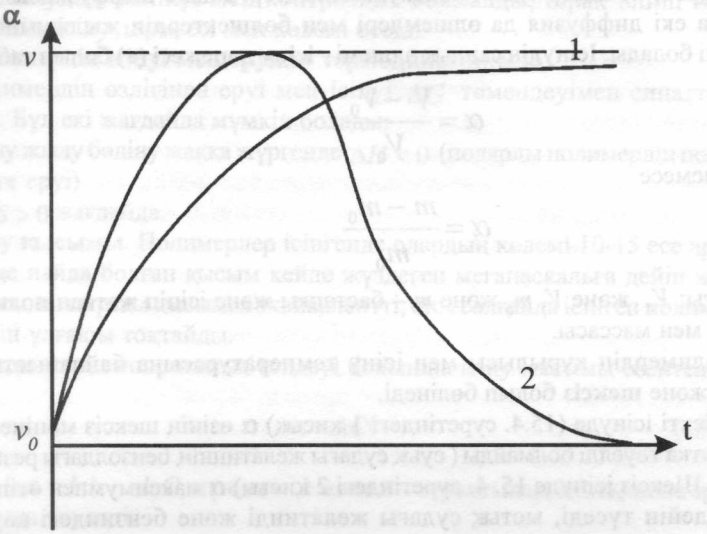
Полимерді әрі қарай қыздырғанда (**III сала – тұтқырлы –ағынды күйі**), ол ағу температурасына ($T_а$) дейін жетеді. Бұл олардың кинетикалық энергиясы жоғарылауы нәтижесінде тізбектің молекулааралық өзара әсер етуінің әлсіреуіне негізделген. Бұл аудан үшін $kT >> \Delta U$. Салынған күш әсерінен макромолекулалар өзара ығысады және күштеуді тоқтатқаннан кейін бастапқы қалпына келмейді. Полимер қайтымсыз деформацияланады.

Полимердің қайтымсыз деформацияға қабілетін **пластикалық қабілеті** деп атайды. Тізбектің басқа бөліктермен бірқалыпты араласуына негізделген қайтымсыз деформацияны **пластикалық ағыс** деп атайды. Мұндай ағыста тізбектер арасындағы молекулааралық байланыстар бұзылады.

Термомеханикалық қисықтардың сипаттамасы полимердің табиғатына ғана емес, молекулалық массасына және макромолекулалардағы буындар санына тәуелді.(n=100, n =1000, n=10000, n=60000). Шынылану температурасы тізбектің жалпы ұзындығына тәуелді емес. Қыздыру процесінде $T_ш$ тізбек арасындағы әркеттесімен байланысты емес, тізбектегі



15.3. Сурет. Тізбекте әр түрлі буындар
саны *n* бар полимерлердің деформацияларының температураға тәуелділі:
1- n= 100: 2 - n≈1000; 3 - n≈ T 10 000; 4- n=60 000



15.4. Ісінунің кинетикалық қисықтары: 1- шекті ісіну; 2- шексіз ісіну
х- өсі бойынша уақыт, у- ісіні дәрежесі (α)

буындардың айналмалы қозғалысының пайда болуына сәйкес келеді. Полимер тізбектерінің бастапқы температурасы *t* қозғалысына жауап беретін ағу температурасы ($T_а$) тізбектің ұзындығына тәуелді. Тізбектегі буындардың саны 100-ге жеткенде $T_а$-сы $T_ш$-на сәйкес келеді. Бұл қысқа тізбекті полимерлерге тек қана екі жағдай (шыны тәрізді және тұтқырлы- ағатын) тән екендігін көрсетеді. Тізбек ұзындығы өскен сайын $T_а$- $T_ш$ интервалы артып, полимердің эластикалық қасиеті күшейеді. Бұл әдісті полимерлердің молекулалық массасын анықтау үшін қолданады. Сонымен қатар бұл әдіс полимердің еруін қажет етпейді.

14.1.4. ЖМЗ ісінуі және еруі

ЖМЗ-ды шын және коллоидты ерітінділер түзуі мүмкін. Егер еріткіш полярлығы ЖМЗ-ң полярлығына сәйкес келсе, **шын (молекулярлы)** ерітінділердің түзілуімен еру болады (мысалы, судағы агар- агар мен желатин, полярсыз еріткіштегі каучук). Егер еріткіш полярлығы ЖМЗ-ң полярлығына сәйкес келмесе, **зольдер мен дисперсиялар** түзілуі мүмкін.

Полимердің шын еруіне алдын ала **ісіну процесі** жатады. **Ісіну деп белгісіз мөлшердегі еріткішті жұту есебінен полимердің массасы мен көлемінің үлкеюін айтады.** Полимер еріткішпен жанасқанда еріткіш молекуласының

полимерге, полимер макромолекуласының еріткішке диффузиясы жүреді. Алайда екі диффузия да өлшемдері мен бөлшектердің жылжуына қарай әртүрлі болады. Ісінудің сандық өлшемі - **ісіну дәрежесі (а)** болып табылады.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

немесе

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \qquad (15.1)$$

мұндағы: V_0 және V, m_0 және m – бастапқы және ісініп жатқан полимердің көлемі мен массасы.

Полимердің құрылысы мен ісіну температурасына байланысты **ісіну шекті** және **шексіз** болып бөлінеді.

Шекті ісінуде (15.4. суретіндегі 1 қисық) α өзінің шексіз мәніне жетеді де уақытқа тәуелді болмайды (суық судағы желатиннің, бензолдағы резинаның ісінуі). Шексіз ісінуде 15. 4. суретіндегі 2 қисық) α максимумнен өтіп барып нөлге дейін түседі, ыстық судағы желатинді және бензиндегі каучукты мысалға келтіруге болады.

Шекті және шексіз ісіну полимердегі байланыс энергияларының сольватациялық энергиямен және энтропиялық фактормен қатынасымен анықталады. Сызықты және тармақталған полимерлерде макромолекулалар әлсіз ван-дер- ваальс күштерімен байланысқан. Байланыстың энергиясы өте аз, сондықтан бөлме температурасында ісіну жүре бастайды

$$\Delta S + E_{сольв} > E_{байл} \qquad (15.2.)$$

мұндай жағдайда шексіз ісіну болады.

Егер полимер (кеңістік құрылысты) тізбектері арасында химиялық байланыс болса, онда оларды үзу үшін сольватация энергиясы мен энтропиялық фактор жеткіліксіз болады. $\Delta S + E_{сольв} < E_{байл}$, сол себепті ісіну шекті болады.

Полимер макромолекулалар тізбектерінің сольватациясы жүргендіктен ісіну процесін физикалық құбылыс деп санауға болмайды.

Ісінудің сольватациялық механизміне сәйкес екенін екі фактор дәлелдейді: ісіну жылуының бөлінуі және контракция (жүйенің жалпы көлемінің азаюы) жатады. Еріткіш молекулаларының сольватты қабаттағы ориентациясы – контракциясының себебі болып табылады. Ісіну талғампазды процесс.

Ісіну процесі 2 сатыдан тұрады:

1) Ісіну жылуы бөлінеді, жүйенің контракциясы байқалады, бірақ ісіну дәрежесі жоғарғы мәніне жетпейді. Ісіну жылуы мен ісіну дәрежесі арасындағы байланысты эмпирикалық формула көрсетеді:

$$\Delta H = \frac{a \cdot \alpha}{в + \alpha} \qquad (15.3)$$

а және *b* – константалар;

1) Жылудың бөлінуі мен контракция болмайды, бірақ ісініп жатқан полимердің ісіну дәрежесі мен көлемі өседі.

Полимердің ісінуі мен еруінің термодинамикасы.

Полимердің өздігінен еруі мен ісінуі ΔG төмендеуімен сипатталады ($\Delta G < 0$). Бұл екі жағдайда мүмкін болады:

1.Еру жылу бөліну жаққа жүргенде $\Delta H < 0$ (полярлы полимердің полярлы еріткіште еруі)

2. $\Delta S > 0$ жағдайда.

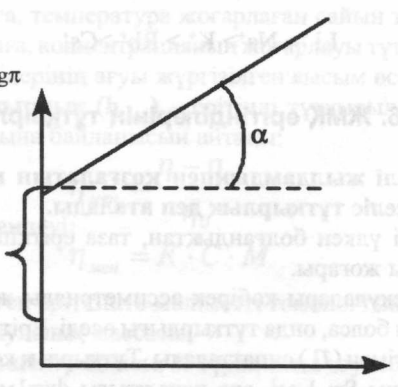
Ісіну қысымы. Полимерлер ісінгенде олардың көлемі 10-15 есе артады, сол кезде пайда болған қысым кейде жүздеген мегапаскальға дейін жетеді. Ісіну қысымы сыртқы қысымға эквивалентті, оны салғанда ісінген полимердің көлемінің ұлғаюы тоқтайды.

Поздняктың эмпирикалық теңдеуі бойынша ісіну қысымы есептеледі:

$$\pi = kC^n \qquad (15.4.)$$

немесе $ln\pi = lnk + nlnC$, мұндағы: k және n – тұрақтылар, ЖМҚ және еріткіш табиғатына тәуелді.

С- ісініп жатқан қоймалжыңдағы құрғақ ЖМҚ концентрациясы.



15.5. "$lg\pi=f(lgC)$"

Теңдіктің логарифмдік формасы графиктік жолмен k және n константаларын табуға мүмкіндік береді.

14.1.5. Полимер ерітінділерінің тұрақтылық факторлары.

Полимер ерітінділері оларды жақсы ерітетін сұйықтарда агрегатты тұрақты. Электролит және ерітпейтін сұйықтарды енгізу арқылы ЖМҚ ерігіштігін төмендетіп полимер ерітінділерінің тұрақтылығын бұзады.

Мысалы, ақуыз бен полисахаридтер үшін ерітпейтін сұйық болып ацетон мен этанол алынады.

Электролиттер мен ерітпейтін сұйықтарды қосқанда ерітіндіден ЖМҚ-ң бөліну процесі жүреді. Бұл процесті **тұзсыздандыру** деп атайды. ЖМҚ-ң тұзсыздану механизмінің негізінде дегидратация процесі жатыр. Енгізілген электролит иондары мен спирт молекулалары полимер макромолекуласынан еріткіштің көп бөлігін тартып байланыстырып алады да, оның мөлшері азаяды,сол себептен еруі төмендейді. **Полимерді тез тұнбаға түсіретін электролит концентрациясын - ЖМҚ тұзсыздандыру табалдырығы** деп аталады.

Зольдердің коагуляциясында: электролит мөлшерін аз қосса да болады, процесс қайтымсыз, процесс Шульце-Гарди ережесіне бағынады. ЖМЗ тұзсыздану процесінде: электролит концентрациясы жоғары болу керек, процесс қайтымды, Шульце-Гарди ережесіне процесс бағынбайды.

Жалпы өте күшті тұзсыздандыру эффектісін **лиотропты қатарда** орналасқан аниондар шақырады:

$$SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-$$

Ал катиондар үшін:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

14.1.6. ЖМҚ ерітінділерінің тұтқырлығы

Жүйенің әртүрлі жылдамдықпен қозғалатын құрам бөліктерінің аралығындағы үйкеліс тұтқырлық деп аталады.

ЖМҚ-ң өлшемі үлкен болғандықтан, таза еріткішпен салыстырғанда олардың тұтқырлығы жоғары.

Егер ЖМҚ молекулалары көбірек ассиметриялы және ерітіндінің концентрациясы жоғары болса, онда тұтқырлығы өседі. Ерітінді тұтқырлығы тұтқырлық коэффициентімен (η) сипатталады. Тұтқырлық коэффициентінің саны жанасу бетінің ауданы S= 1 м^2, ара қашықтығы dx=1м, бірінен-бірі салыстырмалы ағатын дене қабаттарының жылдамдығы dw=1 м/с, сұйықтық қабаттар арасында пайда болатын күшке тең: η=Fdx/Sdw, сонда {η= Па*с; н/м^2*с}

$$F = \eta S^*(dw/dx') - \text{Ньютон теңдеуі} \qquad (15.5.)$$

η- тұтқырлық коэффициенті; S – сұйықтың жанасқан бетінің ауданы; dw/dx – ағыстың жылдамдық градиенті.

Ньютон заңы салынған күш (F) пен сұйықтың кедергі (ығысу) күші тепе – теңдігін өрнектейді. ЖМҚ ертінділері өте күшті сұйытылғанда ғана (0,1 – 0,01 %) Ньютон заңына бағынады.

Глобулярлы ЖМҚ молекулаларының ерітінділерінің тұтқырлығы Эйнштейн теңдеуімен өрнектеледі:

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi) \qquad (15.6.)$$

к – ЖМҚ формасымен анықталатын тұрақты;

η - ЖМҚ тұтқырлығы;

η_0 – Еріткіш тұтқырлығы;

φ - полимердің салыстырмалы көлемдік концентрациясы.

Молекулалары сызықты және кеңістік құрылыстағы полимерлер ертіндісінің тұтқырлығы (желатин, коллаген, клетчатка) ЖМҚ ертіндінің қоюлығы мен қабаттардың өзара ығысуына тәуелді емес . Бұл аномальды тұтқырлық деп аталады. Полимердің ұзын молекулалары бір-бірімен әрекеттесіп ассоциаттар түзеді. Осымен ЖМҚ ерітінділерінің аномалды тұтқырлығын түсіндіруге болады.

ЖМҚ структураланған ерітінділерді өздерін пластикалық ерітінділер түрінде көрсетеді. Оны Бингам теңдеуі өрнектейді:

$$P = P_Б + \eta \frac{dw}{dx} \qquad (15.7.)$$

Р – салынған қысым (ығысу кернеуі); $P_Б$ – Бингам бойынша шекті ығысу кернеуі; η – пластикалық тұтқырлық; dw/dx – ағыстың жылдамдық градиенті.

Тұтқырлық мынадай факторларға тәуелді:

1) температураға, температура жоғарлаған сайын тұтқырлық артады;

2) концентрацияға, концентрацияның жоғарлауы тұтқырлықты арттырады;

3) ЖМЗ ерітінділерінің ағуы жүргізілген қысым өссе, тұтқырлық кемиді.

Меншікті тұтқырлық ($h_{мен.}$) – ерітінді тұтқырылығының өшімшесінің еріткіш тұтқырлығына байланысын айтады:

$$\eta_{мен} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

Штаудингер теңдеуі:

$$\eta_{мен} = K \cdot C \cdot M \qquad (15.8.)$$

мұндағы: К – берілген еріткіште мәліметті гомологтық қатар тұрақтысы; М – полимердің молекулалық массасы;

С – полимер концентрациясы. К тұрақтысы тәуелсіз анықталатын шама, мысалы полимергомологты қатарының төменгі молекулалық мүшесінің молекулярлық массасын криометриялық тәсілімен табады:

$$K = \frac{\eta_{мен.}}{MC} \qquad (15.9.)$$

Салыстырмалы тұтқырлық:

$$\eta_{сал} = \frac{\eta}{\eta_0} \qquad (15.10.)$$

деп ерітінді тұтқырылығың еріткіш тұтқырлығына қатынасын айтады.

Келтірілген тұтқырлық:

$$\eta_{келт} = \frac{\eta_{мен}}{C} \qquad (15.11.)$$

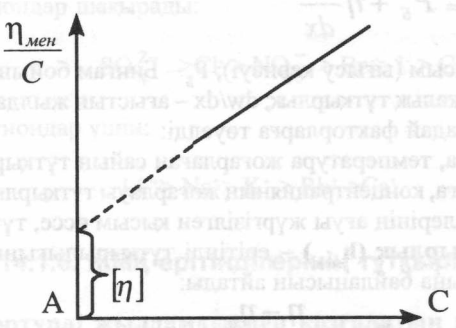
деп ерітінді тұтқырлығының концентрацияның бірлігіне айтады.

Сипаттамалық тұтқырлық деп келтірілген тұтқырлықтың концентрацияға тәуелділік графигін салғанда, түзілген қисықты нөлдік концентрацияға келтіргенде, сол қисықтың ординатадан қиған кесіндісіне тең:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{мен}}{C} \qquad (15.12.)$$

Полимер қоюлығы онша жоғары емес саласында келтірілген тұтқырлық сызықты болады.

Константаның макромолекула ұзындығына байланысты өзгеруін және



15.6.сурет.Келтірілген тұтқырлықтың концентрацияға тәуелділігі.

молекулалардың әрекеттесуін есепке ала отырып

Марк- Кун – Хаувинк теңдеуі қолданылады:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \qquad (15.13.)$$

логарифмдеп $\lg[\eta] = \lg k + \alpha \lg M$, молекулярлық масса табылады:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg k}{\alpha} \qquad (15.14.)$$

К және α - мәліметті гомологтық қатарға және еріткішке тән тұрақтылар; α - ерітіндідегі макромолекула пішінін сипаттайды (иілгіштігіне байланысты), = 0,5 – 1 шамаларында болады.

Қатты макромолекулалық үшін α =1 болғанда Марк- Кун – Хаувинк теңдеуі Штаудингер теңдеуіне ауысады.

Нашар еріткіштегі макромолекула дөңгелек және қатты болады. Жақсы еріткіштерде макромолекулалар ашық, тізбектері иілгішті және тұтқырлығы жоғары болады α <1.

Ақуыз изоэлектрлік жағдайда (ИЭЖ) деп саналады, егер оң зарядталған

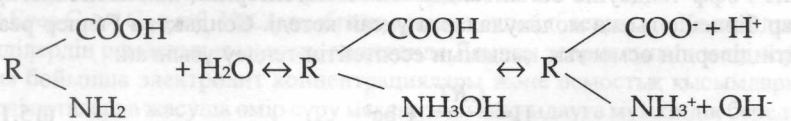
иондар саны теріс зарядталған иондар санына тең болып ақ уыз белгісі нольге тең болған жағдайда ақуыз **ИЭЖ - да болатын буферлі РН–ИЭЖ деп атайды.**

14.2. Полиэлектролиттер. Изоэлектрлі нүкте.

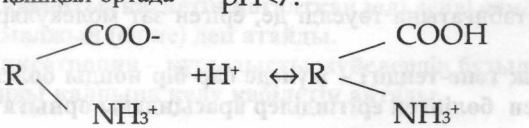
Полиэлектролиттер - ионогенді топтарға ие ЖМЗ-тар. Оларға молекуласында қышқылдық - СООН және негіздік – ОН топтары бар (полиамфолиттер, амфотерлі ЖМЗ) ақуыздар жатады. Полярлы еріткіштерде ақуыздар диссоциацияланады.

ЖМЗ-ң ерітінділерінде бірнеше бөлшектері бірікпей тек судың қабықшаларының бірігу процесін коацервация деп атайды.

Изоэлектрлік нүкте (ИЭН) деп оң және теріс зарядталған иондар саны бірдей болатын рН-тың мәнін айтады. Ақуыздар тізбектерінің макромолекулалары зарядталған болса созылған, ал ИЭН-де ақ уыз дөңгелек болады. **ИЭН-де ақ уыз ерітіндісіне тән қасиеттер: тұтқырлығы, ісіну дәрежесі және осмостық қысымы өте аз шама, ал коагуляциясы жоғары болады.** ИЭН-ні анықтау әдістері полиамфолит ерітінділері қасиеттерінің рН-қа тәуелділігіне байланысты.

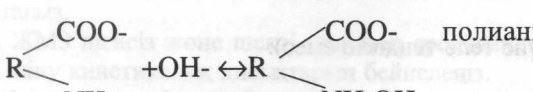


қышқыл ортада pH<7.

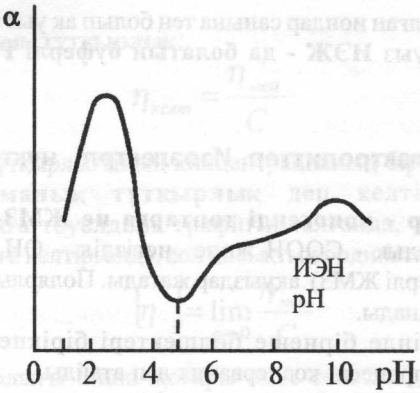


поликатион

Сілтілік ортада pH>7



полианион



15.7. сурет. Ісіну дәрежесінің pH-қа тәуелділігі

14.3. ЖМЗ ерітінділерінің осмостық қысымы. Доннан мембраналық тепе-теңдігі.

ЖМЗ концентрациясы жоғарлаған сайын олардың осмостық қысымы Вант-Гофф теңдеуіне бағынбайды. ЖМЗ тізбектерінің иілгіштігі жоғарлап олар бірнеше қысқа молекулаларға ұқсай кетеді. Сондықтан Галлер реалды ерітінділердің осмостық қысымын есептейтін теңдеу ұсынған:

$$\Pi = \frac{CRT}{V} + bc^2 \qquad (15.15.)$$

мұндағы: b – Вант-Гофф теңдеуінен ауытқуын еспке алатын константа. Ол еріген зат және еріткіш табиғатына тәуелді де, еріген зат молекулярлық массасына тәуелсіз.

Доннан мембраналық тепе-теңдігі – жүйеде бар бір ионды болса да өткізбейтін мембрана мен бөлінген ерітінділер арасындағы орнығатын тепе-теңдік.

Диализденбейтін ион деп мембрана өткізбейтін ионды айтады. Осындай иондардың барынан жүйенің тепе-теңдіктегі жағдайында иондар мембрананың екі жағында бірдей тарамайды.

Келесі құрамдағы жүйені қарастырсақ: 1) R-Na – диализденбейтін ионы бар ақуыз тұзының ерітіндісі; 2) NaCl ерітндісі; 3) жартылай өткізгіш мембрана.

Алғашқы кезеңде (жүйе тепе-теңдікте емес):

$$\underset{C_1}{[R^-]_1}\ \underset{C_1}{[Na^+]_1} \qquad \mathbf{1} \qquad \underset{C_2}{[Na^+]_2}\ \underset{C_2}{[Cl^-]_2}$$

Тепе-теңдік жағдайда:

$$\begin{array}{cccccc} [R^-]_1 & [Na^+]_1 & [Cl^-]_1 & 1 & [Na^+]_2 & [Cl^-]_2 \\ C_1 & C_1+x & x & & C_2-x & C_2-x \end{array}$$

мұндағы: C_1, C_2 – мембрананың сол және оң жағындағы иондар концентрациясы (тікелей сызықпен мембрана белгіленген). Мембрана арқылы Na^+, Cl^- иондарының диффузиясы жүреді. Мысалы, NaCl-дың x молі өтті деп санасақ. Тепе-теңдік жағдайда мембрананың екі жағындағы диффузияға ұшыраған иондар концентрациясының көбейтіндісі тең болу керек, сондықтан:

$$[Na^+]_1[Cl^-]_1 = [Na^+]_2[Cl^-]_2$$

немесе

$$(C_1+x)x-(C_2-x)(C_2-x) \Rightarrow C_1x+x^2 = C^2{}_2-2C_2x+x^2$$
$$C_1x+2C_2x = C^2{}_2$$
$$x(C_1+2C_2) = C^2{}_2$$

бұдан

$$x = \frac{C_2{}^2}{C_1+2C_2} \qquad (15.16.)$$

Екі жағдайы болуы мүмкін:

1) егер $C_1 = 0$, $x = \frac{C_2}{2}$. Диализденбейтін ион жоқ болғанда тепе-теңдіктегі ерітінділерде NaCl-дың концентрациясы бірдей.

2) Егер $C_1 >> C_2$, $x = 0$. NaCl мембрана арқылы өтпейді деген сөз. Коллоидты ерітінділердің осмостық қысымын өлшегенде Доннан теориясының мәні зор. Теория бойынша электролит концентрациялары және осмостық қысымдары әр түрлі орталарда жасуша өмір сүру механизмін айқындауға мүмкіндік береді.

Қоймалжың (сірне) немесе гельдерден сұйықтықтың өздігінен бөлінуін – синерезис деп атайды.

Аққыштық қасиетін жоғалтқан зольдерді немесе ЖМЗ – ерітінділерін – қоймалжың (сірне) деп атайды.

Тиксотропия – құрылысты жүйелердің бұзылғаннан кейін қайтадан алғашқы қалпына келу қабілетін айтады.

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар мен есептер.

1. Полимерлердің ерекшелік қасиеттері неге негізделген?

2. Аморфты ЖМЗ термодинамикалық қисығын қарастырыңыз.

3. Полимердің тұтқырлы-ағынды, каучук тәрізді, шыны тәрізді күйін сипаттаңыз.

4. ЖМЗ шексіз және шекті ісінуінің ерекшеліктері неде? Шексіз және шекті ісіну кинетикалық қисықтарын бейнелеңіз.

5. Ісіну дәрежесін қалай анықтайды? Ісіну қисығы деген не?

6. Қандай факторлардың әсерінен ерітінділерден ЖМЗ бөлінеді? Процесс қалай аталады? Бұл құбылыстың механизмі неде негізделеді?

7. ЖМЗ коацервациясы деген не? Фармацевтік өндірісінде бұл құбылыс қалай қолданады?

8. Ақуыздардың полиэлектролит және ЖМЗ ретінде ерекшеліктері неде? Ақуыздардың полипептидті тізбектерінің схемасын жазыңыз.

9. Ортаның pH өзгергенде ақ-уыз макромолекулаларының құрылысы мен ерітінділерінің тұтқырлығы өзгереді?

10. Ақуыздардың изоэлектрлік нүктесі деген не? Оны қалай анықтайды?

11. Доннан мембраналық тепе-теңдігінің негізі неде?

12. Зольдің гельге ауысуының негізі неде? Синерезис деген не?

13. Макромолекулалардың молекулярлық массасы деген не? Оны анықтайтын әдістердің мысалын келтіріңіз.

14. ЖМЗ молярлық массасын вискозиметриялық әдісімен қалай анықтайды?

15. Тиксотропия мен синерезис деген не?

16. Марк-Кун-Хаувинк теңдеуін келтіріңіз. Қандай мақсаттарда қолданады?

17. Тұтқырлық деген не? ЖМЗ ерітінділерінің меншікті, салыстырмалы және сипаттамалық тұтқырлықтарының айырмашылықтары неде?

18. Гельдердің қоймалжыңдардан айырмашылығы неде?

19. Полимер ерітіндісінің осмостық қысымы оның концентрациясы мен молекулярлық массасымен қалай байланысты?

20. Гидроксил иондарының концентрациясы $5x10^{-10}$ моль/л буферлік қоспасына ақуыз енгізілді. Егер изоэлектрлік нүктесі pH=4,3 болатын ақуыз бөлшектері электрофорезде бағытталуын анықтаңыз.

21. Ақ уыз изоэлектрлік нүктесі pH=4,2; 1 моль/л сірке қышқылы және 0,5 моль/л натрий ацетаты бірдей көлемде алынған ерітінділерінен тұратын буферлік қоспада ақ уыз бөлшектерінің заряд белгісін анықтаңыз.

22. Гидроксил иондарының концентрациясы $4x10^{-6}$ моль/л буферлік қоспасына ақуыз енгізілген. Егер изоэлектрлік нүктесі pH=4,3 болатын ақ уыз бөлшектерінің электрофорезде бағытталуын анықтаңыз.

23. Егер ерітінді сипаттамалық тұтқырлығы [η]=0,225 $м^3$/кг, Марк-Хаувинк теңдеуі тұрақтылары $K=5,7x10^{-5}$, a = 0,70.

24. Сипаттамалық тұтқырлығы [η]=0,105 $м^3$/кг полистиролының молекулярлық массасын есептеңіз. Марк-Хаувинк теңдеуінің константалары $K=1,7x10^{-5}$, a = 0,69.

25. Хлороформдағы ерітіндісінің сипаттамалық тұтқырлығы [η]=0,0215 $м^3$/кг, Марк-Хаувинк теңдеуі тұрақтылары $K=1,85x10^{-5}$, a = 0,56; синтектикалық каучуктің молекулярлық массасын анықтаңыз.

26. 20^0 С полиизобутилен ерітіндісінің молекулярлық массасы M_r және сипаттамалық тұтқырлық арасындағы байланыс келесі формуламен өрнектеледі $[\eta]=3,60x10^{-4}xMr^{0,64}$. Сипаттамалық тұтқырлығы 1,80 $м^3$/кг фракциясының полиизобутилен ерітіндісіндегі молекулярлық салмағын анықтаңыз.

27. 1 г гемоглобиннің 1 л судағы ерітіндісінің осмостық қысымы 25°С 36,5 Па. Гемоглобиннің молекулярлық салмағын анықтаңыз. Барлық осмостық қысым ақуыз бөлшектерімен шартталған деп есептеуде санаңыз.

1 кесте

Халықаралық бірліктер жүйесі
Негізгі бірліктері

Өлшемдер атауы	Өлшем бірлігі	Белгіленуі
ұзындық	метр	м
масса	килограмм	кг
уақыт	секунд	с
электр тоғының күші	ампер	А
температура	градус Кельвин	К
жарық күші	кандел	Кд

СИ жүйесінің өлшем бірліктерінің туындылары және әлі қолданатын жүйеден тыс өлшем бірліктер

Өлшемдер атауы	Өлшем бірлігі	Белгіленуі	Өлшемі
Көлем	шаршы метр	$м^3$	
Көлем	литр	л	$1л=10^{-3}м^3$
Күш	ньютон	Н	$м\ кг\ с^{-2}$
Қысым	паскаль	Па	$Н/м^2$
Қысым	торр	торр	(101325)/760 Па
Энергия	джоуль	Дж	$м^2\ кг\ с^{-2}$
Энергия	калория	кал	
Электр заряды	кулон	Кл	$А\ с$
Электр потенциалы Электрлік кедергі	вольт	В	$Дж\ А^{-1}\ с^{-1}$
	ом	Ом	$В\ А^{-1}$
Ұзындық	ангстрем	А	$1А=10^{-10}м$

2 кесте

КСl меншікті электр өткізгіштігі

Концентрация, моль $дм^{-3}$	k, См $м^{-1}$температура, $^0С$						
	0	5	10	15	20	25	30
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,715	0,822	0,933	1,048	1,167	1,288	1,412
1,0	6,541	7,414	8,319	9,252	10,207	11,180	-

3 кесте

Кейбір физикалық тұрақтылар

Физикалық тұрақтылар		
Тұрақтылар	**Символы**	**Мәні**
Жарық жылдамдылығы	C	$2,997925*10^{8}$м $с^{-1}$ $2,997925*10^{10}$см $с^{-1}$
Авогадро тұрақтысы	N_A	$6.0225*10^{23}$ бөлшектер/моль
Планк тұрақтысы	h	$6,6256*10^{-34}$Дж с $6,6256*10^{-27}$эрг с
Су үшін Ридберг тұрақтысы	R	1097,3731 $м^{-1}$ 109737,31$см^{-1}$
Газ тұрақтысы	R	0,082054 латм $град^{-1}$ $моль^{-1}$ 8,3143 Дж $град^{-1}$ $моль^{-1}$ 1,9872 кал $град^{-1}$ $моль^{-1}$
Массаның атомдық бірлігі	м.а.б.	$1,66053*10^{-27}$кг
Электрон заряды	e	$1,60219*10^{-19}$Кл $4,80298*10^{-10}$
Электрон тыныштығының массасы	m_e	$9,1096*10^{-31}$кг $9,1096*10^{-28}$г 0,00055 м.а.б.
Электрон радиусы	E	$2,8177,10^{-15}$м $2,8177*10^{-13}$см
Протон тыныштығының массасы	m_p	$1,6725*10^{-27}$кг $1,6725*10^{-24}$кг 1,007277 м.а.б.
Нейтрон тыныштығының массасы	m_n	$1,6748-10^{-27}$кг $1,6748-10^{-24}$г

4 кесте

25^0С-да ерігіштік көбейтіндісі

Қосылыс	ЕК	Қосылыс	ЕК
AgCl	$1.8*10^{-10}$	$Al(OH)_3$	$5*10^{-33}$
AgBr	$5*10^{-13}$	$Fe(OH)_2$	$7.9*10^{-16}$
AgI	$8.01*10^{-17}$	$Fe(OH)_3$	$6*10^{-38}$
Ag_2S	$1*10^{-51}$	$Mg(OH)_2$	$9*10^{-12}$
Ag_2CrO_4	$1.1*10^{-12}$	ZnS	$1.6*10^{-23}$
Ag_2SO_4	$1.1*10^{-5}$	FeS	$5*10^{-18}$
$BaSO_4$	$1.3*10^{-10}$	PbS	$8*10^{-30}$
$CaCO_3$	$4.8*10^{-9}$	HgS	$1*10^{-54}$
CaF_2	$3.97*10^{-11}$	Pbl_2	$8*10^{-9}$

5 кесте

25^0С-да электролиттердің сулы ерітінділерінің орташа активтік коэффициенттері

Ерітінді моляльдігі,b	Орта активтік коэффициенті					
	HCl	NaCl	KCl	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
0.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.001	0.965	0.965	0.965	-	0.830	0.887
0.005	0.928	0.928	0.927	-	0.539	0.887
0.01	0.904	0.903	0.902	0.905	0.544	0.714
0.02	0.875	0.872	0.869	0.871	0.453	0.642
0.05	0.830	0.822	0.816	0.818	0.340	0.536
0.10	0.796	0.778	0.770	0.766	0.265	0.445
0.20	0.767	0.735	0.718	0.727	0.209	0.365
0.50	0.757	0.681	0.649	0.690	0.156	0.266
1.00	0.809	0.657	0.604	0.678	0.132	0.201
2.00	1.009	0.668	0.573	0.709	0.128	0.152
3.00	1.147	0.714	0.569	0.784	0.142	0.137

6 кесте

25^0С Әлсіз қышқылдар және негіздердің диссоциациялану константалары

Қышқыл	$К_д$	Қышқыл	$К_д$
Фторсутек HF	$6.7*10^{-4}$	Фосфорлы H_3PO_4	$1.1*10^{-2}$
Хлорлылау HClO	$1.0*10^{-8}$		$2.0*10^{-7}$
Бромдылау HBrO	$2.0*10^{-9}$		$3.6*10^{-13}$
Күкіртсутек H_2S	$1.1*10^{-7}$	Циансутекті HCN	$4,0*10^{-10}$
	$1.0*10^{-14}$	Көміртек H_2CO_3	$4.4*10^{-7}$
Күкіртті H_2SO_3	$1.7*10^{-2}$		$5.6*10^{-11}$
	$1.0*10^{-7}$	Сірке CH_3COOH	$1.8*10^{-5}$
Азотты HNO_2	$5.0*10^{-4}$	Құмырсқа HCOOH	$1.77*10^{-4}$
		Бензойлы C_6H_5COOH	$6.3*10^{-5}$
		Фенол C_6H_5OH	$1.0*10^{-10}$
Негіз	**$К_д$**	**Негіз**	**$К_д$**
Анилин $C_6H_5NH_2$	$3.8*10^{-10}$	Метиламин CH_3NH_2	$4,38*10^{-4}$
Аммоний гидроксиді		Этиламин $C_2H_5NH_2$	$3,4*10^{-4}$
NH_4OH	$1.8*10^{-5}$		
Гидразин $N_2H_4*H_2O$	$1.7*10^{-6}$	Диметиламин $(CH_3)_2NH$	$5,2*10^{-4}$
Пиридин C_5H_5N	$1.7*10^{-9}$	Триметиламин $(CH_3)_3N$	$5,4*10^{-5}$

7 кесте

25^0C сулы ерітінділерде тотығу-тотықсыздануның стандартты потенциалдары

№	Электрод	Реакция	γ^0,В
1	$Pt/Co^{3+}, Co^{2+}$	$Co^{3+}+ e^- \leftrightarrow Co^{2+}$	+1,81
2	$Pt/ H_2O_2, H^+$	$H_2O_2+2H^++ 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	+1,78
3	$Pt/PbO_2, Pb^{2+}, H^+$	$PbO_2+4H^++2e^- \leftrightarrow Pb^{2+}+2H_2O$	+1,46
4	$Pt/Ce^{4+}, Ce^{3+}$	$Ce^{4+}+ e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
5	$Pt/MnO^-_4, Mn^{2+}, H^+$	$MnO^-_4+8H^++5e^- \leftrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$	+1,51
6	$Pt/Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+$	$Cr_2O_7^{2-}+14\ H^++6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1,33
7	$Pt/Tl^{3+}, Tl^+$	$Tl^{3+}+2e^- \leftrightarrow Tl^+$	+1,25
8	$Pt/MnO_2, Mn^{2+}, H^+$	$MnO_2+4H^++2e^- \leftrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$	+1,23
9	$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$Fe^{3+}+ e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
10	$Pt/MnO^-_4, MnO_2, OH^-$	$MnO^-_4+2\ H_2O+3e^- \leftrightarrow MnO_2+4OH^-$	+0,59
11	$Pt/I_2, I^-$	$I_2+2e^- \leftrightarrow 2I^-$	+0,54
12	$Pt/[Fe(CN)_6]^{3-}$, $/Fe(CN)_6]^{4-}$	$Pt/[Fe(CN)_6]^{3-}+ e^- \leftrightarrow Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
13	$Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}$	$Sn^{4+}+ 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
14	$Pt/Cr^{3+}, Cr^{2+}$	$Cr^{3+}+e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,41
15	$Pt/SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, OH^-$	$SO_4^{2-}+H_2O+ 2e^- \leftrightarrow SO_3^{2-}+2OH^-$	-0,93

8 кесте

Әртүрлі жүйелердегі бірліктер арасындағы қатынас

1 эрг 1 Кл 1 Эв	$= 1*10^{-7}$ $= 6,281*10^{18}$ $= 1,602*10^{-12}$ $= 1,602*10^{-19}$ $= 3,287*10^{-20}$	Дж электронның заряд бірлігі эрг Дж кал
1 Фарадей 1 А	$= 96487$ $= 1*10^{-8}$ $= 1*10^{-10}$	Кл/моль см м
1 *л*атм*	$= 9,89*10^{-3}$ $= 24,21$	Дж кал
1 кал	$= 4,184$ $= 2,613*10^{19}$	Дж эВ

9 кесте

Әр түрлі температуралардағы су буының қысымы

T°C	мм с.б. қысымы	T°C	мм с.б. қысымы	T°C	мм с.б. қысымы
0	4,58	30	31,82	70	233,7
5	6,54	35	42,18	80	355,1
10	9,21	40	55,32	90	525,76
15	12,79	45	71,88	100	760,00
20	17,54	50	92,51	110	1074,6
25	23,76	60	149,38		

10 кесте

Жай заттар және қоспалар үшін термодинамикалық шамалар

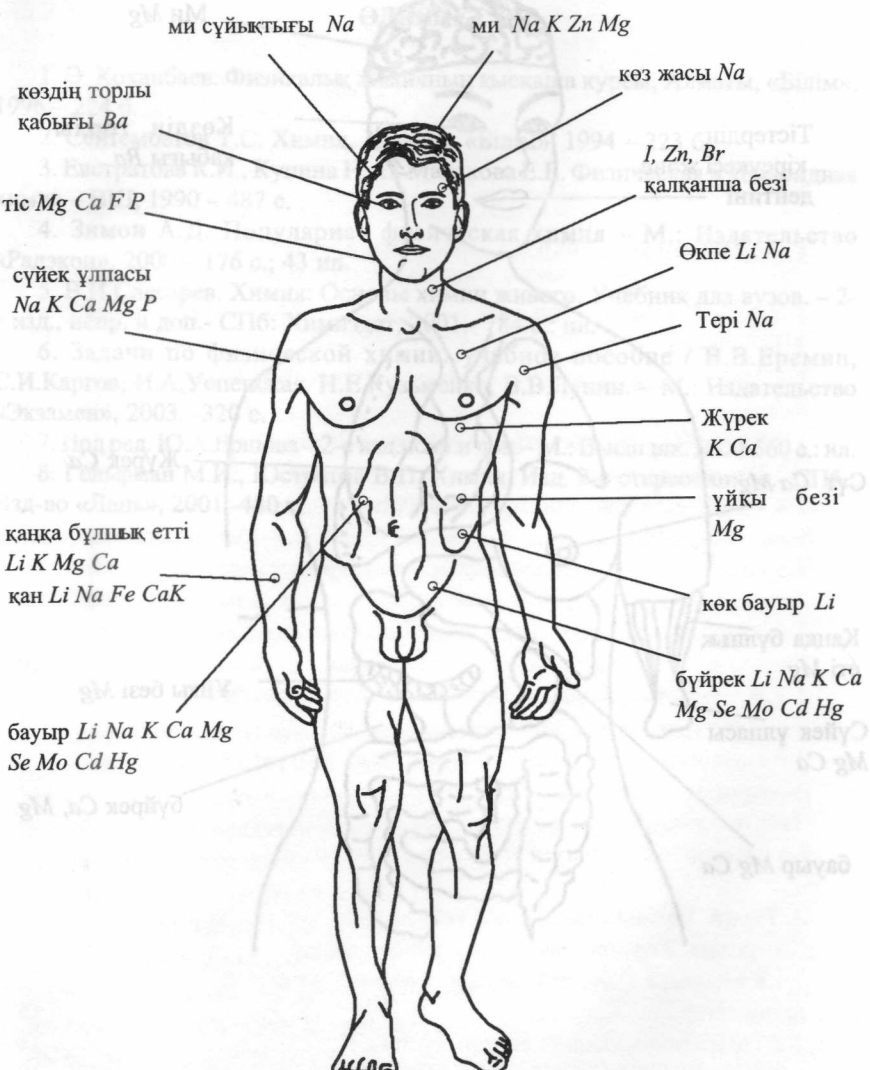
Зат	ΔH^0, кДж/моль	S^0, Дж/мольК	Жылу сыйымдылық, Дж/моль К. Тепе-теңдік коэффициенті $C_p^0 = f(T)$			
			A	c 10^3	c 10^6	c' 10^{-5}
$H_{2(г)}$	0	136,6	27,28	3,26	-	0,502
$N_{2(г)}$	0	191.5	27.87	4.27	-	-
$O_{2(г)}$	0	205.03	31.46	3.39	-	-3.77
$Cl_{2(г)}$	0	223.0	36.69	1.05	-	-2.52
$CO_{(г)}$	-110.5	197.4	28.41	4.10	-	-0.46
$H_2O_{(г)}$	-241.84	188.74	30.00	10.71	-	0.33
$H_2O_{(ж)}$	-285,84	69,96	-	-	-	-
$NH_{3(г)}$	-46.19	192.5	29.80	25.48	-	-1.67
$NO_{(г)}$	90.37	210.62	29.58	3.85	-	-0.59
$SO_{2(г)}$	-296.9	248.1	42.55	12.55	-	-5.65
$SO_2Cl_{2(г)}$	-358.7	311.3	53.72	79.50	-	-
$C_2H_{2(г)}$ ацетилен	226,75	200,8	23,46	85,77	-58,34	-
$C_2H_{6(г)}$ этан	-84,67	299,5	4,494	182,26	-74,86	-
$CH_3OH_{(г)}$ метил спирті	-201,2	239,7	15,28	105,2	-31,04	-
C_2H_5OH этил спирті	-235,3	282,0	19,07	212,7	-108,6	-

$\Delta H^0_{f,298}$ – стандартты түзілу жылуы; S^0_{298} – стандартты энтропияның мәні;
$C^0_{p,298}$ – тұрақты қысымдағы жылу сыйымдылық.

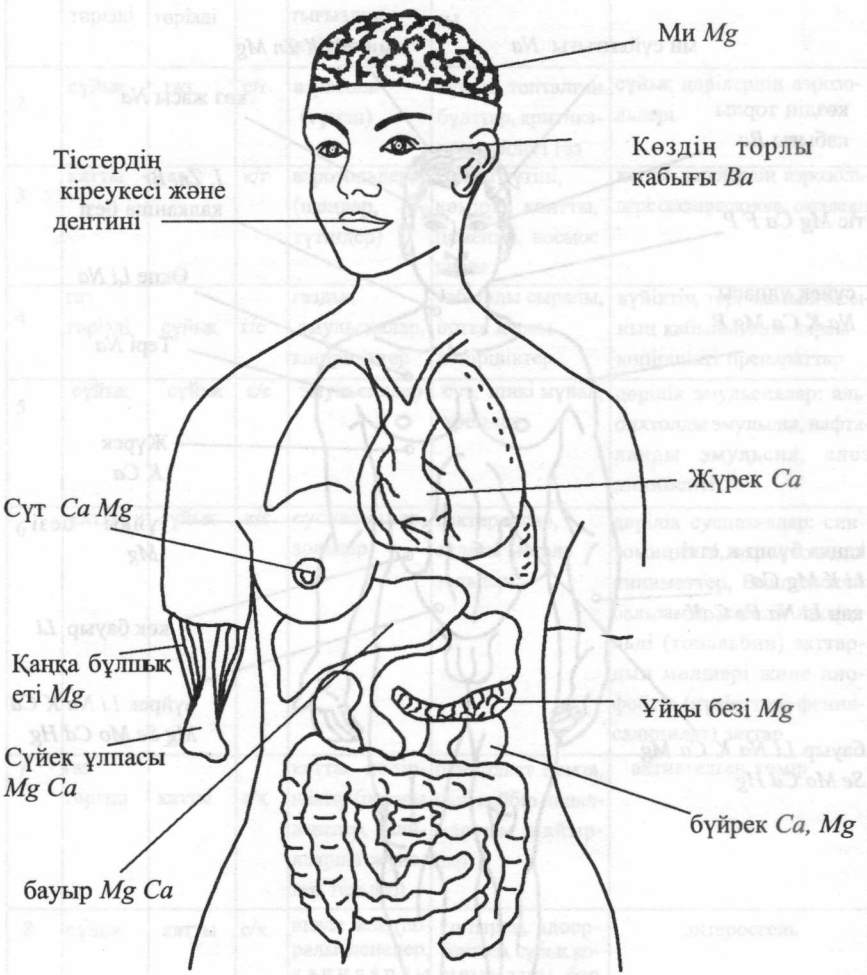
Дисперсті жүйелердің негізгі типтері

№	Дисперсті фаза	Дисперсті орта	Белгісі	Жүйе типтері	Мысалдар	Фармацевтикалық мысалдар
1	газ тәрізді	газ тәрізді	г/г	флуктуациялық тығыздық жүйелер	жер атмосферасы	
2	сұйық	газ	с/г	аэрозоль (тұман)	тұман, топталған бұлттар, критикалық күйдегі газ	сұйық дәрілердің аэрозольдері
3	қатты	газ	қ/г	аэрозольдер (шаңдар, түтіндер)	темекі түтіні, көмірлі, қантты, цементті, космос шаңы	қатты дәрілердің аэрозольдері: оксициклозоль, оксикорт
4	газ тәрізді	сұйық	г/с	газдық эмульсиялар, көпіршіктер	сабынды сыралы, өртке қарсы көпіршіктер	күйіктің, тері жамылғысының қабынуына қарсы көпіршікті препараттар
5	сұйық	сұйық	с/с	эмульсиялар	сүт, шикі мұнай, кремдер	дәрілік эмульсиялар: альбихтолды эмульсия, нафталанды эмульсия, алоэ линименті
6	қатты	сұйық	қ/с	суспезиялар, зольдар	бактериялар, судағы металл зольдері	дәрілік суспезиялар: синтомицинді, стрептоцидті линименттер, Вишневский бальзамы, ісінетін лиофильді (тональбин) заттардың мөлшері және лиофобты (күкірттер, фенилсалицилат) заттар
7	газ тәрізді	қатты	г/қ	қатты көпіршіктер (поралы денелер, капиллярлы жүйелер, гельдер)	пенопласт пемза, нан, кейбір ионалмасушы шайырлар	активтелген көмір
8	сұйық	қатты	с/қ	атауы жоқ (поралы денелер, капиллярлы жүйелер, гельдер	топырақ, адсорбенттер, сұйық қосындылары бар табиғатты минералдар (маржан, опал)	энтеросгель
9	қатты	қатты	қ/қ	қатты коллоидты ерітінділер	металл балқымалары (болат, шойын)құнды металдар	

Кейбір химиялық элементтердің адам мүшелерінде, ұлпаларында және биосұйықтарында шоғырлануы



П- А тобының s-элементтерінің адам ағзасындағы топографиясы



ӘДЕБИЕТТЕР

1. Ә. Коканбаев. Физикалық химияның қысқаша курсы, Алматы, «Білім», 1996 – 224 б.

2. Сейтембетов Т.С. Химия, Алматы, «Білім», 1994 – 223 б.

3. Евстратова К.И., Купина Н.А:, Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия – ВШ, 1990 – 487 с.

4. Зимон А.Д. Популярная физическая химия – М.: Издательство «Радэкон», 2000 – 176 с.; 43 ил.

5. В.И.Слесарев. Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – 2-е изд., испр. и доп.- СПб: Химиздат, 2001.- 784 с.: ил.

6. Задачи по физической химии: учебное пособие / В.В.Еремин, С.И.Каргов, И.А.Успенская, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин. – М.: Издательство «Экзамен», 2003. -320 с.

7. Под ред. Ю.А.Ершова – 2-е изд.испр.и доп.– М.: Высш.шк. 2000-560 с.: ил.

8. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. Изд. 2-е стереотипное.- СПб.: Изд-во «Лань», 2001.-480 с.

МАЗМҰНЫ

Алғы сөз 3
Кіріспе 4

1. ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ НЕГІЗДЕРІ

1. Тарау. Термодинамиканың нөлінші және бірінші заңдары. Термохимия
1.1.Ағзадағы энергия мен зат алмасу процесстері арасындағы байланысы 5
1.2.Химиялық термодинамика пәні және әдістері..... 5
1.3.Термодинамиканың нөлінші заңы. 8
1.4.Термодинамиканың бірінші бастамасының мағынасы мен тұжырымы 8
1.5.Изобаралық және изохоралық жылу эффектілері. Энтальпия. 9
1.6.Жылу эффектілері. Термодинамикалық теңдеулер. Гесс заңы. 10
1.7.Жылусыйымдылық. Реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділігі..... .. 12
1.8.Реакцияның жылу эффектісінің температураға тәуелділігі. Кирхгофф заңы..... ... .13
Типтік есептердің шығарылуы..... 14
Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар 17

2. Тарау. Термодинамиканың екінші және үшінші заңдары. Энтропия. Термодинамикалық потенциалдар
2.1.Қайтымды және қайтымсыз термодинамикалық процесстер..... 18
2.2.Термодинамиканың екінші бастамасы.....18
2.3.Энтропия және оның әртүрлі процесстерде өзгеруі.....19
2.4.Кейбір процестердегі энтропияның өзгеруі.....21

2.5. Изобаралық-изотермиялық, изохоралық-изотермиялық потенциалдар және олардың мақсималды жұмыспен байланысы 22
2.6.Планк постулаты. Абсолюттік энтропия. 23

3. Тарау. Тепе-теңдіктің термодинамикалық шарттары
3.1.Химиялық потенциал(μ) 25
3.2.Химиялық тепе - теңдік. 26
3.3.Ле-Шателье Браун тепе-теңдігінің ығысу принципі 28
3.4.Типтік есептердің шығарылуы 29
Өздігінен шығаруға арналған есептер 29
Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар 30

2. ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІКТЕР. ЕРІТІНДІЛЕР

4. Тарау. Фазалық тепе-теңдіктерді термодинамикасы. Біркомпонентті жүйелер
4.1.Негізгі түсініктері: фаза, компонент, жүйе, еркіндік дәреже саны, жүйенің вариантылығы 31
4.2.Гиббстің фазалар ережесі 31
4.3.Булану, балқу, сублимация процесстеріне Клапейрон-Клаузиус теңдеуінің қолдану. 32
4.4.Біркомпонентті жүйелердің (су, күкірт) күй диаграммалары. Оларға фазалар ережесін қолданылуы 34
4.5.1. Екі компонентті жүйелер. 36
4.6.Физика-химиялық анализ (Н.С.Курнаков) туралы түсінік. Термиялық анализ.. 40
Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар мен есептер. 42

5. Тарау. Электролит ерітінділері және иондық тепе-теңдік
5.1.1. Әлсіз электролит ерітінділеріндегі тепе-теңдік. 43
5.2. Күшті электролиттер және олардың ерекшелік қасиеттері 55
5.3. Сұйытылған электролит ерітінділерінің коллигативтік қасиеттері 57
Типтік есептердің шығарылуы. 59
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 61
5.4.Протолиттік баланс. Буферлік жүйелер. 62
Өз бетімен дайындалуға арналған сұрақтар 68

6. Тарау. Екі компонентті жүйелер. Өзара шексіз еритін ұшқыш сұйықтықтар жүйесі. Сұйықтық «бу тепе-теңдігі.
М.И. Коновалов заңдары
6.1.Ерітінділердің жалпы сипаттамасы 69
6.2. Рауль заңына бағынатын өзара шексіз еритін сұйықтықтар 69
6.3.Рауль заңына бағынбайтын "теріс" және "оң" ауытқитын, бірақ «қанықкан бу қысымы – ерітінді құрамы» тәуелділігінде максимум және минимумдары жоқ өзара шексіз еритін сұйықтықтар. 74
6.4.Рауль заңына бағынбайтын "теріс" және "оң" ауытқитын, бірақ «қанықкан бу қысымы – ерітінді құрамы» тәуелділігінде максимум және минимумдары бар өзара шексіз еритін сұйықтықтар.
Күй диаграммалары. Коноваловтың екінші заңы. ..... .75
6.5.Өзара шексіз еритін сұйықтарды жай айдау әдісімен бөлу.
Фракциялық айдау. Ректификация 77
6.6.Өзара шекті еритін сұйықтар. Су буымен айдау. 79
Типтік есептердің шығарылуы. 80
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар мен есептер 81

3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

7. Тарау. Ерітінділердің электрөткізгіштігі. Кондуктометрия. Фармацевтикалық анализде қолданылуы
7.1.Меншікті электрөткөткізгіштік және оған әртүрлі факторларларға тәуелділігі. Иондардың абсолюттік жылдамдығы
және қозғалғыштығы ..... .82
7.2. Эквиваленттік (молярлық) электрөткізгіштік.
Кольрауш заңы. ..... .85
7.3.Еріткіші су емес ерітінділердің электрөткізгішітігі 87
7.4.Кондуктометрия..... 87
7.5. Кондуктометриялық титрлеу және оны фармацевтикалық анализде қолданылуы 91
Типтік есептердің шығарылуы.. 93
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар.. ..... .95

8. Тарау. Тепе-теңдіктегі электродтық процестер және электркозғаушы күші
8.1.Металл-ерітінді бөлу бетінде потенциал секірмесінің пайда
болу механизмі 96
8.2.Диффузиялық потенциал 98
8.3.Гальваникалық элемент. ..... .99
8.4.Гальваникалық элементтің термодинамикасы ..... .101

8.5.Гальваникалық элементінің ЭҚК-н және жеке электрод потенциалының жалпы теңдеуі. 103
8.6.Электродттың стандартты потенциалы. .....
Электродтардың жіктелуі, құрылысы. 104
8.7.Бірінші және екінші текті қайтымды электродттар 106
8.8.Тотығу-тотықсыздану электродтары мен элементтері.
Хингидрон электроды 108
8.9.Ионталғампазды электродттар. Шыны электроды.. 110
8.10. Қолдану мақсатына орай электродттардың жіктелуі 112
8.11. Гальваникалық элементтінің ЭҚК-н компенсациялық тәсілімен өлшеу .. .. .112
8.12. Физика-химиялық шамаларды потенциометрлі анықтау.. 114
8.13. Потенциометрлі титрлеу.. 116
Типтік есептердің шығарылуы 120
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар ..... .122

9. Тарау. Тепе-теңдіктегі емес электродтық процестер.
Амперометриялық титрлеу. Фармацевтикалық анализде қолданылуы
9.1.Тепе-теңдіктегі емес электродтық процестер.
Фарадей заңдары 124
9.2.Электрохимиялық процестердің жылдамдығы 125
9.3.Химиялық және концентрлік поляризация..... 125
9.4.Амперометриялық титрлеу..... 130
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 131

4. ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯЛАРДЫҢ КИНЕТИКАСЫ ЖӘНЕ КАТАЛИЗ

10. Тарау. Формальдық және молекулярлық кинетика .....
10.1. Химиялық кинетика пәні және фармациядағы мәні 132
10.2. Химиялық кинетиканың негізгі түсініктері..... 132
10.3. Статистикалық жағдайдағы нөлінші, бірінші, екінші, үшінші ретті реакциялардың кинетикасы..... 135
10.4. Температураның реакция жылдамдығына әсері... 140
10.5. Аррениустың активті соқтығысу теориясы.
Активтендіру энергиясы 141
10.6. Аралық жағдай теориясы (активтелген комплекс) 142
10.7. Аррениус теңдеуі. Активтендіру энергиясы мен реакция жылдамдығы арасындағы байланыс 143
10.8. Күрделі реакциялардың кинетикасы 145
10.9. Фотохимиялық реакциялар..... 149
10.10. Гетерогенді реакциялардың ерекшеліктері.. 150

Типтік есептердің шығарылуы 152
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар мен есептер 155

11. Тарау. Гомогенді және гетерогенді катализдің механизмі. Каталитикалық реакциялардың активтендіру энергиясы. Фармациядағы ферменттер
11.1. Катализдің негізгі түсініктері 159
11.2. Каталитикалық реакциялардың активтендіру энергиясы. Катализдің жалпы заңдылықтары... 159
11.3. Гомогенді катализ..... 160
11.4. Арнайы қышқылдық-негіздік катализ 161
11.5. Фармациядағы ферметтер 163
11.6. Гетерогендік катализдің теориясы 165
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 166

5. БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР

12. Тарау. Сұйықтықтардың беттік құбылысы. Адсорбция. Хроматография
12.1. Гиббстің беттік энергиясы. Беттік керілу 167
12.2. Қатты зат-газ, қатты зат-сұйық бөлу бетіндегі адсорбция. Күшті электролиттердің адсорбциясы 174
12.3. Хроматография. 181
Типтік есептердің шығарылуы 187
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 187

6. ЗАТТЫҢ КОЛЛОИДТЫ КҮЙІ. ДИСПЕРСТІ ЖҮЙЕЛЕР

13. Тарау. Дисперсті жүйелердің табиғаты, жіктелуі, жалпы қасиеттері.
13.1. Коллоидты химия пәні 189
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 195
13.2. Коллоидты жүйелердің молекулярлы-кинетикалық және оптикалық қасиеттері. 205
13.3. Коллоидты жүйелердегі электрокинетикалық құбылыстар 207
13.4. Коагуляцияның адсорбциялық теориясы 213
13.5. Коллоидты қорғау 215
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 215
13.6. Эмульсиялар 216

Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 218

7. ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЗАТТАР (ЖМЗ) ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРІ

14. Тарау. Жоғары молекулалық заттардың қасиеттері және алынуы
14.1. ЖМЗ-ң жіктелуі. Макромолекулалар құрылысы, формасы, иілгіштігі 219
14.2. Полиэлектролиттер. Изоэлектрлік нүкте 229
14.3. ЖМЗ ерітінділерінінің осмостық қысымы. Доннан мембраналық тепе-теңдігі 230
Өздігінен дайындалуға арналған сұрақтар 231

15. Тарау. Қосымша 233
16. Әдебиеттер. 241
17. Мазмұны 242

Жоғары оқу орындарының медициналық және фармацевтикалық факультеттерінің студенттеріне арналған оқу құралы

Д. Ә. ӘМІРҚОЖАЕВА

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ

Басуға 25.02.06 қол қойылды. Офсеттік басылыс. Пішімі 60x84$^{1}/_{16}$.
Шартты баспа табағы 15,5. Таралымы 500. Тапсырыс 53. Қаріп түрі Таймс.

ЖШС " КІТАП баспасы". Алматы қаласы, Гагарин даңғылы 93.
Тел.: (3272) 699389, 699439, 422510. Факс (3772) 421451.

ЖШС РПБК "Дәуір", 050009, Алматы қаласы. Гагарин даңғылы, 93
Тел.: 69-40-35, 42-07-90, E-mail:rpik-dauir_81@mail.ru, rpik-dauir2@mail.ru

ЖШС «КУРСИВ»