

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ  
МИНИСТРЛІГІ  
МАХАМБЕТ ӨТЕМІСОВ АТЫНДАҒЫ БАТЫС  
ҚАЗАҚСТАН УНИВЕРСИТЕТІ**

**МЕНДАЛИЕВА Д.К.  
СДИКОВА Г.Ж.  
МЕНДАЛИЕВА К.К.  
ЕРМАГАМБЕТОВ Р.Р.**

**ЖАЛПЫ ХИМИЯНЫҢ ТАҢДАУЛЫ  
ТАРАУЛАРЫ**

**Орал, 2021**

**ӘОЖ 54**  
**КБЖ 24.1**  
**М 50**

### **Сын-пікір берушілер:**

**Курманалиев М.К.** – Алматы технологиялық университетінің химия, химиялық технология және экология кафедрасының профессоры, х.ғ.д.

**Сатаева С.С.** – Жәңгір хан атындағы БҚАТУ «Мұнай, газ және химиялық инженерия» жоғары мектебінің PhD докторы, доцент

**Кунашева З.Х.** – М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университетінің жаратылыстану-география факультеті, химия кафедрасының доценті, х.ғ.к.

### **Авторлар:**

Д.К.Мендалиева - х.ғ.д., профессор, Г.Ж.Сдиқова – химия кафедрасының доценті, х.ғ.к., К.К.Мендалиева – химия мамандығының II курс магистранты, Р.Р.Ермагамбетов – «Интергаз Орталық Азия» АҚ инженері

**Жалпы химияның таңдаулы тараулары. Оқу-құралы.** / Д.К.Мендалиева, Г.Ж.Сдиқова, К.К.Мендалиева, Р.Р.Ермагамбетов. – Орал: М.Өтемісов атындағы БҚУ РБО, 2021.- 376 б.

### **ISBN**

Оқу құралында химияның негізгі түсініктері мен заңдары: атом құрылысы, химиялық байланыс, химиялық термодинамиканың, химиялық кинетиканың, химиялық тепе-теңдіктің негізгі қағидалары, тотығу-тотықсыздану реакциялары және олармен байланысты үдерістер қарастырылған. Теориялық материалды меңгеру үшін есептер шығару мысалдары мен өзіндік орындауға арналған тапсырмалар келтірілген.

Оқу құралы химия-педагогикалық бағытта оқитын студенттерге арналған.

**ӘОЖ 54**  
**КБЖ 24.1**

### **ISBN**

© Мендалиева Д.К., 2021  
© М.Өтемісов атындағы БҚУ РБО, 2021

## КІРІСПЕ

Мектеп оқу бағдарламасының жаңғыртылуы жоғары оқу орындарында да оқу үдерісін, мазмұнын жаңғыртуды қажет етеді. Осыған байланысты болашақ мектеп мұғалімдерін дайындау жүйесін жетілдіру, олардың кәсіби құзыреттіліктерін қалыптастыру жоғары мектептің заманауи талабы.

«Жалпы химия» пәні болашақ химия мұғалімдерін даярлау жүйесінде негізгі қалаушы болып саналады, себебі осы пәннің тарауларын оқу барысында химияның негіздері, негізгі заңдары, олар туралы негізгі түсініктер қалыптасып дамиды.

Ұсынылып отырған оқу құралында жалпы химия пәнінің мектеп бағдарламасымен тығыз байланысты тараулары келтірілген. Кейбір тараулары химия-педагогикалық бағытта білім алушылар бұрын терең қарастырмаған немесе мүлдем оқу бағдарламаларына, оқулықтарға кіріктірілмеген теориялық мазмұнмен толықтырылған.

Мысал ретінде химиялық байланыс тарауына Гиллеспи теориясы кіріктірілген; тотығу-тотықсыздану тарауы Латимир, Нернст, қос электрлік қабат, гальваникалық элементтер т.б. тақырыптармен кеңейтіліп, тереңдетілген.

Оқу құралы мазмұнының толықтырылу себебі мектеп курсының жаңартылған бағдарламасында және жаңа оқулықтарында бұл тақырыптар жеке параграфтар ретінде кіріктірілген.

Есеп шығару оқу үдерісінің әдісі және құралы екендігін ескеріп және болашақ маман теориялық білімге ие болып қана қоймай, сонымен қатар есептер шығару біліктер мен дағдыларға ие болуы қажеттігін ескере отырып, әр теориялық мазмұнға сәйкес есептер шығару мысалдары мен оларды шешу алгоритмдары келтірілген. Білім алушыда өзіндік жұмыстану ерекше орын алатындығын ескеріп, өзіндік оырындауға арналған тапсырмалар жинақталып ұсынылған.

Ұсынылып отырған оқу құралы білім алушылар мен осы пәнді оқытатын жас мамандарға пайдалы болады деп сенім білдіреміз.

# 1 ЖАЛПЫ ХИМИЯҒА КІРІСПЕ

## 1.1 Негізгі түсініктер мен анықтамалар

Заманауи химия жалпы және бейорганикалық, физикалық және коллоидты, аналитикалық, органикалық химия т.б. ғылымдармен тығыз байланысты жаратылыстанудың бір үлкен саласы болып табылады.

*Химия – бұл заттардың құрылымын, қасиеттерін, бір-біріне ауысуын, айналуы нәтижесінде түзілетін қосылыстардың қасиеттері мен құрылымдарының өзгерісін зерттейтін ғылым.*

*Материя екі физикалық формада болады: зат және өріс.*

*Зат – бұл шекті тыныштықтағы массаға ие дискретті бөлшек.*

Заттарға – элементарлы бөлшектерді (протондарды, электрондарды, нейтрондарды т.б.) атомдарды, молекулаларды және олардан түзілген бөлшектерді жатқызуға болады.

*Өріс – бұл массасы жоқ дискретті бөлшектер, бөлшектер әрекеттесетін орта.* Ол үздіксіздікпен сипатталады.

*Өрістердің бірнеше түрі бар:*

- 1) электромагниттік;
- 2) гравитациялық;
- 3) ядролық күштер өрісі т.б.

Зат тығыздықпен сипатталады:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3$$

ал физикалық өрістің тығыздығы болмайды.

Кез-келген зат ерекше қасиеттерімен сипатталады:

- 1) құрамымен;
- 2) тығыздықпен;
- 3) балқу және қайнау температурасымен;
- 4) термодинамикалық сипаттамаларымен;
- 5) кристалдық торларының шамасымен;
- 6) түрлі агрегаттық күйде болуымен (қатты, сұйық, газдық);
- 7) түрлі химиялық қасиеттерге ие бола алады.

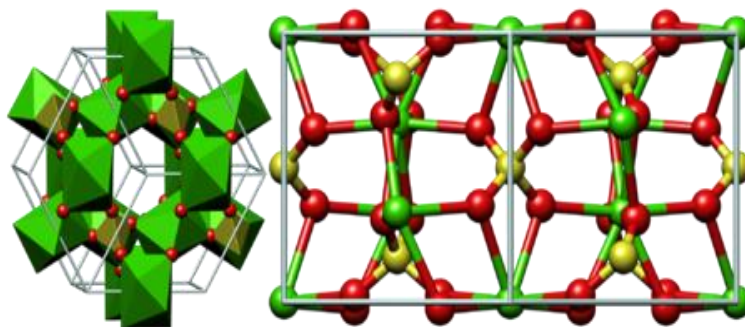
Заттың құрамы оның құрамына кіретін компоненттердің түрімен және олардың өзара қатынасымен анықталады.

Мысалы:

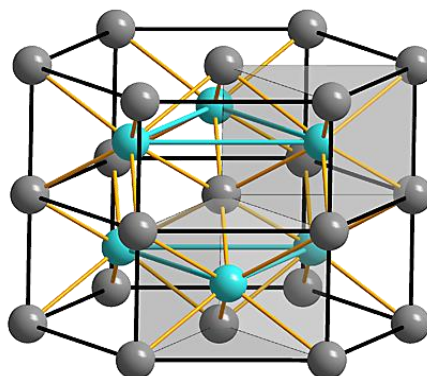
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – заттар құрамы бірдей элементтерден тұрады, бірақ элементтердің қатынасы әртүрлі. Ал  $\text{K}_2\text{CO}_3$  және  $\text{K}_2\text{SO}_3$  қарастырса, заттар әртүрлі элементтерден тұрады, ал молекула құрамына кіретін атомдар саны бірдей.

*Молекуланың құрылысы – молекулалардың құрамдас бөліктерінің кеңістікте орналасуын сипаттайды.*

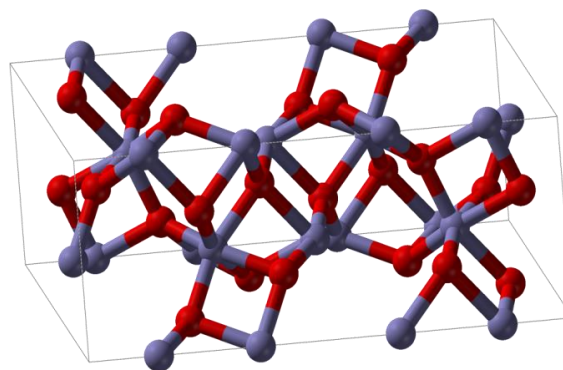
Көптеген бейорганикалық заттар қатты заттар болып келеді, сондықтан олар кристалдық торларымен ерекшеленеді.



Мыс (II) сульфатының кристалдық торы



Темір (II) сульфидінің кристалдық торы



Темір (III) оксидінің кристалдық торы

Сурет 1.1 – Түрлі қосылыстардың кристалдық торлары

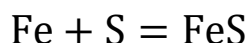
Заттарды *таза* және *қоспа* деп ажыратады. Таза (жеке) заттар нақтылы қасиеттермен сипатталады (балқу, қайнау температурасы т.б.). Таза заттар *жай* және *күрделі заттар* болып бөлінеді.

*Жай заттар тек бір элемент атомдары түрінен тұрады.* Мысалы, темір – Fe, алюминий – Al, хлор – Cl<sub>2</sub>, озон – O<sub>3</sub> т.б. Бір элементке бірнеше жай зат сәйкес болуы мүмкін. Мысалы, оттегі элементіне оттегі – O<sub>2</sub> және озон – O<sub>3</sub>; көміртек элементіне алмаз, графит, фуллерен сәйкес болады. Оларды *аллотропиялық түр өзгерістері* деп атайды.

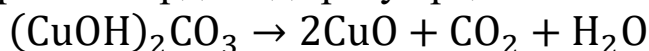
*Жай заттардың негізгі сипаттамаларына:*

- 1) тығыздық;
- 2) ерігіштік;
- 3) балқу және қайнау температуралары;
- 4) агрегаттық күйі жатады.

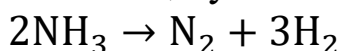
*Күрделі заттар бірнеше элементтер түрінің атомдарынан тұрады.* Мысалы, күкірт қышқылы – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; калий нитраты – KNO<sub>3</sub> т.б. Күрделі заттар *химиялық қосылыстар* деп аталады. Бұл жағдай күрделі заттарды жай заттардан алуға болатындығын көрсетеді (синтезбен):



немесе күрделірек заттарды ыдырату арқылы:



Күрделі заттарды ыдыратып, оның қандай құрамдас бөліктерден тұратындығын анықтауға болады. Мысалы,



Жай және күрделі заттар агрегаттық күймен сипатталады. Заттар көбіне үш агрегаттық күйден тұрады: *газтөктес, сұйық, қатты.*

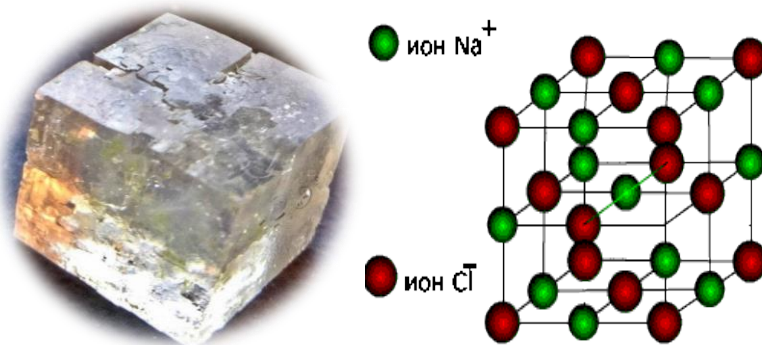
*Газтөктес заттардың* белгілі формасы, көлемі болмайды, кез-келген көлемді толтыра алады, тығыздығы мен тұтқырлығы өте төмен болады, олар сығыла алады және кеңейеді. Барлық газдарды сұйыққа айналдыруға болады.

*Заттардың сұйық күйі* бұл қатты күймен газдық күй аралығы, бөлшектер арасындағы байланыстар қатты күйге қарағанда әлдеқайда төмен. Сұйық заттар газдар сияқты сыртқы пішінін өзгерте алады. Бірақ олардың тығыздығы жоғары болады

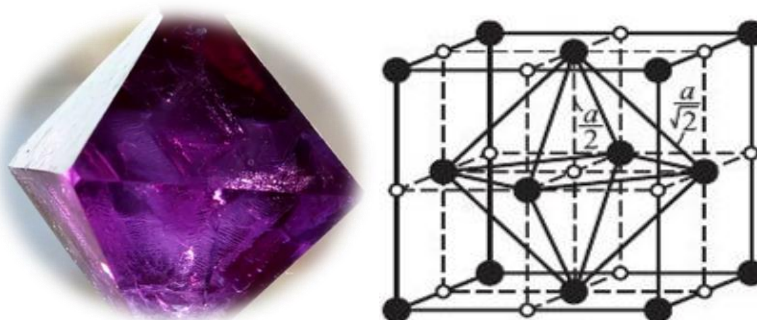
және сығылуы төмен, бұл олардың қатты заттарға ұқсастығын сипаттайды.

*Қатты заттар* көбіне кристалдық торлы болып келеді, яғни олардың белгілі формалары және белгілі көлемі болады. Әр зат өзіне белгілі кристалдық тормен сипатталады:

NaCl – кристалдық торы – куб; ашудастар – октаэдр тәрізді болып келеді.



NaCl – кристалдық торы – куб



ашудастар – октаэдр тәрізді

Сурет 1.2 – Кристалдық торлардың пішіндері

Заттарды қыздырғанда немесе салқындатқанда олар өздерінің агрегаттық күйін өзгертеді:

*қыздырғанда:*

қатты зат → сұйыққа,  
сұйық зат → буға айналады.

Салқындатқанда үдеріс кері бағытта жүреді. Мұндай құбылыстарды *фазалық ауысу* деп атайды.

Әр қатты зат белгілі балқу температурасымен сипатталады, бұл температурада қатты фазамен сұйық фаза тепе-теңдікте болады.

Сұйық зат қайнау температурасымен сипатталады. Бұл температурада тепе-теңдікте:

сұйық  $\rightleftharpoons$  бу болады.

Қайнау температурасы сыртқы қысымға тәуелді.

Зат қоспасы – бір немесе бірнеше жай немесе күрделі заттардан тұратын жүйе. Қоспада жеке заттар өз қасиеттерін сақтап қалады. Қоспалар былай жіктеледі:

1) *гомогенді*, бұл жүйеде қоспа құрамын көзбен шолып анықтау мүмкін емес;

2) *гетерогенді*, бұл қоспа құрамын көзбен шолып немесе оптикалық құралдармен ажыратуға болады.

Бұл жүйелер беттік шекарамен бөлінеді. Әр ауданда жүйе гомогенді болады және оны *фаза* деп атайды. Гомогенді жүйе бір фазалы болады, гетерогенді жүйе екі немесе одан да көп фазадан тұруы мүмкін.

Кесте 1.1 – Заттар қоспасы

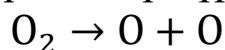
Агрегаттық күйі	Гомогенді қоспа	Гетерогенді қоспа
Қатты-қатты	Қатты ерітінділер, кұймалар	Табиғи минералдар, кендер
Қатты-сұйық	Сұйық ерітінділер	Сұйықтықтағы қатты заттар (суспензия т.б.)
Қатты-газтекес	Платина, темір, паладийде хемосорбцияланған сутек	Қатты заттағы газдар, қатты заттағы сұйықтықтар
Сұйықтық-сұйықтық	Күкірт қышқылының сулы ерітіндісі	Екі түрлі сұйықтықтар (эмульсия т.б.)
Сұйықтық-газ	CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> – судағы ерітінділері	Аэрозольдер, көбіктер
Газ-газ	Газдық ерітінділер	Гетерогенді жүйе болмайды



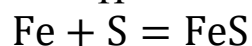
## Кесте 1.2 – Қоспаларды бөлу әдістері

Құрамдас бөліктердің агрегаттық күйі	Бөлу үшін пайдаланылатын физикалық қасиеттер	Бөлу әдістері
Қатты-қатты	Тығыздық жұққыштық бөлшектердің шамасы, ерігіштік, магниттік	Тұну Илеу Экстракциялау Магнитпен бөлу
Қатты-газ	Тығыздық Бөлшектердің шамасы	Тұну Сүзу
Сұйық-сұйық	Тығыздық Қайнау температурасы Ерігіштік	Тұну Дистилдеу Экстракция
Сұйық-газ	Тығыздық Ерігіштік	Сепарация Жуу, басқа ерітіндімен жуу
Газ-газ	Конденсирлеу температурасы Бөлшектердің шамасы Адсорбциялану	Адсорбция Диффузия

*Атом – химиялық әдіспен бөлінбейтін заттың бейтарап ең кіші бөлігі. Жай зат атомдардың бір түріне ыдырайды:*



Күрделі заттар осы затты құрайтын бөлшектерге ыдырайды:



Атомның бір түрі бір химиялық элементтің атомдарының түрі болады.

*Химиялық элемент – бұл химиялық реакцияларда ыдырамайтын нақтылы оң зарядымен сипатталатын атом түрі.*

Химиялық элементтің негізгі сипаттамалары:

- 1) ядро заряды;
- 2) электрон сандары;
- 3) валенттігі;
- 4) изотоптық құрамы;
- 5) электрондық қабат саны;
- 6) сыртқы энергетикалық деңгейдегі электрон саны;
- 7) салыстырмалы атомдық массасы.

Абсолюттік атомдық массаның шамасы өте төмен болғандықтан Дальтон *салыстырмалы атомдық масса* деген ұғымды қолдануды ұсынған. Салыстырмалы атомдық массаны есептеу үшін ол сутек атомының массасын алуды ұсынған. Осыған сәйкес ол 14 элементтің салыстырмалы атомдық массаларын анықтап, кесте құрастырған.

Қазіргі кезде салыстырмалы атомдық массаны анықтау үшін көміртек атомы изотопының ( $^{12}_6\text{C}$ ) массасының 1/12 бөлігі алынған.

*Салыстырмалы атомдық масса ( $A_r$ ) – бұл аталған элементтің абсолюттік массасы көміртек атомының 1/12 бөлігінің абсолюттік массасынан қаншалықты жоғары екенін көрсететін сан. Кез-келген элементтің атомдық массасы:*

$$A_r = \frac{m_a(x)}{1/12 m_a(\text{C})} = \frac{m_a(x)}{1 \text{ a. e. m}}$$

$$1 \text{ a. e. m} = m_a(\text{C})/12 = 19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}/12 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

$$A_r = m_a(\text{O})/1 \text{ a. e. m} = 26,67 \cdot 10^{-27} / 1,66 \cdot 10^{-27} = 15,999$$

$$A_r(\text{Ar}) = 66,314 \cdot 10^{-27} / 1,66 \cdot 10^{-27} = 39,948$$

Салыстырмалы атомдық масса өлшем бірлігі жоқ сан.

*Химиялық элементтерді былай ажыратады:*

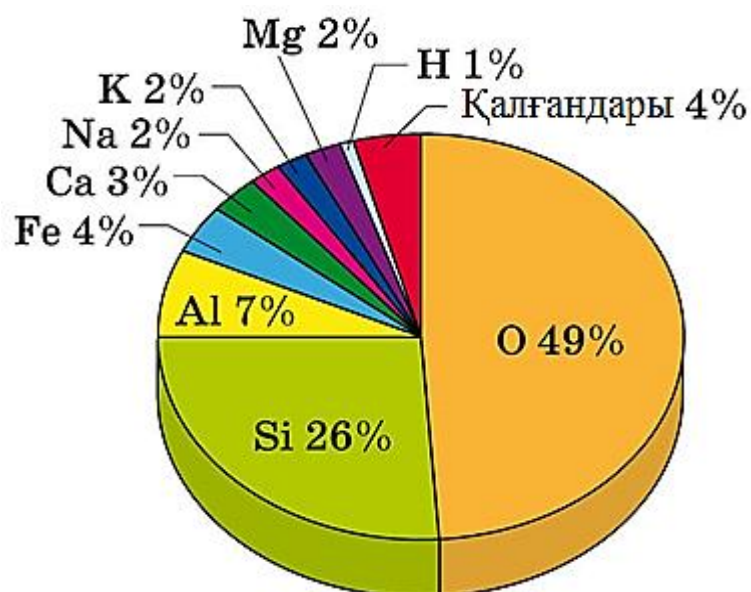
- 1) бейметалдар (O, S, N т.б.);
- 2) металдар (Cu, Fe, Au т.б.);

3) сонымен қатар кейбір элементтер металдардың да бейметалдардың да қасиеттерін көрсетеді, оларды екідайлы (амфотерлі) деп атайды, оларға Al, Ti, Mn, Cr т.б. жатады.

*Элемент – ол зат емес екендігін ескеру қажет. Элемент бұл химиялық қосылыс түзе алатын атомның белгілі түрі.*

Мысалы, элемент күкірт (S) күкірттің жай заты құрамына кіреді (S<sub>8</sub>, S<sub>4</sub> т.б.).

2016 жылдың желтоқсанындағы дерек бойынша 118 химиялық элемент белгілі. Оның ішінен тек 94 элемент табиғатта кездеседі, қалған элементтер жасанды түрде алынған.



Сурет 1.3 – Химиялық элементтердің жер аумағында (қыртысында, мұхиттарда, атмосферада) таралуы

*Молекула – бұл бірнеше элементтен тұратын, белгілі қасиеттерге ие химиялық қосылыстың ең кіші бөлігі.*

Мысалы, кальций оксидінің (CaO) молекуласы екі элементтен тұрады, калий нитраты (KNO<sub>3</sub>) үш түрлі элементтер атомынан тұрады.

Кез-келген химиялық қосылыс химиялық формуламен өрнектеледі.

*Химиялық формула химиялық қосылыстың сапалық және сандық құрамын сипаттайды.*

Сапалық құрамы формуланы құрайтын элементтермен анықталады, ал сандық құрамы осы элементтің нешеуі молекула құрамында болатындығын көрсетеді. Оны индекспен белгілейді.

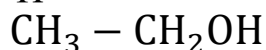
Мысалы, калий ортофосфатының молекуласын қарастырса, молекула құрамында 3 атом К, бір атом фосфор және 4 атом оттек бар.

Химиялық қасиеті тек құрамына тәуелді болмайды, оның құрамы, құрылымы да қосылыстардың қасиеттеріне әсер етеді, сондықтан химиялық қосылыстарды сипаттауда олардың құрылымдық формулаларын да пайдаланады.

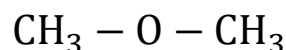
Мысалы,  $K_2S$  және  $K_2S_2$  олар екі табиғаты бірдей элементтен тұрады, бірақ олардың құрылымдық формулалары әртүрлі, қасиеттері де әртүрлі болады.



Құрылымдық формулалар органикалық химияда ерекше орын алады. Мысалы,  $C_2H_6O$  – қосылыс құрылымдық формуласына байланысты әртүрлі химиялық қосылыс болады және әртүрлі қасиетке де ие.



спирт (этил спирті)



эфир (диметил эфирі)

Физикалық қасиеттері	Этил спирті	Диметил эфирі
Агрегаттық күйі:	түссіз сұйықтық	өзіне тән иісі бар түссіз газ
Балқу температурасы:	-114,3 °С	-138,5 °С
Қайнау температурасы:	+78,4 °С	-24,9 °С

Молекула сандық жағынан *салыстырмалы молекулярлық массамен* сипатталады.

*Салыстырмалы молекулярлық масса* – белгілі заттың молекуласының абсолюттік массасы көміртек атомының  $1/12$  бөлігінің абсолюттік массасынан қаншалықты жоғары екенін көрсететін сан. Кез-келген молекуланың салыстырмалы массасы осы молекуланы құрайтын элементтердің салыстырмалы атомдық массаларының қосындысына тең.

Мысалы,  
 $M_r [Al(NO_3)_3] = A_r(Al) + 3A_r(N) + 9A_r(O) = 27 + 3 \cdot 14 + 9 \cdot 16 = 213$

*Салыстырмалы молекулярлық масса өлшем бірлігі жоқ шама.*

Зат мөлшерінің өлшемі – моль. Моль – көміртек атомының  $^{12}\text{C}$  изотопының 0,012 кг-дағы атомдар санына тең құрылым бірліктері (молекулалар, атомдар, иондар т.б.) болатын зат мөлшері. Моль – зат мөлшерін анықтайды.

Мысалы, 0,1 моль; 1,2 моль; 5,0 моль  $\nu$  немесе  $n$  деп белгіленеді. Заттың 1 молі  $6,022 \cdot 10^{23}$  бөлшек құрайды.

Бір моль заттың массасын *молярлық масса* деп атайды және  $M$  әрпімен белгілейді, өлшем бірлігі г/моль; кг/моль. Мысалы,  $M(\text{KCl}) = 74,5$  г/моль және оның құрамында  $6,022 \cdot 10^{23}$  құрылымдық бөлшек бар.

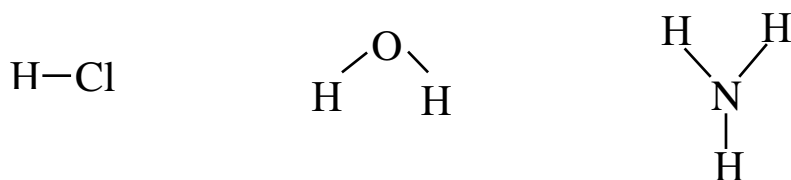
Заттың молярлық массасы сандық жағынан оның салыстырмалы молекулярлық массасына тең. Ал салыстырмалы молекулярлық массаның өлшем бірлігі жоқ.

Химиялық қосылыстың формуласын молекула құрамына кіретін элементтердің валентіктеріне сәйкес құрастырылып, жазылады.

Мысал ретінде калий сульфатын ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) қарастыруға болады. Бұл қосылыста калийдің валенттігі I, күкірттің (VI), оттектің (II).

*Валенттік – атомның басқа элемент атомдарының белгілі бір санын қосып алу немесе орын басуын сипаттайтын шама немесе химиялық қосылыста атомның түзетін байланыс саны.*

Мысалы,



$\text{HCl}$  молекуласында сутектің және хлордың да валенттіктері бірге тең. Су молекуласында сутек атомы бір валентті, оттек атомы екі валентті. Аммиак молекуласында сутек атомы бір валентті, азот атомы үш валентті. Валенттік байланыс санын сипаттайды, сондықтан оң не теріс болмайды. Валенттікті рим цифрларымен белгілейді: I, II, III т.б.

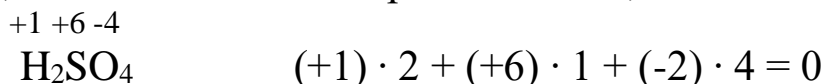
Кейбір элементтер *тұрақты валенттік* көрсетеді. Мысалы, сілтілік металдар (I), сілтілік-жер металдар (II), алюминий (III).

Көптеген элементтерге *ауыспалы валенттік* тән. Мысалы,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  және  $\text{FeO}$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$  және  $\text{CuO}$  темір және мыс қосылыстары да түрлі валенттік көрсетеді.

Сонымен қатар химиялық қосылыстарды сипаттағанда *тотығу дәрежесі* деген ұғым қолданылады.

*Тотығу дәрежесі* – қосылыс тек иондардан тұрады деп есептелген жағдайдағы элемент атомының шартты заряды.

Тотығу дәрежесінің мәні оң, теріс, бүтін, бөлшек сан және нөл де болуы мүмкін. Молекулада зарядтар қосындысы нөлге тең болады, яғни қосылыс бейтарап. Мысалы,



Мысал ретінде марганец оксидтерін қарастыруға болады, оксидтерде оттектің тотығу дәрежесі (-2)

MnO – марганецтің тотығу дәрежесі (+2)

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – марганецтің тотығу дәрежесі (+3)

MnO<sub>2</sub> – марганецтің тотығу дәрежесі (+4)

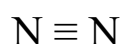
Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – марганецтің тотығу дәрежесі (+8/3)

K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> – марганецтің тотығу дәрежесі (+6)

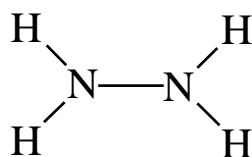
KMnO<sub>4</sub> – марганецтің тотығу дәрежесі (+7)

Тотығу дәрежені жоғарғы (+7) және төмен (+2) деп ажыратады. Тотығу дәрежесімен валенттік бірдей болуы да болмауы да мүмкін. Мысал ретінде азот пен оның қосылыстарын қарастыруға болады.

Азот молекуласында N<sub>2</sub> валенттік III тең, ал тотығу дәрежесі 0.



N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – молекуласында азоттың валенттігі III, ал тотығу дәрежесі (-2)



NH<sub>3</sub> – молекуласында азоттың валенттігі III, ал тотығу дәрежесі (-3).

Химиялық формулаларды *құрылымдық* және *қосынды* деп ажыратады.

Химиялық қосылыстар *физикалық* және *химиялық қасиеттерге* ие болады.

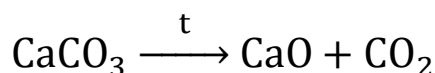
*Физикалық қасиеттерін заттардың құрамын өзгертпей анықтауға* болады. Физикалық қасиеттерге олардың агрегаттық

күйі, тығыздығы, ерігіштігі, балқу, қайнау температуралары, түсі, иісі т.б. жатады. Сондықтан физикалық құбылыстарға зат құрамы өзгермей жүретін құбылыстарды жатқызады, бұл кезде тек агрегаттық күйі өзгеруі мүмкін.

*Химиялық қасиет – бұл заттың басқа затқа айналу үдерісі.*

Бастапқы заттың басқа заттарға айналу үдерістерін *химиялық құбылыстар* немесе *химиялық реакциялар* деп атайды.

Мысалы,



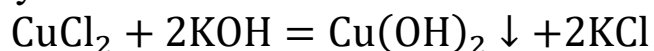
Бастапқы затты *реагент* деп атайды, реакция нәтижесінде түзілетін заттарды *реакция өнімдері* дейді.

Химиялық реакциялардың белгілеріне:

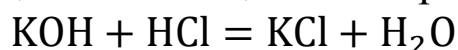
газ бөліну:



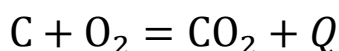
тұнба түзілу:



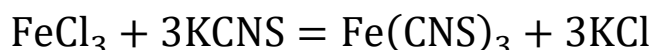
нашар диссоциацияланатын қосылыс түзілу:



жылу бөліну:



түс өзгеру:



ҚЫЗЫЛ

т.б. құбылыстар жатады.

## 1.2 Химиядағы негізгі сандық есептеулердің заңдылықтары

1. *Массалар сақталу заңы.*

Бұл заң 1748-1756 ж. орыс ғалымы М.В.Ломоносовпен ұсынылған. М.В.Ломоносовқа тәуелсіз 1785 ж. Лавуазье көптеген эксперименттер нәтижесінде осы заңды тұжырымдаған.

Заң былай тұжырымдалады: *реакцияға түскен заттардың массасы реакция нәтижесінде түзілген барлық заттардың массасына тең болады.*

Химиялық реакцияға қатысқан әр элементтің атом саны реакцияға дейін және шыққаннан кейін бірдей болып қалады.

Реакция нәтижесінде байланыстардың бір түрі үзіліп жаңа байланыстар түзіледі.

Мысал ретінде бертолле тұзының катализатор ( $MnO_2$ ) қатысында ыдырауын қарастыруға болады:

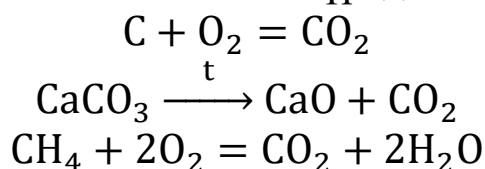


атомдар саны екі жақта да бірдей болып қалады.

*Теңдеу (1) химиялық теңдеу болады, бұл теңдеуде бастапқы заттар және өнімдер жазылған, элементтер саны теңдеудің екі жағында да бірдей.*

2. *Құрам тұрақтылық заңы (Жозеф Луи Пруст 1808 ж.).*

*Таза химиялық қосылыс қандай жолмен алынған болса да, оның құрамы әрдайым тұрақты болады.* Мысалы, көмірқышқыл газ  $CO_2$  қандай жолмен алынбаса да, оның молекуласы бір атом көміртектен және екі атом оттектен тұрады:



3. *Еселік қатынас заңы.* Бұл заңды Джон Дальтон 1804 ж. ашқан.

*Егер екі элемент бір-бірімен бірнеше қосылыс түзетін болса, осы қосылыстарда элементтің біреуін бірдей етіп алынған массалық бөлігіне екіншісінің келетін массалық бөлігінің өзара қатынасы, кішкене бүтін сандар қатынасындай болады.*

Мысалы, көміртек екі оксид түзеді:  $CO$  және  $CO_2$ . Салыстырмалы атомдық массалары:

$$C - 12; O - 16,$$

сонда бірінші оксидте:

$$12:16 \text{ немесе } 3:4 \text{ қатынаста болады,}$$

ал екіншісінде:

$$12: (16 \cdot 2) = 12:32 = 3:8.$$

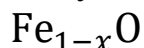
$$\begin{aligned} CO : 12 : 16 & \quad \text{немесе} \quad 3 : 4 \\ CO_2 : 12 : (16 \cdot 2) & = 12 : 32 = 3 : 8 \end{aligned}$$

Құрам тұрақтылық заңына негізделініп химиялық қосылыстардың формулалары жазылады. Мысалы,  $H_2O$ ;  $SO_2$ ;  $NO_2$



т.б., оларды *стехиометрлік қосылыстар* деп атайды. Н.С.Курнаков Дальтон құрметіне бұл қосылыстарды *дальтонидтер* деп атаған.

Сонымен қатар *ауыспалы құрамды қосылыстар* да кездеседі. Мысал ретінде темір (II) оксидін қарастыруға болады. Оның құрамын жалпы түрде былай жазуға болады:



мұнда  $x$  – әртүрлі мәнге ие болуы мүмкін.

Мысалы,

1)  $x = 0,07$ , онда оксидтің формуласы:  $\text{Fe}_{0,97}\text{O}$  болады. Бұл оксидтің балқу температурасы 1651 К;

2)  $x = 0,09$ , онда  $\text{Fe}_{0,91}\text{O}$  болады.  $T_{\text{бал}} = 1655$  К;

3)  $x = 0,11$ , бұл жағдайда оксидтің формуласы  $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$  болады.  $T_{\text{бал}} = 1660$  К;

Стехиометрияға сәйкес болмайтын қосылыстарды Бертолле құрметіне *бертолидтер* деп аталған. Ауыспалы құрамды екі элементтен тұратын қосылыстар үшін ауысу интервалы анықталған. Мысалы, титан оксидтер үшін  $\text{Ti}_{1,46-1,56}\text{O}$ ;  $\text{Ti}_{1,9-2,0}\text{O}$  болуы мүмкін.

Бұл қосылыстарда еселік қатынас орын алмайды.

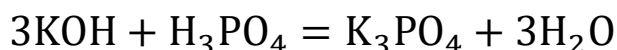
#### 4. Эквивалент заңы.

Химиялық реакцияларда қосылыстар өзара эквивалентті мөлшерде әрекеттеседі. Сандық есептеулерде эквиваленттік фактор, эквиваленттің молярлық масса деген ұғымдар қолданылады.

*Эквиваленттік фактор* ( $f_{\text{экв}}(A)$ ) – (A) молекуланың реалдық бөлігінің қандай нақты бөлігі белгілі қышқыл-негіздік реакцияда бір сутек ионына немесе тотығу-тотықсыздану реакциясында бір электронға эквивалентті екенін көрсететін сан.

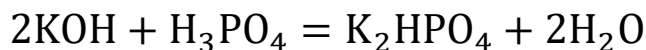
Эквиваленттік фактор бірге тең немесе бөлшек сан болуы мүмкін. Эквиваленттік факторды нақтылы химиялық реакцияға сәйкес есептейді. Реакция міндетті түрде көрсетілуі керек.

Мысалы,



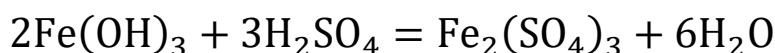
$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$ , яғни КОН-тың 1 моліне  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1/3 молі эквивалентті.

Егер реакция былай жүрсе:



онда  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$ , яғни КОН-тың 1 моліне  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1/2 молі эквивалентті болады.

Егер мына реакцияны қарастырса:

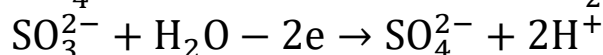
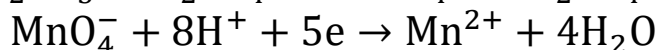


онда бұл реакцияда  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -тің 1/3 моліне  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -тің 1/2 молі эквивалентті болады, яғни:

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/3; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2.$$

Тотығу-тотықсыздану реакцияларында эквиваленттік фактор тасымалданған электрон санымен анықталады.

Мысалы,



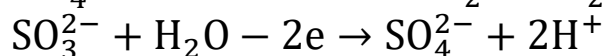
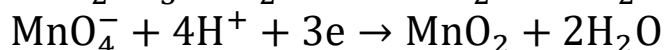
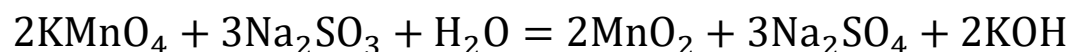
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$$

Себебі жартылай реакцияға 5 электрон қатысады.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{SO}_3^{2-}) = 1/2$$

Себебі жартылай реакцияға 2 электрон қатысады.

Химиялық реакцияның ортасы өзгергенде тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын электрон сандары өзгеруі мүмкін.



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{SO}_3^{2-}) = 1/2$$

Сондықтан:

*Заттар өзара эквивалентті мөлшерде әрекеттеседі, өнімдер де эквивалентті мөлшерде түзіледі.*

Бұл заң Венцель және Рихтер (1793 ж.) неміс ғалымдарымен анықталған.

Осыдан *эквивалент* деген ұғым ұсынылады.

*Эквивалент – бұл қышқыл-негіздік реакцияға бір сутек ионына немесе тотығу-тотықсыздану реакцияда бір электронға эквивалентті қосылыстың шартты бөлігі.*

Бұл өлшемсіз шама, алмасу реакцияларына да сәйкес келеді. Алдында қарастырылған мысалда:

$$\frac{f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot \text{KMnO}_4}{f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3}$$

Химиялық есептеулерді орындау үшін *эквиваленттің молярлық массасын* білу қажет.

$A$  – заттың эквивалентінің молярлық массасы  $A$  –заттың молярлық массасының эквиваленттік факторының көбейтіндісіне тең, яғни:

$$M_3(A) = f_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot M(A)$$

Мысалы:

$$M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 \cdot 98 = 32,7 \text{ г/моль}$$

$$M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$$

Келесі мысалда:

$$M_3(\text{KMnO}_4) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4)$$

$$M_3(\text{KMnO}_4) = 1/5 \cdot 158,0 = 31,6 \text{ г/моль}$$

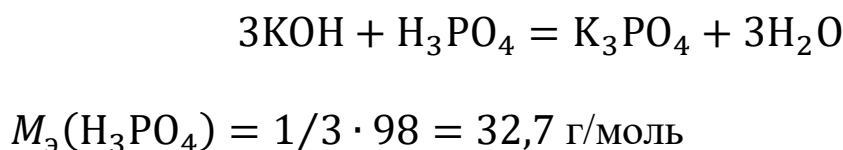
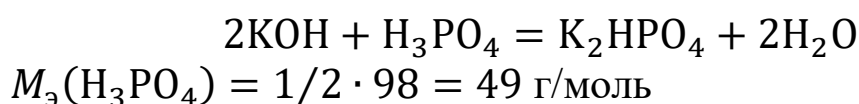
$$M_3(\text{KMnO}_4) = 1/3 \cdot 158,0 = 52,7 \text{ г/моль}$$

Өлшем бірлігі: г/моль; кг/моль.

*Химиялық қосылыстың молярлық массасы тұрақты шама.*

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

*Эквиваленттің молярлық массасы тек белгілі реакцияға қатысты тұрақты шама болады.*



Эквиваленттің молярлық массасы ( $M_3$ ) сандық жағынан бұрынғы грамм-эквивалентке тең.

*Сонымен қатар заттың эквивалентті мөлшерін білу қажет. Бөлшек эквивалент ( $n$ ) болатын зат мөлшері (моль).*

Мысалы,  $\text{KMnO}_4$ -тің қышқылдық ортада эквивалент мөлшері  $n(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1$  моль; ал бейтарап ортада  $n(1/3 \text{ KMnO}_4) = 0,1$  моль.

Күрделі заттардың эквивалентін бөлек анықтауға болады.

*Қышқылдың эквиваленті салыстырмалы молекулярлық массасы молекула құрамындағы металға орынбаса алатын сутек атомдары санына бөлу арқылы анықталады.*

Мысалы:

$$M_3(\text{HCl}) = M_r/1 = 36,5;$$

$$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r/2 = 98/2 = 49,0;$$

$$M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = M_r/3 = 98/3 = 32,7$$

*Негіздің эквиваленті салыстырмалы молекулярлық массасы қышқыл қалдығына алмаса алатын гидроксид-тобының санына бөлу арқылы анықталады.*

Мысалы:

$$M_3(\text{KOH}) = 56/1 = 56;$$

$$M_3(\text{Ca(OH)}_2) = 74/2 = 37$$

*Тұздың эквиваленті салыстырмалы молекулярлық массасы металл-катионының жалпы зарядына бөлу арқылы анықталады.*

Мысалы:

$$M_3(\text{CaSO}_4) = 160/2 = 80;$$

$$M_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/6 = 57$$

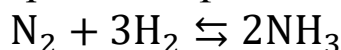
*Оксидтің эквиваленті оттектің эквиваленті мен элементтің эквивалентінің қосындысымен анықталады.*

Мысалы:

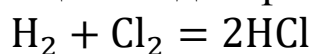
$$M_3(\text{Na}_2\text{O}) = A_3(\text{Na}) + A_3(\text{O})$$
$$M_3(\text{Na}_2\text{O}) = 46/2 + 16/2 = 31$$

### 1.3 Газдық күйдің негізгі заңдары

Газтекес зат қатысатын химиялық реакция жүру барысында жүйе көлемі өзгеруі немесе тұрақты болып қалуы мүмкін. Мысалы, аммиак алу үдерісінде жүйе көлемі өзгереді:



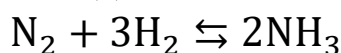
Ал хлорсутек алу реакциясында жүйе көлемі өзгермейді:



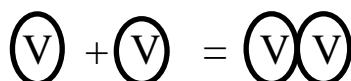
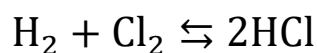
Сыртқы жағдай ( $p, T$ ) тұрақты болғанда газ көлемі оның массасына пропорционал болады. Бұл жағдай химиялық есептеулерде масса орнына көлемді қолдануға мүмкіндік береді. Химиялық реакцияларда көлемдік қатынастар *көлемдік қатынас заңымен* анықталады. Бұл заңды алғаш 1808 ж. француз ғалымы Гей-Люссак ұсынған. Бұл заң бойынша:

*бірдей жағдайда ( $T, p$ ) реакцияға түскен газдардың көлемдерінің және реакция нәтижесінде түзілген газтекес өнімдердің көлемдерінің өзара қатынастары – кішкене бүтін сандар қатынасындай болады.*

Алдындағы мысалда реакцияға 1 көлем  $\text{N}_2$  және 3 көлем  $\text{H}_2$  түседі, ал реакция нәтижесінде 2 көлем  $\text{NH}_3$  түзіледі:



ал екінші мысалда 2 көлем реагенттен 2 көлем өнім түзіледі:



Газдардың күйі қысымға тәуелді екені белгілі. Қысым беттік ауданның бір бірлігіне әсер ететін күш болып саналады, яғни:

$$\text{қысым} = \text{күш} : \text{беттік аудан}$$

$$P = F/S$$

Егер қысым паскальмен (Па) өлшенетін болса, онда:

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ н/1 м}^2$$

н – Ньютон

Стандартты атмосфералық қысымның өлшем бірлігі ретінде  $1,01325 \cdot 10^5$  Па алынған.

Сонымен қатар атмосфералық қысымды өлшеу үшін *сынап бағанасының миллиметрін* де пайдаланады, оны басқаша *торр* деп те атайды. Бұл сынап барометрін 1643 ж. ұсынған Эванджелесты Торричелли құрметіне солай аталған. Сонымен қатар қысым атмосферамен де өлшенеді.

Сонымен:

$$1 \text{ сынап б.мм} = 1 \text{ торр} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ сынап б.мм} = 101325 \text{ Па}$$

Халықаралық жүйеде қысымның өлшем бірлігі ретінде *паскаль* алынады. ИЮПАК стандартты қысым ретінде 1 *бар* ұсынады.

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

Атмосфералық қысымды өлшеу үшін *барометр* қолданылады, ал газдардың, сұйықтықтардың қысымдарын өлшеу үшін *монометр* пайдаланылады.

Тұрақты температурада газдың белгілі массасының қысымын жоғарылатса, Бойль-Мариотта заңына сәйкес оның көлемі кішірейді. Бойль-Мариотта заңы газ көлемінің ( $V$ ) қысымға ( $p$ ) тәуелділігін сипаттайды, ол мына теңдікпен сипатталады:

$$pV = \text{const} \quad (1.2)$$

(заттың массасы және температура тұрақты)

Есептеулерді орындау үшін төмендегі теңдік ыңғайлы:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1.3)$$

мұнда:

$p_1 V_1$  — бастапқы қысым мен көлем;

$p_2 V_2$  — соңғы қысым мен көлем.

Бойль-Мариотта заңын тек тұрақты температурада қолдануға болады, ал газ көлемі температура мен қысымға да тәуелді болады.

Көлемнің температураға тәуелділігі Гей-Люссак және Шарль заңымен анықталады:

*кез-келген газбен алынатын көлем температураға тура пропорционалды, яғни:*

$$V/T = const \quad (1.4)$$

Кез-келген температурада және оған сәйкес көлемдерді пайдаланып есептеулерді орындау үшін төмендегі теңдікті пайдаланған ыңғайлы:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.5)$$

Негізінде, кез-келген жүйелерде жүретін химиялық реакцияларда реалдық газдар қатысады.

*Жүйеде газдар арасында молекулааралық байланыстар байқалмайтын жүйелерді идеалды газдар жүйесі деп атайды. Идеалды газдар жүйесінің моделі теориялық мағынасы бар, себебі олар классикалық физика заңдарымен сипатталады.*

Төменгі қысым мен температурада газдар идеалды газдар заңдарына бағынады, яғни газдың бір молін төмендегі теңдік дұрыс сипаттайды:

$$\frac{pV}{T} = R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (1.6)$$

$\nu(n)$  – моль санына 1.6-теңдік былай өрнектеледі:

$$pV = \nu RT \quad (1.7)$$

Амедео Авогадро (1811 ж.) заңы газдар үшін негізгі заң болып есептеледі. Бірдей жағдайда (температура, қысым) алынған газдардың тең көлемдерінде молекулалардың саны бірдей болады. Яғни газдың алатын көлемі газдың моль санына тура пропорционал:

$$V = a\nu \quad (1.8)$$

мұнда:

$a$  – пропорционалдық коэффициенті;

$\nu$  – моль саны

1.8-теңдіктен кез-келген газдың 1 молі бірдей көлем алатындығын көруге болады.

Авогадро заңынан келесі салдар туындайды:

бірдей жағдайда (температура, қысым) кез-келген газдардың бірдей мөлшерлері бірдей көлем алады.

Яғни кез-келген газдың 1 моль тұрақты температура мен қысымда бірдей көлем алады.

Құрамында 1 моль немесе  $6,02 \cdot 10^{23}$  құрамдас бөлік бар ( $p, T = const$ ) газ көлемін молярлық көлем ( $V_m$ ) деп атайды.

Температура  $T = 273$  К және  $p = 101,325$  кПа идеалды газдың молярлық көлемі 22,4 л (22,414 л)

Белгілі жағдайда газдың көлемін біле тұрып, оның зат мөлшерін ( $\nu$ ) анықтауға немесе керісінше зат мөлшері арқылы көлемді анықтауға болады:

$$N = V/V_m; \quad V = V_m \cdot \nu \quad (1.9)$$

Кез-келген газдың бірдей көлемдерінде ( $p, T = const$ ) болған молекула сандары бірдей болатындығын ескеріп, төмендегі теңдікті жазуға болады:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(A)}{M(B)} \quad (1.10)$$

мұнда:

$m(A)$  және  $m(B)$  – екі түрлі газдың массасы;

$M(A), M(B)$  – оларға сәйкес молекулярлық массалары.

Бір газдың екінші газ бойынша салыстырмалы тығыздығын:

$$D = M(A)/M(B) \quad (1.11)$$

біле тұрып, олардың молекулярлық массаларын анықтауға болады:

$$M(A) = D \cdot M(B) \quad (1.12)$$

Авогадро заңы кез-келген газдың салыстырмалы тығыздығын ( $\rho$ ) анықтауға мүмкіндік береді.

Салыстырмалы тығыздық ( $\rho$ ) – бұл заттың массасының ( $m$ ) оның көлеміне қатынасы:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.13)$$

Молярлық массасы ( $M$ ), көлемі ( $V_m$ ) бір моль газдың тығыздығы мына теңдікпен анықталады:



$$\rho(\text{газ}) = \frac{M}{V_m} \quad (1.14)$$

*Идеалды газдың күй теңдігі* – бұл теңдік барлық газдық заңдарды (Бойль-Мариотта, Гей-Люссак-Шарль, Авогадро) біріктіріп қысым, температура, көлем арасындағы тәуелділікті байланыстырады.

Қысым, көлем, температура және зат мөлшері арасындағы тәуелділік Клапейрон-Менделеев теңдігімен анықталады:

$$pV = \nu RT \quad (1.15)$$

бұл теңдік *идеалды газдар күйінің теңдігі* деп аталады және реалдық газдардың параметрлерін есептеуге мүмкіндік береді. Клапейрон-Менделеев теңдігін пайдаланғанда температура Кельвинмен анықталатындығын ескеру қажет.

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Газ көлемін қалыпты жағдайға келтіру үшін бірлескен газдық заңды пайдалану керек:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \quad (1.16)$$

мұнда:

$p_0, V_0, T_0$  – қалыпты жағдайдағы қысым, көлем, температура;

$p_1, V_1, T_1$  – кез келген жағдайлардағы қысым, көлем, температура

Клапейрон-Менделеев теңдігін пайдаланғанда газ тұрақтысының ( $R$ ) өлшем бірлігі қысым мен көлемнің өлшем бірліктеріне тәуелді екенін ескеру қажет.

Қысым, $p$	Көлем, $V$	$R$ – саны мен өлшем бірлігі
Па	м <sup>3</sup>	8,314 Дж/моль · К
атм	л	0,082 л · атм/моль · К
сын.б.мм	л	62,4 л · сын.б.мм/моль · К
кПа	л	8,314 л · кПа/моль/л

*Дальтонның парциалдық қысымының заңы.* Жүйе түзетін газ қоспасының жалпы қысымы осы жүйе түзетін компоненттерінің парциалдық қысымдарының қосындысына тең.

$$P_{\text{ж}} = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum P_i \quad (1.17)$$

мұнда:

$P_A, P_B, P_C$  – қоспа құрамындағы әр газдың өзіне сәйкес қысымы. Әр газдың жеке қысымы *парциалдық қысым* деп аталады.

$$\begin{array}{l} A \text{ компоненттің} \\ \text{парциалдық қысымы} \end{array} = \frac{\begin{array}{l} A \text{ –ның моль саны} \\ \text{қоспадағы компоненттердің} \\ \text{моль саны} \end{array}}{\text{қоспаның}} \times \begin{array}{l} \text{жалпы} \\ \text{қысымы} \end{array}$$

немесе:

$$P_A = \frac{\nu(A)}{\nu(\text{ж})} \cdot P_{\text{ж}} \quad (1.18)$$

$\nu(A)/\nu(\text{ж})$  –  $A$  - компоненттің қоспадағы мольдік үлесі.

## 1.4 Есептер шығару мысалдары және тарсырмалар

*Заттардың салыстырмалы молекулярлық және молярлық массаларын есептеу.*

*Мысал 1.* 1 моль  $\text{PbSO}_4$  салыстырмалы молекулярлық массасын және молярлық массасын есептеңіз.

*Шешуі.* Периодтық жүйеден қосылыс құрамына кіретін элементтердің атомдық массаларын тауып, молекула құрамындағы атом санын көбейтеді:

$$\begin{aligned} A_r(\text{Pb}) &= 207,2 \\ A_r(\text{S}) &= 32,066 \\ A_r(\text{O}) &= \underline{15,999 \cdot 4 = 63,996} \\ M(\text{PbSO}_4) &= 303,262 = 303,3 \end{aligned}$$

қорғасынның атомдық массасы үтірден кейін бір санмен анықталатын болғандықтан  $\text{PbSO}_4$ -тің салыстырмалы молекулярлық массасы  $M(\text{PbSO}_4) = 303,3$  болады. Осыған сәйкес 1 моль  $\text{PbSO}_4$ -тің молярлық массасы 303,3 г/моль болады.

*Мысал 2.* 1 моль  $\text{InCl}_3$  салыстырмалы молекулярлық және молярлық массаларын есептеңіз.

*Шешуі.* Кесте бойынша молекула құрамына кіретін элементтердің салыстырмалы атомдық массаларын алып, молекула құрамындағы атом санына көбейтеді:

$$\begin{aligned}A_r(\text{In}) &= 114,82 \\A_r(\text{Cl}) &= 35,453 \cdot 3 = 106,359 \\M(\text{InCl}_3) &= 221,179 \approx 221,18\end{aligned}$$

Салыстырмалы молекулярлық масса 221,18, ал молярлық масса 221,18 г/моль тең болады. Мұнда үтірден кейін екі сан болады, себебі бастапқы сандардың дәлдігі үтірден кейін екі санмен анықталады.

### *Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар*

1. Төмендегі қосылыстардың кәдімгі жағдайда агрегаттық күйін анықтаңыз:

- 1)  $\text{N}_2$ ;
- 2)  $\text{K}$ ;
- 3)  $\text{SO}_2$ ;
- 4)  $\text{I}_2$ ;
- 5)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;
- 6)  $\text{CuO}$ ;
- 7)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ .

2. Берілген үдерістерді физикалық және химиялық құбылыстарға ажыратыңыз:

- 1) суды дистилдеу;
- 2) иодтың сублимациясы;
- 3) дем алуда көмірқышқыл газының бөлінуі;
- 4) газдалған бөтелкені ашқанда көмірқышқыл газының бөлінуі;
- 5) крахмалдан спирттің түзілуі;
- 6) спиртті айдау;
- 7) аккумуляторды зарядтау және разрядтау;
- 8) металдардың коррозиясы (жемірілуі).

3. Төменде берілген қоспаларды бөлудің физикалық және химиялық әдістерін ұсыныңыз:

- 1)  $\text{Fe}$  және  $\text{Al}$ ;
- 2) су және май;

- 3) барий сульфаты және мыс (II) сульфаты;  
 4) барий хлориді және натрий сульфаты.
4. Төменде көрсетілген қосылыстардың салыстырмалы молекулярлық және молярлық массаларын анықтаңыз:  
 1)  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ;  
 2)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

*Авогадро санын есептеу.*

*Мысал 1.* 0,5 моль зат құрамында қанша құрылымдық бөлшек бар?

*Шешуі.* Кез келген заттың 1 моль құрамында  $6,02 \cdot 10^{23}$  қ.б. болады, сондықтан:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль} \text{ ----- } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ қ.б.} \\ 0,5 \text{ моль} \text{ ----- } x \\ x = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ қ.б.} \end{array}$$

*Мысал 2.* NaOH-тың 1,5 молекуласының массасын анықтаңыз.

*Шешуі.* Молекуланың массасын екі жолмен анықтауға болады:

1) Авогадро санын пайдаланып:

NaOH-тың салыстырмалы молекулярлық массасы 40, сондықтан 1,5 мольдың массасы:

$$M(\text{NaOH}) = 1,5 \cdot 40 = 60$$

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})/N_A = 60/6,02 \cdot 10^{23} = 9,97 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

2) абсолюттық атомдық масса (а.а.м.) ұғымын пайдаланып есептеуге болады, абсолюттық атомдық масса  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г тең, сонда NaOH-тың массасы:

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 60 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 99,6 \cdot 10^{-24} = 9,96 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Көрсетілген қосылыстарда қанша молекула (құрылымдық бөлшек) болатындығын анықтаңыз:

- 1) 0,25 моль  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- 2) 0,01 моль  $\text{KCl}$ ;
- 3) 6,4 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- 4) 14 г  $\text{KOH}$ .

2. Көрсетілген қосылыстарда қанша молекула (құрылымдық бөлшек) болатындығын анықтаңыз:

- 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -тің 0,5 молекуласының;
- 2)  $\text{KOH}$ -тың 2,0 молекуласының;
- 3)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -тің 0,02 молекуласының массасын есептеңіз.

3. Көрсетілген қосылыстарда қанша молекула (құрылымдық бөлшек) болатындығын анықтаңыз:

- 1) 2,0 моль зат мөлшерінде;
- 2) 0,2 моль зат мөлшерінде;
- 3) 0,02 моль зат мөлшерінде қанша құрылымдық бөлшек бар?

4. Массасы 2,4 г оттек берілген:

- 1) бұл неше моль құрайды;
- 2) құрамында қанша құрылымдық бөлшек бар;
- 3) бір молекуласының массасы нешеге тең;
- 4) газ қандай көлем (қ.ж.) алады.

5. 0,25 моль азот (II) оксиді берілген:

- 1) оксидтің массасын анықтаңыз;
- 2) құрамында қанша құрылымдық бөлшек бар;
- 3) бір молекуласының массасы нешеге тең;
- 4) газ қандай көлем (қ.ж.) алады.

6. 10 г  $\text{SO}_2$  және 10 г  $\text{CO}_2$  берілген. Осы қосылыстарда:

- 1) зат мөлшерін;
- 2) құрылымдық бөлшектер санын;
- 3) бір молекуласының массасын;
- 4) қ.ж. көлемін анықтаңыз. Неліктен алынған шамаларда айырмашылық болады?

7. Зат құрамындағы элементтердің массалары:  $m(\text{K})=6,5 \cdot 10^{-23}$  г;  $m(\text{S})=5,32 \cdot 10^{-23}$  г;  $m(\text{O}) = 2,66 \cdot 10^{-23}$  г. Калий сульфатының салыстырмалы массасын анықтаңыз.

*Формулаларды анықтауға есептер шығару мысалдары.*

*Мысал 1.* Массасы 2,08 г темір сульфиді құрамында 0,96 г күкірт бар. Темір сульфидінің формуласын анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) алдымен темір сульфидінің құрамындағы темірдің массасын анықтап алу қажет:

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_x\text{S}_y) - m(\text{S})$$
$$m(\text{Fe}) = 2,08 - 0,96 = 1,12 \text{ г}$$

2) индекстердің қатынасы:

$$x : y = \frac{m(\text{Fe})}{A_r(\text{Fe})} : \frac{m(\text{S})}{A_r(\text{S})}$$
$$x : y = \frac{1,12}{56} : \frac{0,96}{32} = 0,02 : 0,03 = 2 : 3$$

тең болады, яғни сульфидтің формуласы  $\text{Fe}_2\text{S}_3$

*Мысал 2.* Қосылыс құрамында элементтердің массалық қатынасы:

$$m(\text{Mn}) : m(\text{O}) = 5,5 : 5,6 \text{ тең.}$$

Қосылыстың формуласын анықтаңыз.

*Шешуі.* Химиялық қосылыстың жалпы формуласы  $A_xB_y$  деп белгіленсе, онда олардың атомдық массаларының қатынасы индекстеріне сәйкес болады.

$$\frac{m(\text{Mn})}{m(\text{O})} = \frac{x A_r(\text{Mn})}{y A_r(\text{O})}$$

осыдан:

$$\frac{x}{y} = \frac{m(\text{Mn})}{m(\text{O})} \cdot \frac{A_r(\text{O})}{A_r(\text{Mn})}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{5,5 \cdot 16}{5,6 \cdot 55} = \frac{88}{308} = \frac{1}{3,5}$$

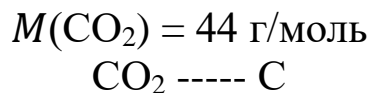
Жауабы:  $\text{MnO}_{3,5}$  немесе  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

*Мысал 3.* Массасы 1,8 г белгісіз затты оттектің артық мөлшерінде жандырған. Реакция нәтижесінде массасы 3,96 г  $\text{CO}_2$

және 21,6 г су түзілген. Қосылыстың молекулярлық формуласын анықтаңыз. Ауа бойынша тығыздығы 2,07 тең.

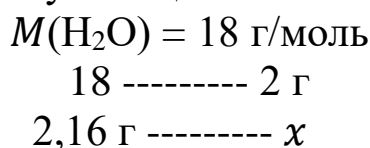
*Шешуі.* Есепті шешу үшін:

1) көміртектің массасын анықтау қажет:



$$\begin{array}{l} 44 \text{ г -----} 12 \\ 3,96 \text{ г -----} x \\ x = 12 \cdot 3,96 / 44 = 1,08 \text{ г} \end{array}$$

2) су құрамындағы сутектің массасын:



$$x = \frac{2,16 \cdot 2}{18} = 0,24 \text{ г}$$

3) көміртек пен сутектің қосынды массасын:

$$1,08 + 0,24 = 1,32 \text{ г}$$

4) алынған сан қосылыстың құрамында оттектен те барын көрсетеді, сонда:

$$1,8 - 1,32 = 0,48 \text{ г оттектің массасы}$$

5) бастапқы заттың формуласы:

$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = x:y:z = \frac{1,08}{12} : \frac{0,24}{1} : \frac{0,48}{16}$$

$$0,09:0,24:0,03=3:8:1$$

Сонымен молекула құрамында С – 3; Н – 8 және О – 1.



$$M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = 60 \text{ г/моль}$$

$$M = D_B \cdot 29 = 2,07 \cdot 29 = 60,0 \text{ г/моль}$$

Есеп дұрыс шешілген.

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Үш бром фториді құрамында 19,19; 41,61 және 54,29% фтор бар. Осы қосылыстардың формуласын анықтаңыз.

2. Үш марганец оксидінің құрамында 22,54%, 30,38% және 50,45% оттегі бар. Осы оксидтердің формуласын анықтаңыз.

3. Қосылыс құрамына элементтер мына массалық қатынаста кіреді. Қосылыстың формуласын анықтаңыз:

1)  $m(\text{Fe}) : m(\text{O}) = 3,5 : 1$

2)  $m(\text{Fe}) : m(\text{S}) = 7 : 8$

3)  $m(\text{Al}) : m(\text{O}) = 4,5 : 4$

4. Минералдар құрамында элементтердің массалық үлестері:

1) Cr – 46,4 %; Fe – 25,0%; O – 28,6%

2) Ti – 24,0%; Ca – 20%; Si – 16%; O – 40%

3) Ca – 39,84%; P – 18,53%; O – 41,43%; H – 0,2%

Минералдың жалпы формуласын анықтаңыз.

5. Кристаллогидраттардың құрамындағы элементтердің және судың массалық үлестері тең:

1) Fe – 20,14%; S – 11,51%; O – 23,02%; H<sub>2</sub>O – 45,32%

2) Na – 16,08%; C – 4,20%; O – 16,78%; H<sub>2</sub>O – 62,94%

3) Mg – 11,82%; Cl – 34,98%; H<sub>2</sub>O – 53,20%

Осы кристаллогидраттардың формуласын анықтаңыз.

6. Органикалық қосылыстың құрамы 82,76% C және 17,24% H тұрады, ауа бойынша тығыздығы 2 тең. Қосылыстың формуласын анықтаңыз.

7. Аминоқышқылдың құрамында 34,29% - C; 45,71% - O; 6,67% - H; 13,33% - N бар. Осы қышқылдың формуласын анықтаңыз.

8. Белгісіз 5,0 л алканды жағуға 25,0 л оттегі жұмсалады. Алканның формуласын және бөлінген көмірқышқыл газының көлемін анықтаңыз.

9. Массасы 3,04 г хром оксидінде 2,08 г хром бар. Хром оксидінің формуласын анықтаңыз.

10. Массасы 4,80 г бром оксидінде 1,60 г оттегі бар. Бром оксидінің формуласын анықтаңыз.

11. Массасы 2,0 г магний силикатының құрамында 1,2 г кремний оксиді бар. Силикаттың формуласын анықтаңыз.

12. Массасы 1,4 г белгісіз органикалық зат жанғанда 4,4 г көміртек (IV) оксиді және 1,8 мл су түзілген. Заттың буының тығыздығы 2,42 тең. Заттың формуласын анықтаңыз.

13. Массасы 1,48 г белгісіз затты оттектің артық мөлшерінде жандырғанда 2,64 г көміртек (IV) оксиді және 1,08 г су түзілген. Заттың аммиак бойынша салыстырмалы тығыздығы 4,35 тең. Заттың формуласын анықтаңыз.



14. Қанықпаған көмірсутекке бромның артық мөлшерімен әсер еткенде 10,1 г дибромид түзілген. Дәл осындай үлгіге перманганат ерітіндісімен әсер еткенде 3,8 г екі атомды спирт түзілген. Көмірсутектің формуласын анықтаңыз.

*Газ заңдарына есептер шығару мысалдары.*

*Газдың молярлық көлемін есептеу.*

*Мысал 1.* Көлемі 520 л (қ.ж.) әлдебір газдың зат мөлшерін анықтаңыз.

*Шешуі.*

1)зат мөлшері төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\nu = V/V_M$$

Сондықтан:

$$\nu = 520/22,4 = 23,2 \text{ моль}$$

*Мысал 2.* Мөлшері 6,5 моль газ (қ.ж.) қандай көлем алады?

*Шешуі.*

$$V = V_M \cdot \nu = 22,4 \cdot 6,5 = 145,6 \text{ л}$$

*Мысал 3.* 1,2 моль азот температура 27°C және қысым:

1)151987,5 Па;

2)1,5 атм;

3)1140 сын.б.мм;

4)151,987 кПа;

5)1,5 бар тең болғанда қандай көлем алады?

*Шешуі.* Есепті шешу үшін Клапейрон – Менделеев теңдігі қолданылады:

$$pV = nRT$$

$$V = nRT/p$$

1)  $p$  паскальмен берілген сондықтан:

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$T = 273 + 27 = 300 \text{ К}$$

онда:

$$V = 1,2 \cdot 8,314 \cdot 300 / 151987,5 = 0,01969 \text{ м}^3 = 19,69 \text{ л}$$

2) $p$  – в атмосферамен берілгенде,  $R=0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}$

$$V = 1,2 \cdot 0,082 \cdot 300 / 1,5 = 19,68 \text{ л}$$

3)  $p$  – в мм. сын.бағ берілгенде:

$$V = 1,2 \cdot 62,4 \cdot 300/1140 = 19,70 \text{ л}$$

4)  $p$  – кПа берілгенде:

$$V = 1,2 \cdot 8,314 \cdot 300/151,987 = 19,69 \text{ л}$$

5) бармен берілгенде:

$$1 \text{ бар} = 101325 \text{ Па}$$

$$1,5 \text{ бар} = 151987,5 \text{ Па}$$

$$V = 1,2 \cdot 8,314 \cdot 300/151987,5 = 0,01969 \text{ м}^3 = 19,69 \text{ л}$$

*Мысал 4.* Газ үлгісі температура  $27^\circ\text{C}$  және қысым  $90650 \text{ Па}$  болған кезде  $35 \text{ л}$  көлем алады. Осы газ қалыпты жағдайда қандай көлем алады?

*Шешуі.*

1) есепті шешу үшін төмендегі теңдік пайдаланылады:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

$p_0, V_0, T_0$  – физикалық параметрлер, қалыпты жағдайда:

$$p_0 = 101325 \text{ Па}; T_0 = 273 \text{ К}$$

2) есеп мазмұны бойынша:  $T = 273 + 27 = 300 \text{ К}$ ,  $p = 90650 \text{ Па}$ ,  $V = 35 \text{ л}$ , онда:

$$\frac{90650 \cdot 35}{300} = \frac{101325 \cdot V_0}{273}$$

$$V_0 = 90650 \cdot 35 \cdot 273 / 101325 \cdot 300 = 28,5 \text{ л}$$

*Мысал 5.* Температура  $298 \text{ К}$  және қысым  $101325 \text{ Па}$  көлемі  $30,0 \text{ л}$  құрамында  $0,30 \text{ моль } \text{O}_2$  және  $0,62 \text{ моль } \text{Cl}_2$  бар. Осы қоспада газдардың парциалдық қысымдарын есептеңіз.

*Шешуі.*

1) есепті шешу үшін барлық өлшем бірліктерді бір жүйеге келтіру қажет:

$$p = 101325 \text{ Па}$$

$$V = 30 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

2) Клапейрона-Менделеев теңдігі бойынша жүйеде моль саны:

$$pV = nRT$$

$$n = pV/RT$$

$$n = 101325 \cdot 30 \cdot 10^{-3} / 8,314 \cdot 298 = 1,23 \text{ моль}$$

3) жүйедегі жалпы моль санын біле тұрып, әр газдың парциалдық қысымын анықтауға болады:

$$p(\text{O}_2) = \frac{0,30}{1,23} \cdot 101325 = 24713,4 \text{ Па}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{0,62}{1,23} \cdot 101325 = 51074,4 \text{ Па}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Зат мөлшерін қ.ж. анықтаңыз:

- 1) 460 л хлордың;
- 2) көлемі 2,0 м<sup>3</sup> көмірқышқыл газдың;
- 3) көлемі 360 мл көміртек (II) оксидінің.

2. Төменде берілген газдар қандай көлем (қ.ж.) алады:

- 1) 2,5 моль азот;
- 2) 4,0 моль азот (II) оксиді;
- 3) 0,45 моль азот (IV) оксиді.

3. Төменде берілген газдар қандай көлем (қ.ж.) алады:

- 1) 5,6 г азот;
- 2) 66,0 г азот (II) оксиді;
- 3) 3,68 г азот (IV) оксиді.

4. Газ үлгісі температура 50°C және қысым 100 кПа болғанда 40 л көлем алған. Осы газ қалыпты жағдайда қандай көлем алады?

5. Газ үлгісі температура 300К және қысым 80450 Па болғанда 30,0 л көлем алады. Температура T=293К және қысым 100 кПа болғанда қандай көлем алады?

6. 2,0 моль CO<sub>2</sub> температура 37°C және қысым:

- 1) 50662,5 Па;
- 2) 0,5 атм;
- 3) 380 сын.б.мм;
- 4) 50,662 кПа;
- 5) 0,5 бар болғанда қандай көлем алады?

7. 32 г CH<sub>4</sub> температура 25°C және қысым:

- 1) 121590 Па;
- 2) 1,2 атм;

3) 912 см.б.мм;

4) 121,590 кПа;

5) 1,2 бар тең болғанда қандай көлем алады?

8. Массасы 60 г  $C_2H_6$  100 л көлемде температура 300К болғанда қандай қысым туғызады?

9. 50 л көлемде температура 27°C және қысым 90000 Па 21,8 л  $H_2$  және 28,2 л аргон бар. Газдардың осы көлемде парциалдық қысымдарын анықтаңыз.

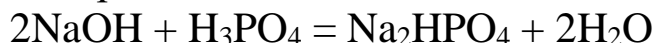
10. Температура 298 К және қысым 1,5 атм болғанда 100 л көлемде 25,5 л  $O_2$  және 67,5 л  $CO_2$  бар. Газдардың парциалдық қысымдарын анықтаңыз. Жүйеде басқа газдар бар ма?

11. Температура 20°C және қысым 800 мм сын.б. болғанда 25,0 л көлемде 0,27 моль азот және 0,55 моль хлор бар. Газдардың осы көлемде парциалдық қысымдарын анықтаңыз. Жүйеде басқа газдар бар ма?

12. Температура 300 К және қысым 110 кПа болған 60 л көлемде 1,02 моль  $CO$ , 1,1 моль  $CO_2$  бар және қалғаны азот. Осы көлемде барлық газдардың парциалдық қысымдарын анықтаңыз.

*Эквивалент заңына есептер шығару мысалдары.*

*Мысал 1.* Мына реакцияда:



фосфор қышқылының эквиваленттік санын, эквиваленттік факторын және эквивалентінің молярлық массасын есептеңіз.

*Шешуі.*

1) бұл бейтараптану реакциясында екі сутек ионы қатысады, сондықтан эквиваленттік саны 2 тең болады;

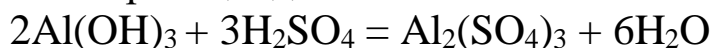
2) эквиваленттік факторы 1/2, яғни:

$$f_{\text{ЭКВ}}(H_3PO_4) = 1/n = 1/2$$

3) эквиваленттің молярлық массасы:

$$M_3(H_3PO_4) = M(H_3PO_4) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(H_3PO_4) = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль}$$

*Мысал 2.* Мына реакцияда:



Алюминий гидроксидінің эквиваленттік факторы және эквиваленттің молярлық массасын есептеңіз.

*Шешуі.*

1)  $Al(OH)_3$  эквивалент саны:

Al(OH)<sub>3</sub> 2 молекуласына ----- 6H<sup>+</sup> сәйкес  
 молекуласы Al(OH)<sub>3</sub> ----- 1H<sup>+</sup> сәйкес келеді

$$x = 2/6 = 1/3$$

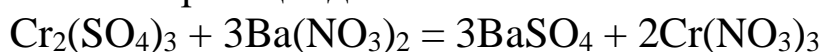
2) эквиваленттік факторы:

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al(OH)}_3) = 1/3$$

3) эквиваленттің молярлық массасы:

$$M_3 \text{Al(OH)}_3 = M(\text{Al(OH)}_3) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al(OH)}_3) = 78 \cdot 1/3 = 26 \text{ г/моль}$$

*Мысал 3.* Мына реакцияда:



хрома (III) сульфатының эквивалентін және эквиваленттің молярлық массасын есептеңіз:

*Шешуі.*

1) бұл алмасу реакция, алмасу реакциясына NO<sub>3</sub><sup>-</sup> иондары қатысады, сондықтан:

6NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ионына ----- 1 молекула Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
 сәйкес келеді

1NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - ионына ----- x молекула  
 сәйкес келеді

сәйкесінше:

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$$

2) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> эквивалентінің молярлық массасы:

$$M_3(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 392 \cdot 1/6 = 65,3 \text{ г/моль}$$

*Мысал 4.* Мына реакцияда:



калий перманганатының эквивалентін және эквивалентінің молярлық массасын есептеңіз.

*Шешуі.*

1) калий перманганатының эквивалентін анықтау үшін тотығу-тотықсыздану реакция нәтижесінде марганецтің тотығу дәрежесінің өзгеруін анықтау қажет:



тотықсыздану реакцияға 5 электрон қатысады, сондықтан эквивалент саны 5 тең болады:

2) осыған сәйкес эквиваленттік фактор:

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$$

яғни реакцияға  $\text{KMnO}_4$ -тің  $1/5$  бөлігі қатысады;

3) эквиваленттің молярлық массасы:

$$M_3(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)$$
$$M_3(\text{KMnO}_4) = 158 \cdot 1/5 = 31,6 \text{ г/моль тең болады.}$$

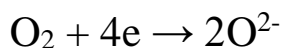
*Мысал 5.* Массасы 6,5 г мырыш оттегімен әрекеттескенде 8,1 г мырыш оксиді түзілген. Мырыштың эквивалентін және эквиваленттің молярлық массасын анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) реакция теңдеуін жазу қажет:



2) оттегі бұл реакцияда:



4 электрон қосып алады, сондықтан оның эквивалентінің молярлық массасы:

$$M_3(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = 32 \cdot 1/4 = 8 \text{ г/моль}$$

3) реакцияға түскен оттегінің массасын анықтау қажет:

$$m(\text{O}_2) = m(\text{ZnO}) - m(\text{Zn}) = 8,1 - 6,5 = 1,6 \text{ г}$$

4) төмендегі қатынастан:

$$\begin{array}{r} \text{Zn} \text{ ----- } \text{O}_2 \\ 6,5 \text{ г} \text{ ----- } 1,6 \text{ г} \\ x \text{ ----- } 8 \text{ г/моль} \\ x = 6,5 \cdot 8 / 1,6 = 32,5 \text{ г/моль} \end{array}$$

Мырыштың эквивалентінің молярлық массасы:

$$M_3(\text{Zn}) = 32,5 \text{ г/моль}$$

*Мысал 6.* Масса 11,2 г үшвалентті металл күкіртпен әрекеттескенде 20,8 г металл сульфиді түзілген. Металды анықтаңыз.

*Шешуі.*

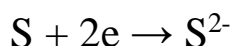
1) реакция теңдеуін жазу қажет:



2) реакцияға түскен күкірттің массасын анықтау керек:

$$m(\text{S}) = m(\text{MeS}) - m(\text{Me})$$
$$m(\text{S}) = 20,8 - 11,2 = 9,6 \text{ г}$$

3) металмен әрекеттескенде сульфид түзіледі, күкірт тотықсызданады:



яғни 2 электрон қосып алады,  $n = 2$ , эквиваленттік факторы  $1/2$ . Сондықтан эквиваленттің молярлық массасы:

$$M_{\text{э}}(S) = M(S) \cdot f_{\text{экв}}(S) = 32 \cdot 1/2 = 16 \text{ г/моль}$$

4) осыған сәйкес:

$$\begin{array}{r} \text{Me} \text{ ----- } S \\ 11,2 \text{ ----- } 9,6 \\ x \text{ ----- } 16 \\ x = 18,67 \text{ г/моль} \end{array}$$

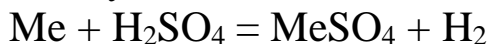
$$M(\text{Me}) = 3 \cdot 18,67 = 56,0 \text{ г/моль}$$

(Бұл темір).

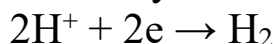
*Мысал 7.* Массасы 4,8 г белгісіз эквивалентті металл сұйытылған күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттескенде 4,48 л (қ.ж.) сутек бөлінген. Металды анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) реакция теңдеуін жазу қажет:



2) сутектің эквивалентін анықтау:



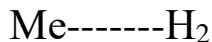
$$n = 2;$$

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 1/2$$

және сутектің эквивалентінің молярлық көлемін:

$$V_{\text{э}} = 22,4 \cdot 1/2 = 11,2 \text{ л/моль}$$

3) реакция теңдеуі бойынша:



$$M_{\text{э}}(\text{Me}) \text{ ----- } 11,2 \text{ л}$$

$$4,8 \text{ г} \text{ ----- } 4,48 \text{ л}$$

$$M_{\text{э}}(\text{Me}) = 11,2 \cdot 4,8 / 4,48 = 12 \text{ г/моль}$$

4) металл эквивалентті, сондықтан:

$$M(\text{Me}) = 12 \cdot 2 = 24 \text{ г/моль}$$

Бұл магний.

*Мысал 8.* Күкірт құрамында 50% және 60% оттек бар екі оксид түзеді. Күкірттің екі оксидте де эквивалентінің молярлық массасын есептеңіз.

*Шешуі.*

1) оксид құрамындағы оттектің массалық үлестері бойынша оксидтердің формулаларын анықтап алуға болады:

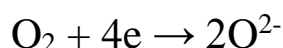
$$S_xO_y = x:y = \frac{50}{32} : \frac{50}{16} = 1,563 : 3,125 = 1:2$$

формула  $SO_2$

$$S_xO_y = x:y = \frac{40}{32} : \frac{60}{16} = 1,25 : 3,75 = 1:3$$

формула  $SO_3$

2) күкірт тотыққанда оттектің төмендегі реакция бойынша тотықсызданады:



эквивалент саны  $n = 4$ , эквиваленттік факторы  $1/4$ , эквиваленттің молярлық массасы:

$$M_3(O_2) = M(O_2) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(O_2) = 32 \cdot 1/4 = 8 \text{ г/моль}$$

3)  $SO_2$  – үшін:

$$\begin{array}{r} S \text{ -----} 2O \\ 32 \text{ -----} 32 \\ x \text{ -----} 8 \end{array}$$

$$x = 8 \text{ г/моль}$$

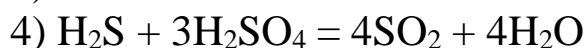
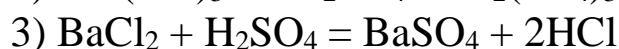
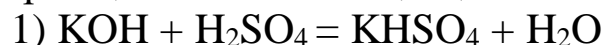
4)  $SO_3$  – үшін:

$$\begin{array}{r} S \text{ -----} 3O \\ 32 \text{ -----} 48 \\ x \text{ -----} 8 \end{array}$$

$$x = 5,33 \text{ г/моль}$$

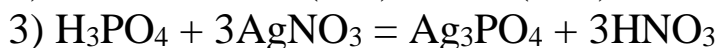
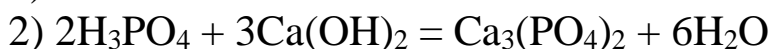
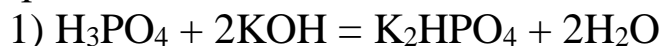
*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Күкірт қышқылының төмендегі реакцияларына сәйкес эквивалент санын, эквиваленттік факторын және эквиваленттің молярлық массасын анықтаңыз:

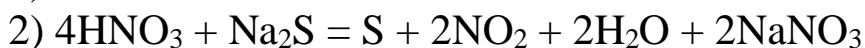
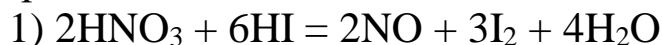




2. Фосфор қышқылының төмендегі реакцияларына сәйкес эквивалент санын, эквиваленттік факторын және эквиваленттің молярлық массасын анықтаңыз:



3. Азот қышқылының төмендегі реакцияларына сәйкес эквивалент санын, эквиваленттік факторын және эквиваленттің молярлық массасын анықтаңыз::



4. Массасы 12,8 г мыс оттеkte тотыққанда 14,4 г мыс оксиді түзілген. Мыстың эквивалентін, эквивалентінің молярлық массасын анықтаңыз.

5. Алюминий оксиді Al – 52,94% және O – 47,06% тұрады. Оттектің эквивалентінің молярлық массасы 8 тең екенін ескеріп, алюминийдің эквивалентінің молярлық массасын есептеңіз.

6. Массасы 20,7 г төртвалентті металл әрекеттескенде 27,1 г сульфид түзілген. Металды анықтаңыз.

7. 25,6 г металл 28,8 г оксид және 32,0 г сульфид түзеді. Металл мен күкірттің молярлық массасын анықтаңыз.

8. Массасы 16,0 г белгісіз металдың 4,48 л (қ.ж.) оттеппен әрекеттеседі. Металдың эквивалентінің молярлық массасын анықтаңыз және металды атаңыз.

9. Темір құрамында 36,36% және 46,15% күкірт бар екі түрлі сульфид түзеді. Екі сульфидте де темірдің эквивалентінің молярлық массасын анықтаңыз.

10. Массасы 14,4 г металл оксидін тотықсыздандыру үшін 67,2 л (қ.ж.) сутек жұмсалған. Металдың эквивалентінің молярлық массасын есептеп, металды анықтаңыз.

11. Массасы 5,4 г үшвалентті металл тұз қышқылы ерітіндісімен әрекеттескенде 6,72 л (қ.ж.) сутек бөлінген. Металды анықтаңыз.

12. Эквивалентінің молярлық массасы 32,5 г/моль металл тұз қышқылы ерітіндісімен әрекеттескенде 3,36 л (қ.ж.) сутек бөлінген. Металдың массасын анықтаңыз.

13. Массасы 27,26 г металл қышқылмен әрекеттескенде температура 18°C және 1 атм 10,0 л сутек бөліп шығарған.

Металдың эквивалентінің молярлық массасын есептеп, металды анықтаңыз.

14. Төмендегі оксидтер эквиваленттерінің молярлық массасын есептеңіз:

- 1)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- 3)  $\text{WO}_3$ ;
- 4)  $\text{TiO}_2$ ;
- 5)  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;
- 6)  $\text{CuO}$ .

15. Төмендегі қышқылдардың реакцияға барлық сутек-ионы қатысады деп есептеп, эквивалентінің молярлық массасын анықтаңыз:

- 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- 2)  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- 3)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;
- 4)  $\text{HClO}_4$ .

16. Төмендегі тұздар эквиваленттерінің молярлық массасын есептеңіз:

- 1)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- 2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- 3)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;
- 4)  $\text{AlCl}_3$ ;
- 5)  $\text{TiCl}_4$ ;
- 6)  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

## 2 АТОМ ҚҰРЫЛЫСЫ

### 2.1 Атом құрылысының даму тарихы

Ғылымға атом деген ұғымды алғаш Джон Дальтон енгізген. Ол кезде белгілі мәліметтерге сүйеніп өзінің «Новая система философии химии» (1808) деген еңбегінде еселі қатынас заңдылығын әрекеттесуші заттардың құрамы атомдардан тұратындығына негізделіп, тұжырымдаған.

*Атомдар – бұл химиялық бөлінбейтін заттың ең кіші бөлігі.* Химиялық қасиеттер негізінде сыртқы қабатар электрондардың өзгерісімен анықталады. Ядро қасиеттері ядролық реакцияларда маңызды зор.

*Атом құрылысының даму тарихы.* Атом ең кіші бөлік болуына қарамастан, ол құрамына сәйкес күрделі бөлшектерге жатады. Радиоактивтік құбылысы ашылмастан бұрын металды қыздырғанда, ультракүлгін сәулелермен жарықтандарғанда оның беттік ауданынан теріс электр бөлінетіндігі белгілі болған.

1891 жылы ирландия физигі Джорж Джонсон Стоуни (1826-1911) электрлік ұсақ бөлшектерден тұрады деп тұжырымдаған. Бұл бөлшектерді ол *электрондар* деп атаған. Электрондардың табиғатын дәлелдеу үшін катодты сәулелермен тәжірибе жасаған.

1895 жылы Жан Батист Гиррен (1870-1942) катодты сәулелерді зерттеу нәтижесінде, олар массасы өте төмен теріс зарядталған бөлшектер екенін анықтаған.

1897 жылы Джозеф Джон Томсон (1856-1940) әртүрлі катодтарда катодты сәулеленуді электрлік және магниттік өрісте сәулеленудің табиғаты катодтың табиғатына тәуелсіз бірдей болатындығын анықтап, бұл *электрон агыны* деп көрсеткен. Кейін 1911 жылы Роберт Эндрюс Милликен (1868-1953) оның заряды  $1,6 \times 10^{-19}$  кулонға тең деп анықтаған. Қазір электрон заряды  $1,60218 \times 10^{-19}$  Кл деп дәл есептелген. Кейіннен оның массасы  $9,1094 \times 10^{-31}$  кг және сутек атомының массасының  $1/1837$  бөлігіне тең екені белгілі болған. Атом құрылысын түсінуде протон мен нейтронның ашылуы маңызды орын алады.

Протонды ең алғаш байқаған Е.Голдштейн (1886 ж.). Зерттеу үшін катодты сәулелердің катодтан анодқа қарай тасымалдануға мүмкіндік беретін түтікше пайдаланған. Зерттеу барысында анодтан катодқа қарай оң зарядталған бөлшектер

ағынын байқаған. Олардың зарядтарының абсолюттық шамалары электронның абсолюттық шамасына тең болған.

1921 жылы америкалық химик Уильям Дренер Харкинс атом ядросы протон мен нейтроннан тұрады деп болжам жасаған. Сол кезде белгісіз бөлшекті ол *нейтрон* деп атаған.

Нейтронды 1932 жылы ағылшын физигі Джеймс Чедвиг ядролық реакцияларды зерттеу нәтижесінде ашқан.

Осыдан кейін атом ядросының негізін құрайтын бөлшектер бұл протон мен *нейтрон* (нуклидтер) есептелген.

1932 жылы Карл Андерсон электроннан тек таңбасымен ерекшелінетін бөлшекті анықтаған, оны *позитрон* деп атап,  $e^+$  деп белгілеген.

## 2.2 Атомның сандық сипаттамалары

Атом үш негізгі бөлшектен тұрады: протондардан (p), электрондардан ( $\bar{e}$ ) және нейтрондардан (n). Бұл бөлшектердің кейбір сипаттамалары төмендегі кестеде көрсетілген:

Кесте 2.1 - Протон, электрон, нейтронның сипаттамалары

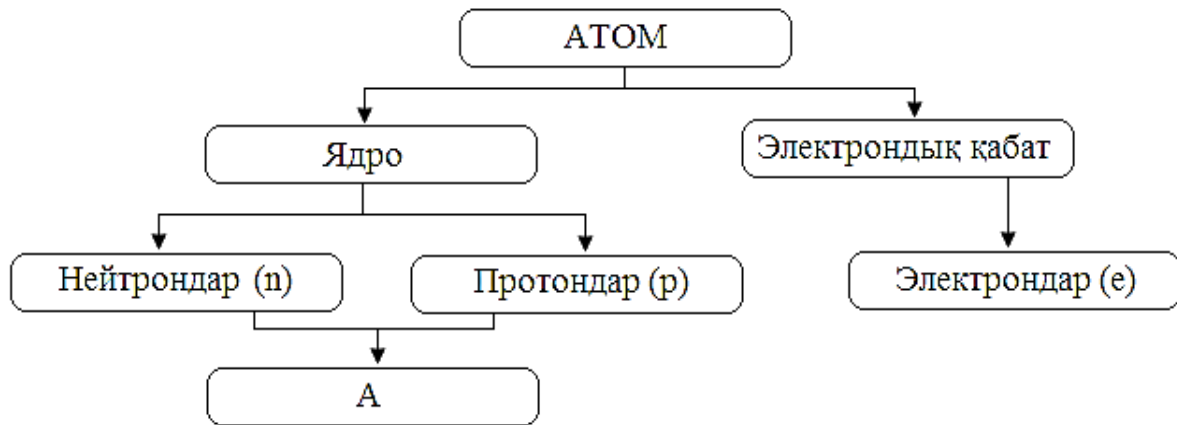
	Протон (p)	Электрон ( $\bar{e}$ )	Нейтрон (n)
Заряд, Кл	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	0
Салыстырмалы заряд	+1	-1	0
Тыныштықтағы масса, кг	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$
Салыстырмалы масса	1837	1	1839

Кестеден протон мен нейтронның тыныштықтағы массасы бірдей екенін көруге болады, ал электронның массасы әлдеқайда төмен. Протон мен электронның зарядтары бірдей, бірақ қарама-қарсы таңбалы, нейтрон электрлік бейтарап. Осыған байланысты атом электрлік бейтарап. Сонымен оң зарядталған атом ядросы протон мен нейтроннан тұрады.

Протондар мен нейтрондар бірге *нуклондар* деп аталады және ядроның массалық санын (A) құрайды:

$$A = p + n$$

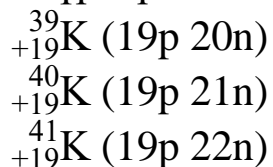
мұндағы  $A$  - массалық саны;  
 $p$  - протон саны;  
 $n$  - нейтрон саны.



Атом өлшемі  $10^{-8}$  см  
 Ядро өлшемі  $10^{-13}$  см

Ядрода протондар мен нейтрондарды ұстап тұратын күштер *ядролық күштер* деп аталады. Атомның барлық массасы ядрода жинақталған.

Бір элементтің ядро зарядтары бірдей, массасы әр түрлі (нейтрон саны әр түрлі) атом түрлері *изотоптар* деп аталады:



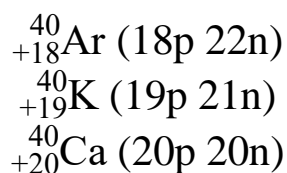
Элементтің атомдық массасы изотоптарының массаларымен олардың табиғатта таралу үлесінің ортақ мәніне тең.

Мысалы, бордың табиғатта екі изотопы бар:  ${}^{10}\text{B}$ - 19,6%;  ${}^{11}\text{B}$ - 80,4%. Бордың салыстырмалы атомдық массасы мына қатынас бойынша анықталады:

$$\frac{(19,6 \cdot 10) + (80,4 \cdot 11)}{100} = 10,8$$

Тек протий атомында ( ${}_1\text{H}$ ) нейтрон болмайды.  
 Сонымен қатар атомдардың басқа да түрі кездеседі.

Массалық саны бірдей, ядро заряды әр түрлі атомдар түрі *изобаралар* деп аталады:



Әр түрлі элементтердің ядро құрамы әр түрлі, сондықтан атомның басты сипаттамасы оның массасы емес, оның ядросының оң заряды болып табылады.

Сонымен қатар изоэлектронды бөлшектер де болады.

*Жалпы бірдей электрон саны бар (валентті + ішкі орбитальдардағы электрон санының қосындысы) бөлшектерді изоэлектронды деп атайды.*

Мысалы, фтор атомы мен  $\text{O}^-$ -ионы изоэлектронды болады, себебі фтор атомының электрондық конфигурациясы:  $1s^2 2s^2 2p^5$  барлығы 9 электрон. Оттек ионының конфигурациясы:  $1s^2 2s^2 2p^5$ , сондықтан тағы 9 электрон, яғни фтор мен  $\text{O}^-$ -ионы изоэлектронды бөлшектер болады.

Күрделі және жай бөлшектер де өзара изоэлектронды болуы мүмкін. Мысалы,  $\text{N}_2$  және  $\text{CO}$ . Азоттың электрондық конфигурациясы:  $1s^2 2s^2 2p^5$ , екі атомда 14 электрон бар.  $\text{CO}$  молекуласында:  $\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$ ;  $\text{O} - 1s^2 2s^2 2p^4$ ; қосындысы 14, сондықтан  $\text{N}_2$  мен  $\text{CO}$  изоэлектронды.

## 2.3 Радиоактивтік құбылысы

### 2.3.1 Радиоактивтік құбылысының ашылу тарихы

1895 жылы неміс ғалымы Вильгельм Конрод Рентген (1845-1923) сәулеленудің жаңа түрін ашқан. Рентген оны X-сәулелену деп атаған, кейін олар рентген сәулелері деп аталған.

Ең алғаш радиоактивтік құбылысын 1896 ж. француз физигі Антуан Анри Беккерель ашқан. Ол құрамында уран бар минерал көзге көрінбейтін сәулеленуді шығаратындығын байқаған. Бұл сәулелену мөлдірлігі төмен пластинадан өтіп, фотопластинаны қарайтындығын анықтаған. Сәулелену минерал үлгісінің агрегаттық күйіне, температураға тәуелсіз, тек уранның үлгідегі

мөлшеріне тәуелді екеніне және бұл құбылыс тек уранның қасиеті екеніне көз жеткізген.

Кейін бұл қасиет торий атомына да тән екені анықталған. 1898 ж. Мария және Пьер Кюри уран кенінің қалдықтарынан екі жаңа элемент бөліп алған, бұл радий және полоний. Радийдің радиоактивтік қасиеті уранның радиоактивтігінен әлдеқайда жоғары болған. Элементтердің өзіндік сәулелену қасиетін сипаттау үшін Мария Кюри *радиоактивтік* деген термин ұсынған. Осыдан кейін тағы басқа да радиоактивтік элементтер – актиний, радон т.б. ашылған.

Эрнест Резерфорд (1871-1937) радиоактивті сәулеленуді магниттік және электрлік өрістерде зерттеу нәтижесінде бұл күрделі үдеріс екеніне көз жеткізген. Сәулелену үш құрамдас бөліктен  $\alpha$  – альфа,  $\beta$  – бета,  $\gamma$  – гамма сәулеленуден тұратындығы анықталған. Зерттеу нәтижелерінде  $\alpha$  – бөлшек екі оң зарядтан және оның салыстырмалы массасы 4 тең екені анықталып, бұл гелий атомына  ${}^4_2\text{He}$  сәйкес келетіндігі белгілі болған. Бұл бөлшектер әсерінен флуоресцентті экрандар жарық шығаратын болған. ZnS пен қапталған пластинаға немесе құрамында  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  бар  $\text{RaCl}_2$ ,  $\text{RaBr}_2$ ,  $\text{RaSO}_4$  қатты үлгілеріне  $\alpha$  – бөлшектермен әсер етсе, олар да жарық шығара бастайды.  $\alpha$  – бөлшектердің әсерінен түрлі заттардың жарық шығару қасиеті өндірістің түрлі саласында қолданылады. Мысалы, авиацияға қажетті приборлар жасауда т.б. салаларда. Сонымен қатар  $\alpha$  – бөлшектер медицинада рак ауруларын емдеуде қолданылады. Көптеген бактериялар (холера, тиф, стрептококктар т.б.)  $\alpha$  – бөлшектер әсерінен өледі. Өсімдіктерді өте аз уақыт сәулелендіргенде оладың өсу жылдамдығы артады, ал ұзақ уақыт сәулелендірсе онда төмендейді.

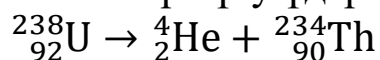
$\beta$  – бөлшектер оң полюске қарай бағытталаындығы байқалған. Зерттеу нәтижесінде  ${}^0_{-1}e$  ( $\beta$ ) – бөлшектер, радиоактивті ыдырауда бөлінетін электрондар екені анықталған. Электрон ағыны, жылдамдығы және энергиясы әртүрлі бірнеше шоқтан тұрады. Электрон жылдамдығы жарық сәулеленудің және оның мөлшерінің 0,3-0,99 массасын құрайды. Иондандыру қабілеті  $\alpha$  – бөлшектерге қарағанда төмен, бірақ оларда да люминесцияландырады.

$\gamma$  – сәулелер – бұл электромагнитті сәулелену, оның толқын ұзындығы төмен, өтімділігі өте жоғары.  $\gamma$  – сәулелер бұл фотон ағыны, олардың энергиясы толқын ұзындығына тәуелді.

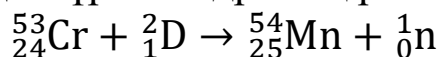
### 2.3.2 Ядролық реакциялар

*Ядролық реакциялар* – бұл ядро құрамының өзгеру нәтижесінде жаңа элементтер түзілу құбылысы. Ядролық реакцияларды былай ажыратады:

1) радиоактивті ыдырау, бұл тұрақсыз атомдар ядроларының өзіндік ыдырап жаңа элементтер түзу үдерісі:



2) ядроларды бомбалау: элемент ядросының бір түрін жеңіл ядролармен ( ${}^4_2\text{He}$  т.б.), протондар, нейтрондар шоқтарымен бомбалау нәтижесінде жүретін ядролық реакциялар:



Ядролық реакциялар нәтижесінде жаңа элементтер түзіледі.

Ядролық реакциялар өзіне тән терминдермен сипатталады:

1) *нуклондар* – бұл термин элемент ядросындағы протон және нейтрон сандарын сипаттайды ( $p + n$ );

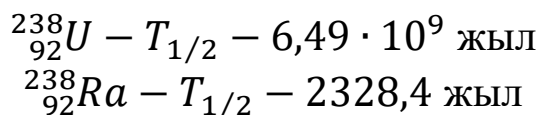
2) *нуклидтер* – атом ядросының құрамының (протон және нейтрон) санымен және энергетикалық деңгеймен сипатталатын атом түрі. Мысалы,  ${}_{29}^{63}\text{Cu}$ ,  ${}_{29}^{65}\text{Cu}$  – изотоптары мыстың түрлі нуклидтері;  ${}_{12}^{24}\text{Mg}$ ,  ${}_{12}^{25}\text{Mg}$ ,  ${}_{12}^{26}\text{Mg}$  – изотоптары, магнийдің түрлі нуклидтері.

Нуклидтер тұрақты болады, яғни оларға радиоактивті ыдырау қасиет тән болмайды және тұрақсыз – олар өздігінен әрі қарай ыдырай береді.

Нуклидтің тұрақтылығы ядро құрамындағы протон мен нейтрон санының қатынасымен анықталады. Көбіне мына ережелер сақталады.

1. Атомдық нөмері жұп элементтердің ядроларының тұрақтылығы жоғары болады (сутек,  ${}^1_1\text{H}$  ерекшеленеді).

Мысалы,





2. Реттік нөмері жұп элементтердің изотоп саны көп болады, соның ішінде ең кемінде үшеуі тұрақты болады.

Мысалы,

${}_{20}\text{Ca}$  – 6 изотопы,

${}_{56}\text{Ba}$  – 7 изотопы бар.

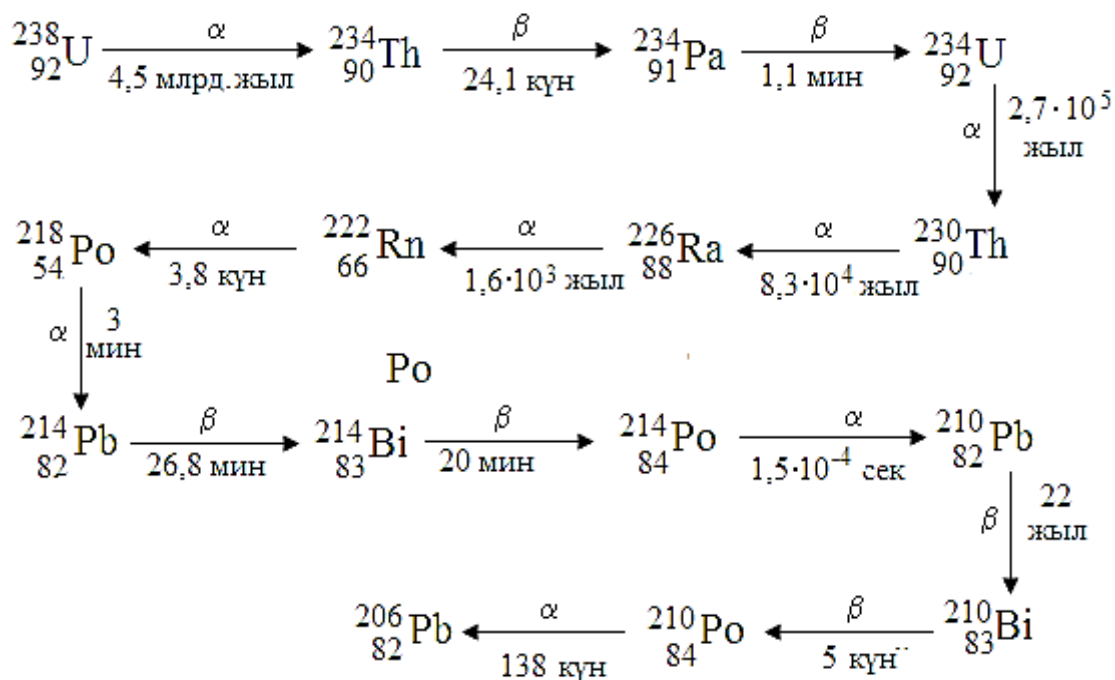
3. Реттік нөмерлер тақ элементтердің көбіне бір тұрақты изотопы болады және изотоптар саны екіден аспайды.

Мысалы,

${}_{3}\text{Li}$  – 2,  ${}_{5}\text{B}$  – 2,  ${}_{13}\text{Al}$  – 1,  ${}_{11}\text{Na}$  – 1;  ${}_{21}\text{Sc}$  – 1 изотоптары бар.

4. Тұрақты изотоптардың ядроларында протон және нейтрон саны жұп болып келеді.

Мысал ретінде уранның  ${}^{238}_{92}\text{U}$  табиғи ыдырауы көрсетуге болады, аралық радиоактивті изотоптар арқылы тұрақты изотоп қорғасынға  ${}^{206}_{82}\text{Pb}$  (сурет 2.1) түзіледі. 2.1 суреттегі сызбанұсқада әртүрлі элементтер үшін жартылай ыдырау периодының  $T_{1/2}$  (сызықшаның астында), радиоактивті элементтерден түзілетін бөлшектер (сызықшаның үстінде) келтірілген.



Сурет 2.1 -  ${}^{238}_{92}\text{U}$  ыдырау сызбанұсқасы

2.1-суретте келтірілген  $^{238}_{92}\text{U}$  радиоактивті ыдырау қатарымен, тағы да екі басқа табиғи қатар бұл - *актиний қатары*,  $^{235}_{92}\text{U}$  басталып және  $^{207}_{82}\text{Pb}$  аяқталатын, және *торий қатары*  $^{232}_{90}\text{Th}$  басталып  $^{208}_{82}\text{Pb}$  аяқталатын белгілі. Және тағы да төртінші қатар бар, бірақ ол табиғатта кездеспейді және жасанды түрде алынған.

Осыдан басқа әртүрлі изотоптардың ыдырауын зерттеу нәтижесінде жалпылама заңдылықтар анықталған. Бұл айналым *Содди-Фаянстың ауысу заңына* бағынады:

*Егер атом  $\alpha$ -бөлшектерді шығару арқылы ыдыраса, онда түзілетін элементтердің реттік номері бастапқы элементпен салыстырғанда екі бірлікке азаяды, атом массасы 4 есе төмендейді.*

*$\alpha$  - ыдырау нәтижесінде периодтық жүйенің басына қарай реттік номері екі торға ауысқан элемент түзіледі; егер атом  $\beta$ -бөлшектерді шығару арқылы ыдыраса, бастапқы элементпен салыстырғанда түзілетін элементтің реттік номері бірге өседі, атом массасы өзгермейді.*

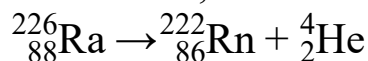
*$\beta$ -ыдырау нәтижесінде периодтық жүйенің соңына қарай бір торға кейін ауысқан элемент түзіледі.*

$\gamma$ -сәулелену атом зарядына да, массасына да өзгеріс әкелмейді. 2.1-суреттегі сызбанұсқа жоғарыда баяндалған Содди-Фаянстың араласу әдісін көрнекі суреттейді.

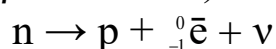
### *Радиоактивті ыдырау түрлері.*

Өздігінен ядролық айнарудың бірнеше негізгі түрі бар:

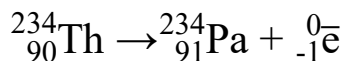
1.  *$\alpha$ -ыдырау.* Ядро екі протон және екі нейтроннан тұратын гелий  $^4_2\text{He}$  атомының ядросы болып келетін, яғни  $\alpha$ -бөлшекті шығарады.  $\alpha$ -ыдырау кезінде нуклидтің массалық саны 4-ке, ал ядро заряды 2-ге азаяды. Мысалы,



2.  *$\beta$ -ыдырау.* Тұрақсыз ядрода нейтрон протонға айналады, осыдан ядродан электрон ( $\beta$ -бөлшекті) бөлініп шығады:

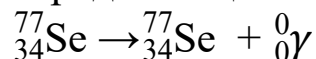


$\beta$ -ыдырау кезінде изотоптың массалық саны өзгермейді, себебі протон мен нейтрон сандары сақталады, ал ядро заряды 1-ге өседі. Мысалы,

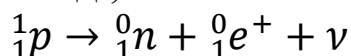


3. *γ-ыдырау*. Қозған ядро өте төмен толқын ұзындығымен  $\gamma$ -сәулені шығарады. Осыдан ядро энергиясы азаяды, ал ядро заряды мен массалық саны өзгеріссіз қалады.

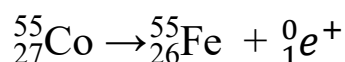
Қоздырылған ядро тұрақсыз күйде болғандықтан  $\gamma$ -сәулелену (квант) күйінде артық энергиясын бөліп шығарып, тұрақты күйге ауысады. Кванттың заряды мен массасы болмағандықтан, нуклид массалық саны мен ядро зарядын сақтап қалады. Мысалы:



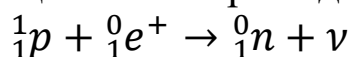
4. *Позитронды ыдырау* – ядромен позитронды ( ${}_{-1}^0\bar{e}^+$ ;  ${}_{1}^0\beta^+$ ) шығару, бұл кезде ядро протоны нейтронға айналады, ядрода протон саны бір санға кемиді, ал массалық саны өзгермиді:



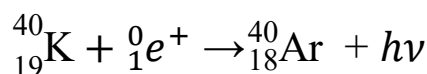
Мысалы,



5. *Электронды жұту* – оны К әріпімен белгілейді, бұл атом ядросымен электронды жұтуымен сипатталады, ядрода протон саны кемиді, ал массалық саны өзгермейді.



Мысалы,



### 2.3.3 Радиоактивті ыдыраудың сандық сипаттамалары

1. *Радиоактивтік ыдыраудың жылдамдығы* – бұл бір уақыт бірлігінде ыдыраған атомдар ядросының санын сипаттайтын шама, яғни

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad \text{немесе} \quad \frac{dN}{N} = -kdt \quad (2.1)$$

мұнда:

$dN/dt$  – радиоактивтік ыдыраудың жылдамдығы, яғни бір уақыт бірлігінде ыдыраған ядро саны;

$dN/N$  – бір уақыт бірлігінде ыдыраған ядролардың үлесі;

$k$  – пропорционалдық коэффициент немесе радиоактивтік ыдыраудың константасы, ол бір уақыт бірлігінде ыдыраған ядролар үлесіне тең болады.

Әр радиоактивті изотоп өзіне тән  $k$  шамасымен сипатталады. Оның шамасы концентрацияға, изотоптың химиялық күйіне,

электромагнитті, электрлік өрістерге, қысым мен температураға тәуелсіз болады.

Теңдік-2.1  $t = 0$   $N = N_0$  тең жағдайда интегралдау нәтижесінде мына теңдікті алуға болады.

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (2.2)$$

мұнда:

$N_0$  – радиоактивті ядролардың бастапқы саны;

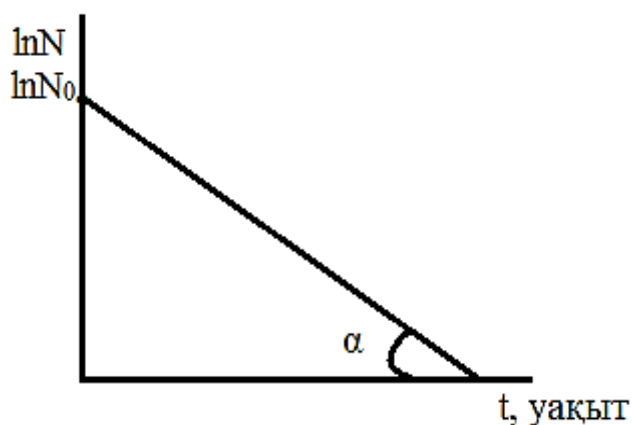
$N$  –  $t$ -уақытына сәйкес ядро саны.

Теңдік-2.2 радиоактивті ыдыраудың негізгі заңының математикалық өрнегі. Ол экспоненциалдық заңға бағынады.

$k$  – шамасын анықтау үшін теңдік-2.2 логарифмдеп алу қажет:

$$\ln N = \ln N_0 - kt \quad (2.3)$$

Теңдік-2.3 бұл түзу сызықтың теңдігі және ол  $\ln N - t$  тәуелділікті сипаттайды (сурет 2.2), мұнда  $\operatorname{tg} \alpha = k$ .



Сурет 2.2 - Радиоактивті ыдыраудың уақытқа тәуелділігі

Радиоактивті ыдыраудың маңызды сандық сипаттамасына жартылай ыдырау периоды жатады. Жартылай ыдырау периоды жалпы ядро санының жартысы қандай мерзім уақытында ыдырайтындығын сипаттайтын шама, яғни:

$$N = 1/2 N_0 \quad (2.4)$$

онда 2.4-теңдікке сәйкес:

$$\ln 2 = kT_{1/2} \quad (2.5)$$

мұнда:

$T_{1/2}$  – ыдыраудың жартылай периоды.

$$0,693 = kT_{1/2} \quad (2.6)$$

$$T_{1/2} = 0,693/k \quad (2.7)$$

Әр элемент ядросына жартылай ыдырау периоды тұрақты шама. Әр нуклидтің бір уақыт бірлігінде ыдырау саны *активтікпен (белсенділігімен)* сипатталады. Оның  $\alpha$  және  $\beta$  – ыдыраулар үшін өлшем бірлігі кюри. Кюри – бұл әр секундта  $3,7 \cdot 10^{10}$  ыдырауға ұшырайтын кез-келген нуклидтің мөлшері. Оны былай есептейді:

$$1 \text{Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ ыдырау/с.}$$

$$1 \text{ милликюри} - 1 \text{ мкюри} = 10^{-3} \text{ кюри}$$

$$1 \text{ микрокюри} - 1 \text{ мккюри} = 10^{-6} \text{ кюри}$$

Сонымен қатар радиоактивтік ыдырауды сипаттау үшін радиоактивті затың орташа өмір сүру мерзімі ( $T'$ ) ұғым қолданылады. Оның шамасы мына теңдікпен анықталады:

$$T' = 1/k \quad (2.8)$$

$k = 0,693/T_{1/2}$  тең болғандықтан:

$$T' = T_{1/2}/0,693 = T_{1/2} \cdot 1,44 \quad (2.9)$$

тең болады.  $T'$  – берілген радиоактивті зат мөлшері қандай уақыт мөлшерінде ыдырайтындығын сипаттайды.

Сонымен қатар *меншікті радиоактивтік* деген ұғым да қолданылады. Бұл шама массаның (көлемнің) бір өлшем бірлігіне қатысты радиоактивтіктің меншікті радиоактивтігі ( $C_u$ ) төмендегі қатынаспен анықталады:

$$C_u = \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{A \cdot T_{1/2}}; \quad \text{кюри}/10^{-3} \text{ кг}$$

мұнда:

$T_{1/2}$  – бір күн тәуліктегі жартылай ыдырау периоды;

$A$  – радиоактивті изотоптың массалық саны.

Кейде радиоактивтікті резерфордпенде (рд) өлшейді:

$$1 \text{ кюри} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ рд}$$

Радиоактивтікті рентгенмен (р) өлшейді. Бұл шама  $1 \text{ м}^3$  аудан (қ.ж.)  $2,1 \cdot 10^5$  жұп иондарының түзілуіне сәйкес жұпталған радиоактивтікті немесе  $\gamma$ -сәулеленудің мөлшері.

Бір күн тәулігінде шекті рұқсат етілген норма  $0,05 \text{ р}$  алуға болады.

## 2.4 Сутек атомының спектрі

### 2.4.1 Атом модельдері. Бор постулаттары

Элементтердің және олардың қосылыстарының қасиеттері сыртқы және аяқталмаған энергетикалық деңгейде орналасқан электрон сандарымен анықталады.

Атомдық теория классикалық механикадан кванттық механикаға дейін дамыды.

Көптеген эксперименттік зерттеулер нәтижесінде оң зарядталған ядроны теріс зарядталған электрондар қоршайтындығы анықталған. Атом протондар мен электрондар арасындағы *тартылыс күштер* және электрондар арасындағы *тебіліс күштер* арқылы тепе-теңдік қалпында болады. Бұл модель электрондар ядродан белгілі арақашықта болады деп қарастырмады.

*Томсон моделі.* Металдарды қыздыру және жарықтандыру тәжірибелері атомда ең оңай қозғалғыш бөлшектер электрондар екені белгілі болған. Осы көзқарастарды ұстам етіп 1904 жылы Томсон атом моделін ұсынған. Оның пікірі бойынша атом көлемінде оң зарядтар біркелкі таралған және олар атом құрамындағы электрондармен бейтараптандырылады деп есептеген.

*Резерфорд моделі.* Өз тәжірибелеріне негізделіп 1911 жылы Резерфорд жаңа модель ұсынған, оны «планетарлық» модель деп атаған. Бұл модельге сәйкес атом орталығында массасының үлесі жоғары, оң зарядталған ядро орналасқан. Оның айналасында ядро зарядына тең электрондар орналасады деп есептеген. Бірақ бұл жүйе тек электрондар қозғалыста болғанда тұрақты болады, егер олардың энергиясы төмендесе, олар ядроға құлайды. Бұл модель сутек атомын дұрыс сипаттағанымен, көпэлектронды атомдарды дұрыс сипаттай алмады.

*Бор моделі.* 1913 жылы Нильс Бор Эйнштейн теориясына, Планктың сәулеленудің квант теориясына және Резерфорд моделіне негізделіп өзінің атом моделін ұсынған. Моделін негізгі постулаттар түрінде тұжырымдалған. Бор моделі бойынша электрондар ядро айналасында сақиналы, планетарлық орбиталар бойынша қозғалады. Бұл теорияның басқа белгілі теориялардан айырмашылығы, ол электронның энергиясы бір орбитада тұрақты

болып қалады және әр орбитаның өзіне сай энергиясы болады. Бор моделі бойынша атомда бірнеше белгімі энергиялы орбиталар болуы мүмкін, ал электрондар өздеріне сай орбиталармен қозғалады. Осы көз қарастарға негізделіп Бор атом құрылысының кванттық моделін ұсынған.

*Төртінші модель* кванттың механика заңдылықтарына негізделіп, электронның толқынды-корпускулалық қасиеттерімен түсіндіріледі; Гейзенбергтің анықталмаған принципімен және Шредингер теңдігімен сипатталады.

*Бордың бірінші постулаты.* Қандай да материалдық нысанның орталығы жанындағы айналмалы қозғалысы классикалық механика тұрғысынан қарағанда оның қозғалыс моментінің  $mvr$  мөлшерімен анықталады және *секірмелі* өзгеруі керек. Кванттық механика терминінде қозғалыс мөлшерінің моменті  $\frac{h}{2\pi}$  арқылы өрнектеледі; ол  $\frac{h}{2\pi}$  немесе  $\frac{h}{2\pi}n$  түрінде болуы мүмкін. мұнда,  $n = 1, 2, 3... \infty$ .

$$\text{Демек,} \quad m \cdot v \cdot r = \frac{h}{2\pi} n \quad (2.10)$$

Бұл жағдай *Бордың бірінші постулатының математикалық теңдігі* деп аталады.

*Бордың екінші постулаты.* Электрон тек 2.10-теңдеумен сипатталатын квантталған орбитамен қозғалғанда энергиясын жоғалтпайды.

Егер  $n = 1$  болса, онда сутек атомының электроны қалыпты жағдайда болады.

$n = 2, 3, 4... \infty$  тең болғанда сутек атомын қоздырылған күйде болады дейді.

Жылдамдық ( $v$ ) және радиус ( $r$ ) қандай мәнге ие болу мүмкін.

Бұл сұраққа жауап беру үшін 2.10-теңдікке, оған қоса кәдімгі шеңбер бойымен қозғалу жағдайына сүйенеді: орталықтан тепкіш күш  $\left(\frac{mv^2}{r}\right)$  орталыққа тартқыш күшке  $\left(\frac{e \cdot \varepsilon}{r^2}\right)$  тең болуы керек:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e \cdot \varepsilon}{r^2} \quad (2.11)$$

2.10 және 2.11-теңдіктерді шешіп:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e \cdot \varepsilon} \cdot n^2 \quad (2.12)$$

$h = 6,6254 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,

$\varepsilon$  – сутек атомының ядросы заряды =  $+1,6021 \cdot 10^{-19}$  Кл;

$e$  (электрон заряды) =  $-1,6021 \cdot 10^{-19}$  Кл;

$m$  (электрон массасы) =  $9,1085 \cdot 10^{-28}$  г.

$n = 1, 2, 3 \dots \infty$

2.12-теңдіктен:

$$r_1 : r_2 : r_3 \dots r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots n^2 \quad (2.13)$$

қатынаста болатынын көруге болады.

Осыдан 2.10 және 2.111-теңдіктерден  $r$  мәнін шығарып тастап,  $v_n$  шешімін табуға болады:

$$v_n = \frac{2\pi \cdot e \cdot \varepsilon}{h} \cdot \frac{1}{n} \quad (2.14)$$

Бұл теңдіктен төмендегі теңдікті алуға болады:

$$v_1 : v_2 : v_3 \dots v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} \dots : \frac{1}{n} \quad (2.15)$$

$$n = 1 \quad v_1 = \frac{2\pi \cdot e^2}{h} = 2,187 \cdot 10^6 \text{ м/сек}$$

$$n = 2 \quad v_2 = \frac{1}{2} 2,187 \cdot 10^6 \text{ м/сек және т.б.}$$

*Бордың үшінші постулаты. Электрон алыс орбитадан жақын орбитаға ауысқанда квант энергиясын жоғалтады.*

Демек,

$$E_{\text{алыс}} - E_{\text{жақын}} = h\nu \quad (2.16)$$

Жиілік пен толқын ұзындығы арасындағы тәуелділікті біле тұрып:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{немесе} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.17)$$

2.16 және 2.17 - теңдеулерден 2.18- теңдікті алуға болады:

немесе

$$\nu = \frac{E_{\text{алыс}} - E_{\text{жақын}}}{h} \quad (2.18)$$

немесе



$$E_{\text{алыс}} - E_{\text{жақын}} = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^2} \left( \frac{1}{n_{\text{жақын}}^2} - \frac{1}{n_{\text{алыс}}^2} \right) = h\nu \quad (2.19)$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{h^3} \left( \frac{1}{n_{\text{жақын}}^2} - \frac{1}{n_{\text{алыс}}^2} \right) \text{ Гц} \quad (2.20)$$

Тұрақты шамалардың бәрін қойсақ,

$$\nu = 3,29 \cdot 10^{15} \left( \frac{1}{n_{\text{жақын}}^2} - \frac{1}{n_{\text{алыс}}^2} \right) \text{ Гц} \quad (2.21)$$

Бұл теңдіктер атом электронының алыс орбитадан жақын орбитаға қайта оралғанда бөліп шығаратын монохроматты сәулеленудің жиілігін, толқын ұзындығын есептеуге мүмкіндік береді.

1900 жылы Макс Планк электромагнитті сәулеленудің кванталған, яғни электромагнитті сәулелену кванттармен жұтылады, немесе сәулеленеді және мына қатынаспен анықталатындығын болжаған:

$$E = h\nu \quad (2.22)$$

1905 жылы Альберт Эйнштейн Планктың болжамын дәлелдеген, яғни ол квант энергиясы:

$$E = mc^2 \quad (2.23)$$

теңдігімен анықталатындығын дәлелдеген.

мұнда:

$E$  – энергия, Джоуль (Дж);

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с, Планк тұрақтысы;

$\nu$  – жиілік (с немесе герц (Гц)).

Электромагниттік сәулеленуді сипаттау үшін екі көзқарас пайдаланылады:

1. *толқындық* - монохроматты сәулелену толқын сияқты таралады және толқын ұзындығымен ( $\lambda$ ) және тербеліс жиілігімен ( $\nu$ ) сипатталады;

2. *корпускулалық* - электромагнитті сәулелену микробөлшектерден - *фотондардан* тұрады, квант энергиясының тасымалдаушысы *фотондар* болады.

Кейіннен зерттеулер нәтижесінде электромагнитті сәулеленуге дифракция, интерференция қасиеттері, яғни бұл

толқындық қасиеттері, тән екені дәлелденген. Сонымен қатар, олардың массасы, энергиясы бар, олар қысымдық әсер ететіндігі анықталған - бұл бөлшектердің қасиеті.

Кейіннен 1924 жылы Луи де Бройль корпускулалық-толқындық көзқарастарды барлық микробөлшектерге таратып математикалық түрде ол байланысты төмендегі теңдікпен көрсеткен - бұл теңдік де *Бройль қатынасы* деп аталады:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2.24)$$

Теңдік толқын ұзындығы мен масса және бөлшектің жылдамдық арасындағы байланысты дәлелдейді.

Оны Планк  $E = h\nu$  (2.22) мен Эйнштейн  $E = mc^2$  (2.23) теңдіктерін салыстырып та алуға болады, яғни:

$$h \cdot \nu = m \cdot c^2 \quad (2.25)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

онда

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2.26)$$

Электронның екі түрлі қасиеті болғандықтан, яғни бөлшектің және толқынның, оның ядро маңайында электронның дәл координатын және қозғалыс мөлшерінің моментін анықтау мүмкін емес. Бұл құбылыс *Гейзенбергінің анықталмаған принципі* деп аталады.

*Анықталмағандық принципі.* В. Гейзенберг (1927) *анықталмағандық принципін* ұсынды: бірмезгілде микробөлшектің күйін (оның координатын) және қозғалыс мөлшерін (импульсін  $p = m \cdot v$ ) нақты анықтау мүмкін емес.

Анықталмағандық принципінің математикалық өрнегі келесі түрге ие:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{немесе} \quad \Delta x \Delta \nu \geq \frac{h}{2\pi \cdot m} \quad (2.27)$$

мұндағы  $\Delta x$ ,  $\Delta p$ ,  $\Delta \nu$  – бөлшектің жылдамдығына, импульсіне және анықталмағандық жағдайына сәйкес келеді.

2.27-теңдік бөлшектің координаты (анықталмағандық  $\Delta x$  неғұрлым аз) неғұрлым нақтырақ анықталған болса, соғұрлым

жылдамдық ( $\Delta v$ ) аз анықталған болады және керісінше импульс неғұрлым нақты анықталған болса, бөлшектің орналасу орны соғұрлым көбірек анықталмаған болады.

Сонымен егер электрон орналасуы нақты  $10^{-12}$  м бастап анықталған болса, онда анықталмағандық  $58\,000$  км/с жылдамдықты құрайды.

Атомның (молекуланың) белгілі орнында электронның болу мүмкіндігін және оның энергиясын есептеу - күрделі математикалық мәселе. Ол күрделі теңдік арқылы шешіледі, және оны әдебиетте *Шредингердің толқындық функциясы* деп атайды.

Шредингер теңдеуі толқындық функцияны  $\psi$  электронның потенциалдық энергиясын ( $U$ ) оның толық энергиясымен ( $E$ ) байланыстырады:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta^2 \psi + (E - U)\psi = 0 \quad (2.28)$$

мұндағы бірінші мүше электронның кинетикалық энергиясына сәйкес келеді:

$$\Delta^2 \psi = \frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} = 0 \quad (2.29)$$

$x$ ,  $y$  және  $z$  координаталары бойынша толқындық функцияның  $\psi$  екінші туындысының қосындысы,  $m$  - электрон массасы,  $h$  - Планк тұрақтысы.

Толқындық теңдеудің математикалық мағынасын айқындамай-ақ, оның шешімін электрон энергиясының толық анықталған дискреттік мәні деуге болады. Толқындық теңдеу шешімі деп аталатын әртүрлі функциялар  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ , энергияның өзіндік мәніне  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$  сәйкес келеді.

Толқындық функция *орбиталь* деп аталатын Шредингер шешімі болады.

## 2.4.2 Сутек спектрінің түзілу механизмі

Егер электрон  $2 \rightarrow 1$ ,  $4 \rightarrow 1$  аралығынан өтсе, онда жиілік және толқын ұзындықтары келесі түрде өзгереді:  $2,47 \times 10^{15}$  нен  $3,29 \times 10^{15}$  гц дейін,  $1216$ -дан  $910 \text{ \AA}$  дейін.

Толқын ұзындықтары спектроскопте көрінбейді. Олар спектрдің *ультрақұлгін* деп аталатын аймағында жатады (*Лайман сериясы*).

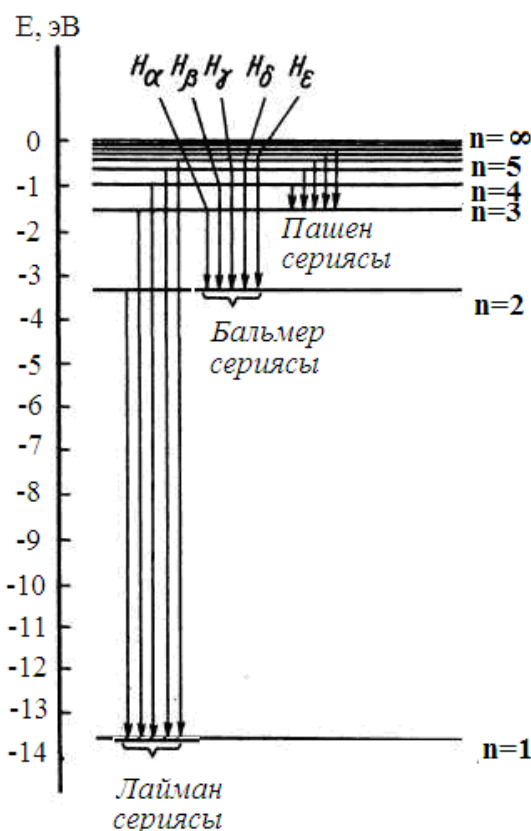
Егер электрон  $3 \rightarrow 2$ ,  $4 \rightarrow 2$ ,  $5 \rightarrow 2$  аралығы арқылы өтсе, онда жиілік және толқын ұзындығы мына интервалда өзгереді:  $0,4569 \cdot 10^{15}$ -дан  $0,691 \cdot 10^{15}$  гц дейін, 6564-тен 4141 Å дейін.

Бұл жағдайда сутек спектрінде сызықтың жаңа түрі байқалады, олардың көпшілігі спектрдің көрінетін бөлігіне қатысты болады. Ол *Бальмер сериясы* деп аталады.

Егер электрон  $4 \rightarrow 3$ ;  $5 \rightarrow 3$  аралықта өтсе, онда  $0,1599 \cdot 10^{15}$ -дан  $0,23 \cdot 10^{15}$  гц дейін, 18760-тан 12752 Å дейін болады.

Бұл сәулелер сутек спектрінің *инфрақызыл* бөлігінен табылады (*Пашен сериясы*).

Мұны сызықты түрде келесі үлгіде көрсетуге болады:



Сурет 2.3 - Сутек атомының квантты өтуінің және энергетикалық деңгейінің сызбанұсқасы

$n = 1$  сәйкес келетін кванттық күй, ең төмен энергиямен сипатталады, оны *Лайман сериясы* деп атайды. Бұл күйде электрон ядромен тығыз байланысады және бұл күйді *негізгі (қалыпты) күй* деп атайды.

Электронды қоздырғанда (қыздыру, сәулелену т.б. әсерлер) оның энергиясы артып, ол энергиясы жоғары квант күйге ауысады (Бальмен, Пашен сериялары т.б.). Бұл күйлерді *қоздырылған* дейді.

## 2.5 Квант сандары және атомдық орбитальдар

Атомдық орбиталь үш квант санымен ( $n, l, m_l$ ), ал электрон - төрт квант санымен сипатталады ( $n, l, m_l, m_s$ ).

*Бас квант саны* ( $n$ ) электронның энергетикалық деңгейін сипаттайды,  $n$  - оң бүтін сандар болады, бірден шексіз санға дейін болуы мүмкін  $n = 1, 2, 3 \dots \infty$ .

Энергетикалық деңгейлерді бас әріппен де белгілейді:

N	1	2	3	4	5	6
	K	L	M	N	O	P

Энергетикалық деңгейлерді кейде *энергетикалық қабаттар* деп атайды. Энергетикалық деңгей саны химиялық элемент атомы орналасқан период номерімен анықталады.

Период	Энергетикалық деңгей саны
I	1
II	2
III	3
IV	4

Энергетикалық деңгейдегі максимал электрон саны төмендегі теңдеумен өрнектеледі:

$$N = 2n^2$$

$n = 1$	$N = 2 \cdot 1^2 = 2$	$1s^2$	$2\bar{e}$
$N = 2$	$N = 2 \cdot 2^2 = 8$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$8\bar{e}$
$N = 3$	$N = 2 \cdot 3^2 = 18$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$18\bar{e}$

Кванттау ережесі бойынша электрон атомда белгілі кванттық күйде болады және оның энергиясы төмендегі қатынаспен анықталады:

$$E = \frac{2\pi \cdot m \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \quad (2.30)$$

Мұндағы:

$m$  – электрон массасы;

$e$  – электрон заряды;

$h$  – Планк тұрақтысы;

$n$  – бас квант саны.

Егерде алдындағы теңдікке барлық белгілі тұрақтыларды қойса, онда мына қатынасты алуға болады:

$$E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{эВ}) \quad (2.31)$$

$$1 \text{ эВ} = 1,60207 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Электронның бір энергетикалық күйден екінші энергетикалық күйге ауысуы энергияның күрт өзгеруімен байланысты.

*Орбиталь (азимуттық) квант саны ( $l$ )* - орбитальдың пішінін сипаттайды, демек электрон кеңістіктің қандай ауданында қозғалатындығы туралы мәлімет береді.

Орбиталь квант санының мынандай бүтін сандарға тең болады:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$$

$$n = 1 \quad l = 0$$

$$n = 2 \quad l = 0, 1$$

$$n = 3 \quad l = 0, 1, 2$$

$$n = 4 \quad l = 0, 1, 2, 3$$

Орбиталь квант саны атомдық орбитальдың түрін де сипаттайды.

Ең көп орбитальдың төрт түрі кездеседі: s, p, d, f.

Егерде  $l = 0$ , онда s-орбитальдар;

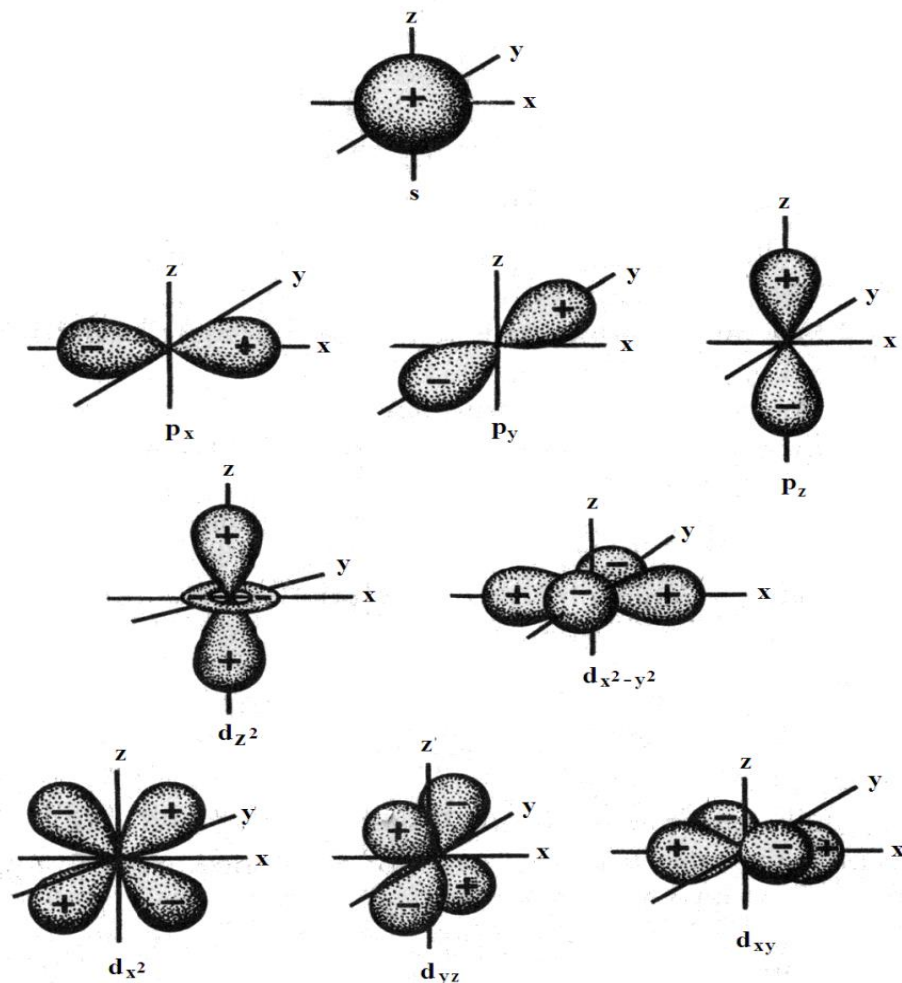
$l = 1$ , онда p-орбитальдар;

$l = 2$ , онда d-орбитальдар;

$l = 3$ , онда f-орбитальдар;

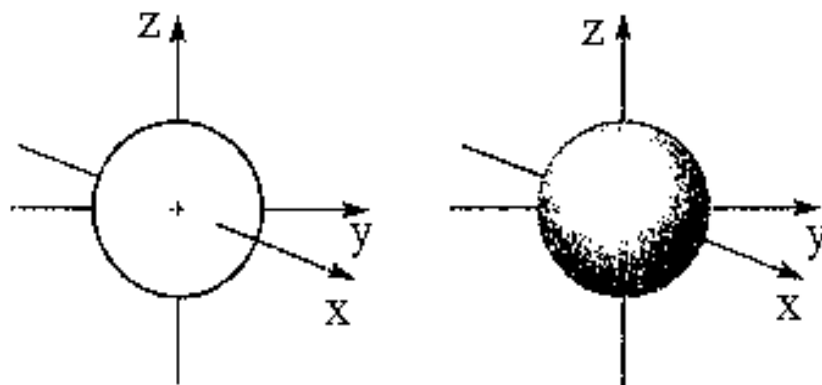
$l = 4$ , онда g-орбитальдар.

Орбиталь түрлерінің пішіні түрлі болып келеді (сурет 2.4):



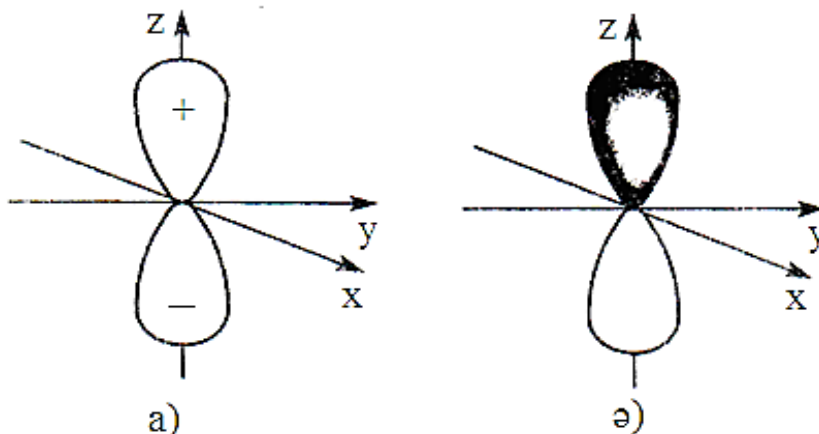
Сурет 2.4 - s-, p- және d- орбитальдарының пішіні (толқындық функциялардың таңбалары көрсетілген)

s- орбиталь, сфера тәрізді және ядроға қатысты симметриялық, яғни шекаралық бетінің (электронның толқындық функциясы) таңбасы тұрақты *оң* немесе *теріс* (сурет 2.5):



Сурет 2.5 - s-орбитальдің пішіні

p- орбитальдың таңбасы өзгеріп тұрады (сурет 2.6):

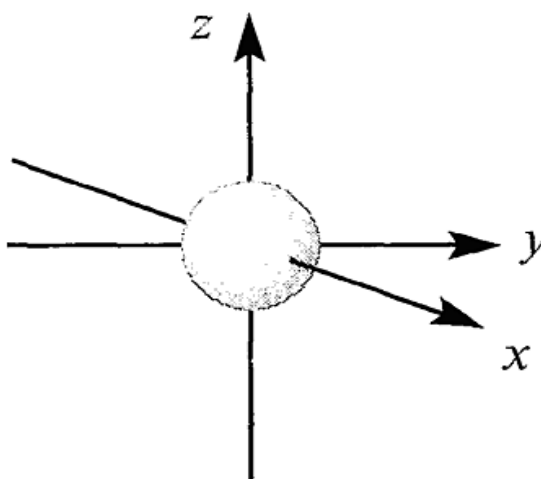


Сурет 2.6 - 2p-орбитальдың толқындық функциясы

Магнит квант саны ( $m_l$ ) - электронның кеңістікте орналасуын (бағытталуын) сипаттайды. Ол мынандай сандарға тең болуы мүмкін:

$$m_l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots \pm l$$

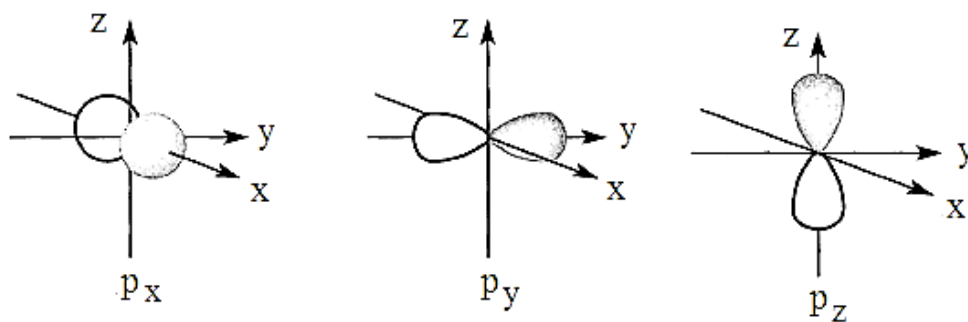
Егерде  $n=1$ ,  $l=0$ , онда  $m_l = 0$  тең болса, бұл бас квант санына тек бір s- орбиталь сәйкес келеді. Бұл күйді *бір еселі азғындалған* дейді.



Сурет 2.7 - s-АО ориентациясы және пішіні

Егерде  $l=1$ , онда  $m_l = +1; 0; -1$ , онда Шредингер теңдігіне сәйкес p- орбитальдың үш шешімі болады, оны төмендегідей бейнелеуге болады:





Сурет 2.8 - p-АО бағытталуы және пішіні

Магнит квант санының мәндері орбиталь квант санына тәуелді және  $(2l + 1)$  тең.

N	L	$m_l$	$l$ мәнді орбиталь саны
1	0	0	1
2	1	+1; 0; -1	3
3	2	+2; +1; 0; -1; -2	5
4	3	+3; +2; +1; 0; -1; -2; -3	7

Үш p- орбитальдардың бәрі бірдей, бірақ олар бір-біріне тік бұрышта бағытталған. p- орбитальдар *үш еселі азғындалған* деп есептеледі. Бағытталуына байланысты p- орбитальдарды  $p_x$ ;  $p_z$ ;  $p_y$  (сурет 2.4) деп белгілейді.

d-орбитальдар *бес еселі азғындалған*, яғни 5d-орбитальдың бәрінде қалыпты (негізгі) жағдайда энергиялары бірдей. d-орбитальдардың кеңістікте бағытталуын төмендегідей белгілейді:  $d_{x^2-y^2}$ ;  $d_z^2$ ;  $d_{xy}$ ;  $d_{xz}$ ;  $d_{yz}$  (сурет 2.4).

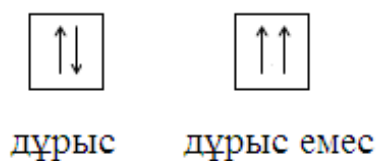
Энергиялары бірдей орбитальдар *азғындалған* деп аталады.

*Спин квант саны (s) және магнит спин квант саны ( $m_s$ ).*

*Спин квант саны s (спин)* электронның спин бұрыштық магнитінің шамасын анықтайды, демек электронның өзінің өсінде айналуын сипаттайды және оның шамасы  $1/2$  тең болады.

*Магнит спин саны ( $m_s$ )* спиннің бұрыштық моментінің бағытын анықтайды және оның мәні  $+1/2$ , не  $-1/2$  тең болуы мүмкін. Спин қосындысы нольге тең  $(+1/2)+(-1/2)=0$ . Сондықтан

энергетикалық орбитальды толтырғанда электрондарды ұяшықта төмендегідей белгілейді:



## 2.6 Көпэлектронды атомдарының толтырылуының тізбектілік принципі

Көпэлектронды атомдарының толтырылуының тізбектілік принципі бірнеше ережелерге негізделеді: *Хунд ережесі*, *Паули принципі*, *Клечковский ережелері*. Жалпы орбитальдардың толтырылуы төмен энергиялы орбитальдардан басталады, яғни алдымен 1s, содан соң 2s, әрі қарай 2p т.б. толтырылады.

*Хунд ережесі* былай оқылады: *азғындалған орбитальдар толтырылғанда барлық орбитальдар бір-бір электрондармен толтырылғанша электрондар жұптастырылмайды. Азғындалған орбитальдарда электрондардың спиндері параллельді.*

Мысалы, p-орбитальда екі электрон бар. Хунд ережесі бойынша олар орбитальда былай орналасу қажет:



*Паули принципі* бойынша: *атомда екі электрон бірдей төрт квант саны болуы мүмкін емес:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  және  $m_s$ .*

Мысалы, s-орбитальда екі электрон бар, осы екі электрон ұяшықта қалай орналасады және қандай квант сандарымен сипатталады?

Төменгі орбитальдарды тізбекті толтыру принципі атомдық орбитальдарды дұрыс толтыруға және электрондарды қалыпты жағдайда орналасуын, яғни атомның электрондық конфигурациясын анықтауға мүмкіндік береді. Энергетикалық деңгейлерді толтырғанда ең төмен энергия принципін ескерген жөн, демек *электронның тұрақты күйі оның ең төмен энергиясына сай болады.*



дұрыс



дұрыс емес

1-электрон	2-электрон	1-электрон	2-электрон
$n = 1$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 1$
$l = 0$	$l = 0$	$l = 0$	$l = 0$
$m_l = 0$	$m_l = 0$	$m_l = 0$	$m_l = 0$
$m_s = +1/2$	$m_s = -1/2$	$m_s = +1/2$	$m_s = +1/2$

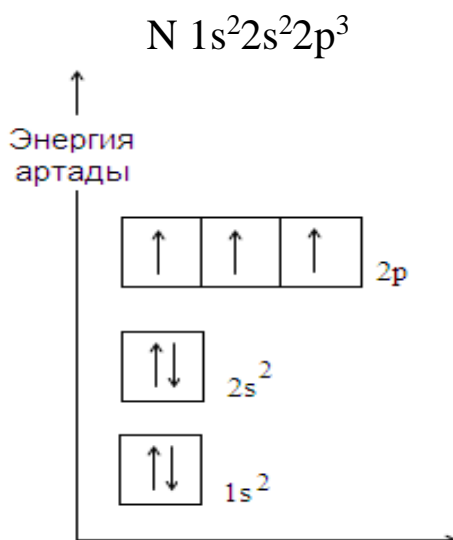
Сондықтан, энергетикалық деңгейлерді толтырғанда оны ең төмен энергиялы деңгейден бастайды. Энергиялар энергетикалық деңгейлер мен деңгейшелерде шамамен мына қатармен өрнектеледі:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f$$

ал толтырылуын төмендегі қатармен жүргізеді:

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 5(d^1) \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1-2}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$$

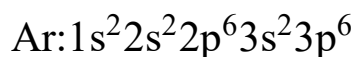
Электрондардың орбитальдарда орналасуын азот атомымен қарастыруға болады:



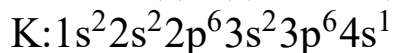
Көпэлектронды атомдардың энергетикалық деңгейлерін толтырғанда тағы екі ережені пайдалану керек.

I. *Клечковскийдің 1-ші ережесі*: атом ядросының заряды өскенде энергетикалық деңгейлердің электронмен толуы  $(n+l)$ -дың төмен мәнінен үлкен мәніне қарай жүреді.

Бұл ережені түсіну үшін калий атомындағы электрондардың энергетикалық деңгейлерде орналасуын қарастыруға болады. Калийдің алдындағы элемент аргонның (реттік нөмірі 18) электрондары энергетикалық деңгейлерде төмендегідей орналасады:

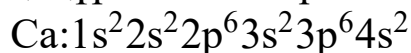


Калий атомының 4s деңгейі толтырылатын болса, Клечковскийдің ережесі бойынша  $(n+l)$  квант сандарының қосындысы  $4+0=4$  тең болады. Егерде 3d-орбиталь толтырылса, онда  $n+l=3+2=5$ . Бірінші мысалда  $(n+l)$  қосындысы екінші мысалға қарағанда төмен, сондықтан калий атомының электрондық құрылымы төмендегідей болады:

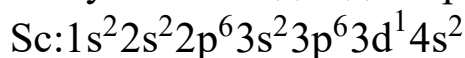


II. *Клечковскийдің 2-ші ережесі*:  $(n+l)$  қосындылары бірдей жағдайда орбитальдардың толуы бас квант санының  $(n)$  өсу бағытында жүреді.

Мысал ретінде скандий атомының электрондық құрылымын қарастыруға болады. Скандий атомының алдындағы кальцийдің төмендегі электрондық құрылымы бар:

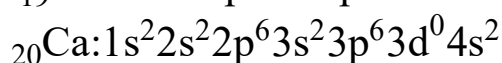
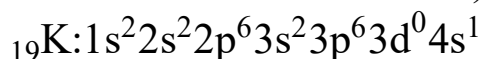


3d-орбиталь үшін  $(n+l)=3+2=5$ , ал 4p- орбиталь үшін  $(n+l)=4+1=5$ , сондықтан скандий атомында 3d-орбиталь толтырылады, себебі  $n=3$ , ал 4p-орбиталь да  $n=4$ . Сонымен скандий атомында электрондардың орналасуын төмендегідей өрнектеуге болады:

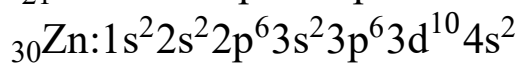
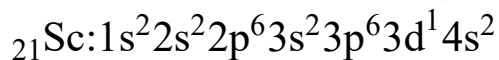


Үлкен периодтарда ядро заряды өскен сайын энергетикалық деңгейлердің электрондармен толтырылуы күрделі жүреді. Осыған байланысты элементтердің қасиеттерінің өзгеруі күрделі болады. Мысал ретінде IV период элементтерінің энергетикалық деңгейлерін электрондармен толтырылуын қарастыруға болады.

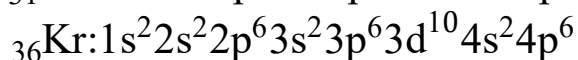
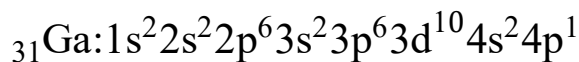
Алдымен сыртқы 4s орбиталы толады (1 орбитальда 2 электрон болғандықтан 2 элемент бола алады).



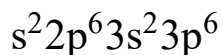
Содан кейін ішкі d- орбиталь толады. (d-деңгейшеде 5 орбиталь бар, бұл орбитальда орналасатын максимал электрон саны 10 болатындықтан 10 элемент болады).



d-орбиталь толғаннан кейін сыртқы 4p орбиталь толады. Мұнда 3p орбиталь болғандықтан 6 элемент болады.



ns- және np- орбитальдардың толтырылуын қарастыратын болсақ, оларды ұқсастығы бар, яғни бәрінде де аяқталғанда сегіз электрон бар:



Бұл құблыс *октет ережесінің* негізін құрайды.

*Октет ережесі s- және p- элементтердің электрондарды қосып, беріп немесе жұптастыру нәтижесінде сыртқы энергетикалық қабатын 8-электронға дейін толтыруға негізделген.*

Мысалы, мынадай электрондық құрлысы бар  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  натрий атомына октет түзу үшін бір электрон беру әлдеқайда жеңіл. Ал фтор атомына:  $1s^2 2s^2 2p^5$  октет түзу үшін тек бір электрон жетіспейді. Электрондарды беру, қосып алу немесе жұптастыру нәтижесінде  $ns^2 np^6$  электрондық конфигурация түзетін болса, оны октет ережесіне бағынады деп айтады. Бұл жағдайда сыртқы энергетикалық қабатында 8 электрон болады.

## 3 ПЕРИОДТЫҚ ЗАҢ ЖӘНЕ ПЕРИОДТЫҚ ЖҮЙЕ

### 3.1 Химиялық элементтер жүйесін құру тарихы

19 ғасырда белгілі болған химиялық элементтерді жүйелеумен көптеген ғалымдар айналысқан.

1829 жылы Иоган Вольфганг Деберейнер (1780-1849) химиялық элементтерді жүйелеп топтастыру бағытында орындаған жұмысарын жариялаған. Жүйелеу негізіне элементтерді «Триадаға» топтастыру алынған.

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Деберейнер триада орналасқан элементтер тек химиялық қасиеттері мен сипатталып қоймай, олардың атомдық массаларының өзгеруінде де заңдылық байқалатындығына назар аударған.

Мысалы, натрийдің орташа атомдық массасы калий мен литийдің орташа массаларына тең екені анықталған  $((39+7)/2) = 23$ .

1862 жылы француз геологі Александар Эмиль Бегюйе де Шанкуртуа (1820-1886) элементтерді олардың атомдық массаларының өсуі бойынша винттік графика түрде орналастырған және вертикаль сызығы бойынша орналасқан элементтердің қасиеттеріне назар аударған.

1864 жылы Юлиус Летар Мейер (1830-1895) өзінің еңбегінде элементтерді олардың қасиеттерінің ұқсастығына негізделіп 6 топқа жіктеген.

-	-	-	-	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
-	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	-	-	(Tl)	-

1864 жылы Джон Ньюлендс (1837-1898) элементтерді атомдық массаларының өсуіне байланысты орналастырып, сегізінші элементте олардың қасиеттері қайталанатындығын байқаған. Бұл құбылысты ол «октава заңы» деп атаған.

H 1	F 8	Cl 15
Li 2	Na 9	K 16
Be 3	Mg 10	Ca 17
B 4	Al 11	Cr 19
C 5	Si 12	Ti 18
N 6	P 13	Mn 20
O 7	S 14	Fe 21

Кестеде келтірілген мәліметтерден Mn, Fe элементтері өздеріне сәйкес емес орын алатындығын көруге болады. Мұндай жағдай басқа элементтерде де байқалған.

1869 жылы ақпан айында Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907) жариялаған еңбегінде «Опытъ системы элементовъ, основанной на ихъ атомномъ вѣсъ и химическомъ сходстве» атты кестесін ұсынған.

Бұл еңбегінің нәтижесін былай тұжырымдаған:

1) атомдық салмақтарына тәуелді орналасқан элементтердің қасиеттері де периодты түрде өзгереді;

2) элементтің атомдық салмағы оның қасиетін анықтайды, сондықтан S пен Te; Cl мен I и т.б. қосылыстарының арасында ұқсастық байқалады;

3) алюминий мен кремний элементтерімен ұқсастығы бар элементтер ашылуы керек;

4) ұқсастықты пайдаланып, кейбір элементтердің атомдық салмақтарын түзету қажеттілігі.

Кейін 1871 жылы Д.И.Менделеев өзінің еңбегінде периодтық заңға анықтама беріп, өзінің периодтық жүйесін келтірген. Бұл периодтық жүйенің қазіргі периодтық жүйеден айырмашылығы шамалы. Сонымен қатар, Д.И.Менделеев нөмірлері 44; 68 және 72 тең болу тиісті элементтердің толық сипаттамасын болжаған.

1875 жылы Лекок де-Буабодран атомдық массасы 69,7 тең элемент ашқан. Оны галлий (Ga) деп атаған. Кейін, 1879 жылы Ларс Фредерик Нильсон (1840-1899) және Пер Теодор Клеве (1840-1905) атомдық массасы 45,1 тең элемент алған, бұл элемент

скандий (Sc) деп аталған. 1886 году Клеменс Александ Винклер (1838-1904) атомдық массасы 72,6 тең элемент ашқан, ол германий (Ge) деп аталған.

Д.И.Менделеевтің осы салада жасалған жұмыстарының негізінде периодтық заңға мынадай анықтама берген. *Элементтердің, олардың жай және күрделі қосылыстарының қасиеттері атомдық массаға периодтық түрде тәуелді болады.*

### 3.2 Периодтық заң және периодтық жүйе құрылымы

Атом құрылысы туралы теория периодтық заңның физикалық мәнін ашты. Атом және ядро құрылыстары химиялық элементтің негізгі сипаттамасы ядро заряды екенін дәлелдеді. Ядро заряды ядро құрамындағы протон санымен анықталып, Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі химиялық элементтің реттік номеріне тең екенін дәлелдейді. Д.И. Менделеевтің периодтық заңы қазіргі кезде төмендегідей тұжырымдалады: *химиялық элементтері мен олардың жай және химиялық қосылыстарының түрлері мен қасиеттері атом ядроларының зарядтарына периодты тәуелділікте болады.*

Периодтық жүйенің бірнеше сызбанұсқа түрлері бар.

Элементтердің периодтық жүйесінің қысқапериодты варианты *жеті периодтан* тұрады:

- бірінші, екінші, үшінші периодтар бір қатардан тұрады, олар *кіші периодтар* деп аталады.

- екінші және үшінші периодтар элементтері *типтік* деп аталады.

- төртінші, бесінші, алтыншы және жетінші периодтар - *үлкен периодтар*, олар екі қатардан тұрады (VII - аяқталмаған).

- f-элементтер (актиноидтар мен лантиноидтар) кестенің сыртына шығарылады.

Периодтық номері *бас квант санына (n)* сәйкес болып, осы периодтағы орналасқан элементтің энергетикалық деңгей санын көрсетеді.

Периодтағы элемент санын төмендегі теңдіктер арқылы анықтауға болады:

$$\text{тақ периодтағы: } L_n = \frac{(n + 1)^2}{2}$$



Мысалы, III-периодта:  $\frac{(3+1)^2}{2} = \frac{16}{2} = 8$

жұп периодтарына:  $L_n = \frac{(n+2)^2}{2}$

Мысалы, IV-периодта:  $\frac{(4+2)^2}{2} = \frac{36}{2} = 18$

Сыртқы энергетикалық деңгейде электрон сандарына байланысты элементтер периодтық жүйеде *сегіз топқа* бөлінеді.

Топтар *топшаларға* бөлінеді: *негізгі және қосымша*.

*Негізгі топшалар* s- және p- элементтерден тұрады және оларды *типтік* элементтер құрайды, оларды *A-топша* деп атайды.

Мысалы, II-ші негізгі топша Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra элементтерден тұрады, оның ішінде Be, Mg - типтік элементтер. V-ші негізгі топша p- элементтерінен тұрады: N, P, As, Sb, Bi.

*Қосымша топшалар* d-элементтерден тұрады, оларды *B-топша* деп атайды, ал құрамындағы f-элементтер кесте сыртында орналасады.

Мысалы, VB топшасын V, Nb, Ta, Ns элементтер құрайды.

IA топша элементтерінің сыртқы энергетикалық деңгейде ns электрон бар. IB топша элементтерінің (Cu, Ag, Au) сыртқы деңгейде  $(n-1)d^{10}$  электрон бар, яғни s- деңгейшеден бір электрон ішкі деңгейге ауысып,  $(n-1)d^{10}ns^1$  тұрақты күйге түседі.

IIA және IIB топша элементтерінің сыртқы қабатында  $ns^2$ .

IIIA және IIIB-дан VIIA мен VIIB-ға дейін орналасқан элементтердің сыртқы қабатындағы электрондар саны топ номеріне сәйкес келеді. Мысалы, IIIA-ның сыртқы қабатында  $np^3$  электрон бар, VIIA-ның сыртқы қабатында  $ns^2np^5$  электрон болады.

III A топша  $ns^2 np^1$

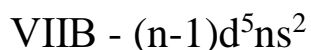
III B топша  $(n-1)d^1ns^2$

VII A топша  $ns^2 np^5$

VII B топша  $(n-1)d^5ns^2$

Қосымша топшасында да негізгі топшадағы элементтерінің сыртқы қабатындағы электрондар саны топша номеріне тең болады:

VIIIB -  $(n-1)d^6ns^2$



VIII топшада әр триаданың соңғы екі d-элементі бұл заңдылыққа бағынбайды. Бұл элементтердің  $(n-1)d$  электрондарының қосындысы сегізден жоғары.

Сутек және гелий атомдары ерекше орын алады; сутек атомы IA тобына және VIIA тобында да орналастыруға болады. Ал гелий атомы  $1s^2$ , VIIIA тобында орналасады.

### 3.3 Периодтық заңның дамуы

Д.И.Менделеевтің ашқан периодтық заңның кейіннен ашылған инертті газдар дәлел болды.

1894 жылы Уильям Рамзай инертті газ аргонды (Ar) ашты, оның атомдық массасы 39,9 тең болған. Ол калий (39,1) және кальций (40,1) арасында орналасуы қажет еді, бірақ оған сәйкес периодтық жүйеде орын болмады. Ол өз орнын инертті газдар гелий (He, күн), неон (жаңа), криптон (жасырын немесе беймәлім) и ксенон (бөтен немесе жат) ашылғанна кейін тапты.

Бұл элементтер периодтық жүйеде сегізінші топты құрды.

Периодтық заңының даму сатысының тағы бір кезеңі ол 1812 жылы Генри Мозли (1887-1915) ашқан жаңалығы: *элементтердің қасиеттерінің периодтық түрде өзгеруі элемент ядрасындағы оң зарядына тәуелді*. Ал элементтің реттік нөмері ядро зарядына тең. Мозлидің нәтижелері элементтердің периодтық жүйеде орналасуының дұрыстығына дәлел болды.

Сонымен, атом құрылысы теориясы элементтердің топтар мен топшаларға бөлінуін де түсіндіреді.

1. Негізгі топшаның элементтерінің сыртқы деңгейіндегі s және p деңгейшелері толады.

2. Қосымша топшаның сыртынан санағанда екінші d деңгейшелері толады.

3. Лантаноидтар мен актиноидтардың сәйкесінше 4f және 5f деңгейшелері толады.

Сонымен әр топша элементтерінің ұқсас электрондық құрылысы бар.

Негізгі топша элементтері атомдарының сыртқы деңгейіндегі электрон саны топ номеріне тең, ал қосымша топшалардың сыртқы деңгейінде екі не бір электрон болады, бірақ ішкі d және f

электрондар да валентті электрон болып саналады. Топ номері химиялық байланыс түзуге қатысатын максималды электрон санын көрсетеді.

Химиялық элементтердің қасиеттерінің период және топ бойынша өзгеруі де атом құрылысына байланысты.

Атом құрылысы теориясы негізінде сутек атомының периодтық жүйедегі орнын түсіндіруге әбден болады. Сутек атомының (H) 1s деңгейінде бір ғана электрон бар, оны ол беріп жіберуі немесе бір электрон қосып алуы мүмкін. Сондықтан, сутек I және VII топтарда орналасқан.

Атом құрылысы теориясы мына элементтердің Ar(39,9), K(39,1), Co(58,9), Ni(58,7) атомдық массасының өсу реті бойынша орналаспау фактісін де түсіндіреді.

Сонымен қатар, осмидің, ирийдің, платина, алтынның атомдық массалары түзетілді.

Мозли жұмыстары сутек пен гелий арасында химиялық элемент болу мүмкін еместігін көрсеткен.

Элементтердің химиялық қасиеттері атомдық массаға емес, ядро зарядының шамасына байланысты.

*Ядро заряды* - элементтің негізгі сипаттамасы екенін ұмытпау қажет.

### **3.4 Элементтер мен олардың қосылыстарының қасиеттерінің периодты түрде өзгеруі**

Элементтердің ядро зарядының өзгеруі осыған байланысты электрон сандарының өзгеруі элементтер мен олардың қосылыстарының қасиеттерінің периодты түрде өзгеруіне әкеледі. Оны төмендегі мысалдардан көруге болады.

Топ және период бойынша атомдарының ядро заряды өседі (кесте 3.1).

Ядро заряды өскен сайын сыртқы энергетикалық деңгейдегі электрон саны артып отырады. Сыртқы энергетикалық қабаттардың электрондық құрылысы олардың химиялық қасиеттерінің ұқсастығын анықтайды. Топ бойынша элементтердің сыртқы деңгейінде электрон саны бірдей болғандықтан, олардың тотығу дәрежесі мен химиялық қосылыстарының қасиеттері ұқсас болады. Кіші периодтарда

элементтердің ядро зарядтары өседі, осыған байланысты олардың сыртқы қабатындағы электрон сандары да өседі, бұл элементтердің тотығу дәрежесінің өсуіне әкеледі. Үлкен периодтарда тотығу дәрежесінің өзгеруі жалпы заңдылыққа бағынады, бірақ кіші периодтарға қарағанда күрделі болады.

Кесте 3.1 – Элементтердің атом зарядының және сыртқы энергетикалық деңгейдегі электрон санының өзгеруі

		Период						
Топ	$ns^1$	$ns^2$	$ns^2np^1$	$ns^2np^2$	$ns^2np^3$	$ns^2np^4$	$ns^2np^5$	$ns^2np^6$
	$+_{11}\text{Na}$	$+_{13}\text{Mg}^{+2}$	$+_{13}\text{Al}^{+3}$	$+_{14}\text{Si}^{+4}$	$+_{15}\text{P}^{+5}$	$+_{16}\text{S}^{+6}$	$+_{17}\text{Cl}^{+7}$	$+_{18}\text{Ar}^0$
	$+_{19}\text{K}^+$							
	$+_{37}\text{Rb}$							
	$+_{55}\text{Cs}$							

*Атомдық және иондық радиус.*

Элементтердің қасиеттерінің өзгеруі (жоғарлауы не төмендеуі) олардың атомдық радиустарының өзгеруіне байланысты.

Атомдық радиустарды қарастырғанда жай заттардың кристалдарындағы *шартты (эффektivті) радиустарын* айтады. Сыртқы қабатындағы электрондар ядромен ең төмен энергиялы байланысады. Олар сыртқы энергетикалық деңгейден үзіліп, оң зарядталған бөлшектер түзе алады, оларды *катиондар* деп атайды.

Сонымен қатар, сыртқы деңгейдегі электрондар басқа атомдардың сыртқы деңгейіне қосылып теріс зарядталған бөлшектерді түзеді, оларды *аниондар* дейді. Бұл кезде бөлшектердің *эффektivті радиустары* өзгереді.

Бұл кестелер (3.2-3.4) атомнан катионға ауысқанда *эффektivті радиус* төмендейтіндігін көруге болады. Аниондарда атомнан аниондарға ауысқанда иондық радиус жоғарылайды (кесте 3.2).

Кесте 3.2 - Кейбір элементтердің атомдық және иондық радиустары

	Li	Na	K	Rb
Атомдық радиус, нм	0,155	0,189	0,236	0,248
Иондық радиус, нм	0,068	0,098	0,133	0,149
	F	Cl	Br	I
Атомдық радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Иондық радиус, нм	0,133	0,181	0,196	0,220

Негізгі топшаларда ядро заряды өскен сайын атомдық және иондық радиустар артады.

Қосымша топшаларда атомдық және иондық радиустар жалпы артады.

Бірақ V және VI периодтағы элементтердің радиустары бірдей болады. Бұл құбылыс осы периодтарда орналасқан элементтердің 4f және 5f қабатшаларының толтырылып, электрондық сығылу пайда болуымен түсіндіріледі. Элементтердің қасиеттерінің қосымша топшаларда осылай өзгеруі *екіншілей периодтық* деп аталады.

Кесте 3.3 - IB топ элементтерінің атомдық және иондық радиустарының өзгеруі

	Cu	Ag	Au
Атомдық радиус, нм	0,128	0,144	0,144
Иондық радиус, нм	0,098	0,113	0,137

Кесте 3.4 - IV B топ элементтерінің атомдық және иондық радиустарының өзгеруі

	Ti	Zr	Hf	Ku
Атомдық радиус, нм	0,146	0,160	0,159	0,160
Иондық радиус, нм	0,064	0,082	0,082	0,078

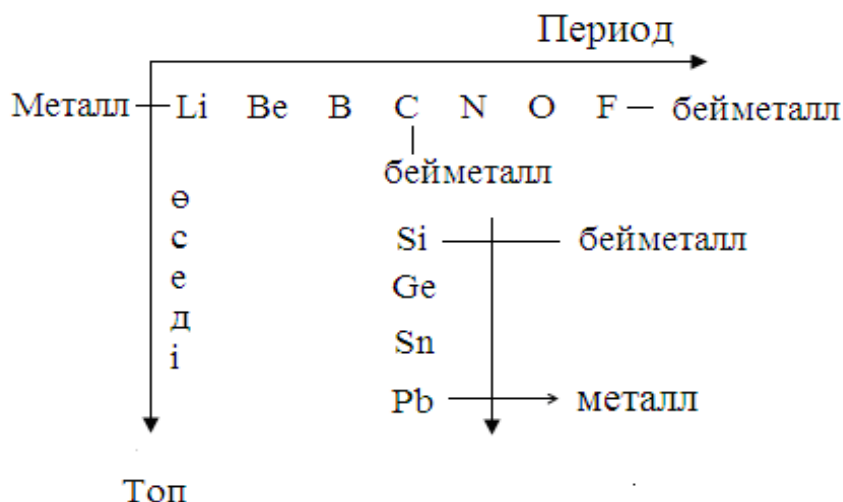
Екіншілей периодтықты жоғарыда келтірілген кестелер мәліметтерінен көруге болады.

Айтылған заңдылықтарға скандий топша элементтері бағынбайды. Периодтарда ядро заряды өскен сайын атомдық радиустары төмендейді. Бұл төмендеу электрондық конфигурациясы  $ns^2np^4$  элементтерінде аяқталып, VII A мен инертті газдарда жоғарылайды. Үлкен периодтарда d- және f- элементтердің радиустарында көп өзгеріс байқалмайды.

### Металдық және бейметалдық қасиеттер.

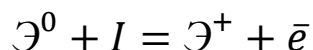
Металдық қасиет период бойынша кемиді, бейметалдық қасиеттер өседі.

Топ бойынша ядро заряды өскен сайын металдық қасиеті артып, бейметалдық қасиеті төмендейді.

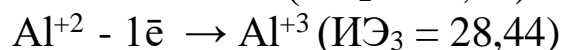
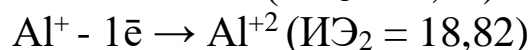
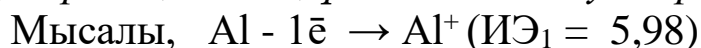


### Иондану энергия, электронға ынтықтық, электртерістік.

Иондану энергиясы - қоздырылмаған атомның сыртқы энергетикалық деңгейінен бір электронды үзіп алуға қажетті энергия шамасы.



$I$ - иондану энергия шамасы, өлшем бірлігі - кДж/моль, эВ/атом. Бұл шама атомның металдық сипаттамасы болып есептеледі. Атомның сыртқы деңгейінде бірнеше электрон болса, онда бірінші, екінші, үшінші иондану энергиясы деп бөледі.



Иондану энергиясының шамасы ядро зарядына байланысты периодтық түрде өзгереді.

Периодта жалпы өседі, бірақта s-элементтерден p-элементтерге ауысқанда ішкі периодтық байқалады: ИЭ<sub>1</sub>: Li - 5,39; Be - 9,32; B - 8,90; C - 11,26; N - 14,54; O - 13,61; F - 17,42. Литийден берилийге дейін артады; B - төмен, әрі қарай C-тен F-ға дейін тағы да артады. Топта ядро заряды өскен сайын ИЭ төмендейді.

Кесте 3.5 - Иондану энергияның (эВ) топ бойынша өзгеруі

IA	Li	Na	K	Rb	Cs
ИЭ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
IB	Cu	Ag	Au		
ИЭ	7,73	7,58	9,23		

Қосымша топшаларда бұл заңдылық сақталады, бірақ d-элементтерінде байқалатын электрондық сығылу эффект әсерінен төмен болады.

*Электронға ынтықтық* - бейтарап атомға электрон қосылғанда бөлінетін энергия:

$$\text{Э} + e^- = \text{Э}^- + F$$

$F$  – электронға ынтықтық, өлшем бірлігі - кДж/моль немесе эВ/атом. Электронға ынтықтық сан жағынан иондану энергиясына тең, бірақ таңбасы қарама-қарсы болады.

Электронға ынтықтық иондану энергияға ұқсас периодтық жүйеде ядро зарядына байланысты периодтық жүйеде белгілі заңдылықта және периодтық түрде өзгереді.

Төменде кейбір элементтердің электронға ынтықтығы көрсетілген:

Э	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
эВ	0,2	-2,5	2,4	1,27	-0,21	1,467	3,2	-0,3

Келтірілген сандардан ең жоғары электронға ынтықтық VIIA элементтерінде екенін көруге болады, олардың сыртқы деңгейінде  $ns^2np^5$  электрондар болады. Ең төмен немесе теріс

мәндер  $ns^2$ ,  $ns^2np^6$  немесе жартылай толтырылған р-деңгейшелері бар  $ns^2np^3$  элементтерінде.

*Атомның электртерістігі (ЭТ)* - ортақ электрондарды өзіне қарай тартқыш қабілетін сипаттайтын салыстырмалы шама.

*Электртерістік* - шартты салыстырмалы түсінік, өлшемсіз, ол атомның металдық немесе бейметалдық қасиетін сипаттайды. Оны шартты түрде иондану энергия мен электронға ынтықтың жарты қосындысымен анықтауға болады:

$$X = \frac{1}{2}(I + F)$$

Полинг шкаласы бойынша электртерістігі ең жоғары элементке фтор жатады, оның электртерістігі 4,0 тең. Кестеде кейбір элементтердің электртерістігі келтірілген. Кестеде s-, р-элементтерден тұратын кіші периодтарда ядро заряды өскен сайын элементтердің электртерістігі жоғарлайтындығын көруге болады. Үлкен периодтарда жалпыма бұл заңдылық сақталады, бірақ d- элементтерінде ЭТ аса көп өзгермейді. Негізгі топшаларда ядро заряды өскен сайын ЭТ кемиді, ал қосымша топшаларда жалпы заңдылық сақталғанымен ондай өзгеру баяу болады.

Кесте 3.6 - Кейбір элементтердің электртерістігі

H 2,2						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,2	Br 3,0
				Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7

*Тотықсыздандырғыш және тотықтырғыш қасиеттер.*

Элементтердің тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш қасиеттері иондану энергиясы, электронға ынтықтық, электртерістік ұғымдармен тығыз байланысты. Неғұрлым



элементтің иондану энергиясы төмен, оның тотықсыздандырғыш қасиеті соғұрлым жоғары болады. Барлық металдар тотықсыздандырғыш қасиет көрсетеді. Неғұрлым элементтің электртерістік шамасы жоғары, тотықтырғыш қасиеті соғұрлым жоғары болады. Фтор ең күшті тотықтырғыш, ал френций ең күшті тотықсыздандырғыш.

Топ бойынша ядро зарядының саны өскен сайын элементтердің тотықсыздандырғыш қасиеті өседі, себебі оның иондану энергиясы төмендейді, сыртқы қабатындағы электронның беру қабілеті артады.

Период бойынша ядро зарядының саны өскен сайын элементтердің тотықтырғыш қасиеті артады, себебі оның электртерістігі жоғарылап, электронды қосып алу қабілеті өседі.

	тотықтырғыш қасиеті артады 						
Тотықсыздандырғыш қасиеті артады 	Период						
	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na						Cl
	K						Br
	Rb						I
	Cs						
Топ							

### *Элемент оксидтері.*

Топ бойынша жоғарыдан төмен қарай элементтердің металдық қасиетінің күшеюінен оксидтердің де негіздік қасиеті артады.

Период бойынша элементтердің оксидтерінің қасиеті негіздіктен амфотерлікке, одан қышқылдыққа ауысады, яғни қышқылдық қасиеті артады.

	қышқылдық қасиеті артады					Период
негіздік қасиеті	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{BeO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$	
↓	негіздік	амфотерлі		қышқылдық		
а	$\text{Na}_2\text{O}$					
р	$\text{K}_2\text{O}$					
т	$\text{Rb}_2\text{O}$					
а	$\text{Cs}_2\text{O}$					
д						
ы						
↓						
Топ						

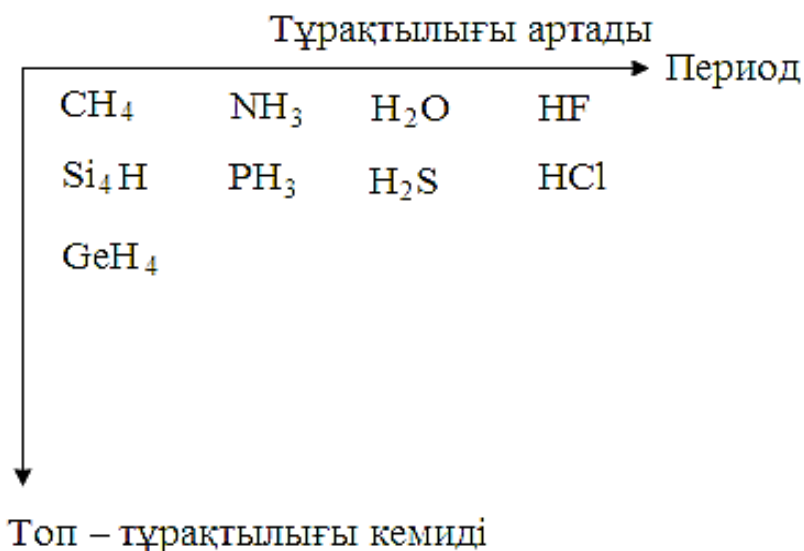
*Гидроксидтер қасиеттерінің өзгеруі.*

	қышқылдық қасиеті артады				Период		
	$\text{NaOH}$	$\text{Mg(OH)}_2$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HClO}_4$
	негіздік		амфотерлі	қышқылдық			
	$\text{KOH}$		қышқылдық күші азаяды	$\text{H}_2\text{CO}_3$			
	$\text{RbOH}$			$\text{H}_2\text{SiO}_3$			
	$\text{CsOH}$			$\text{Ge(OH)}_4$			
				$\text{Pb(OH)}_4$			
↓							
Топ							

Топ бойынша гидроксидтердің негіздік қасиеттері жоғарыдан төмен қарай артады, өйткені ядро заряды өскен сайын гидроксид иондары атом ядросынан қашықтайды, нәтижесінде диссоциялану процесінің жүруі жеңілдейді.

Периодта гидроксидтердің негіздік қасиеттері, оксидтер қасиеті сияқты, амфотерліден қышқылдық қасиетке ауысады. Бұны элементтердің металдық қасиетінің азайып, бейметалдық қасиетінің амфотерлілік арқылы күшеюмен түсіндіруге болады.

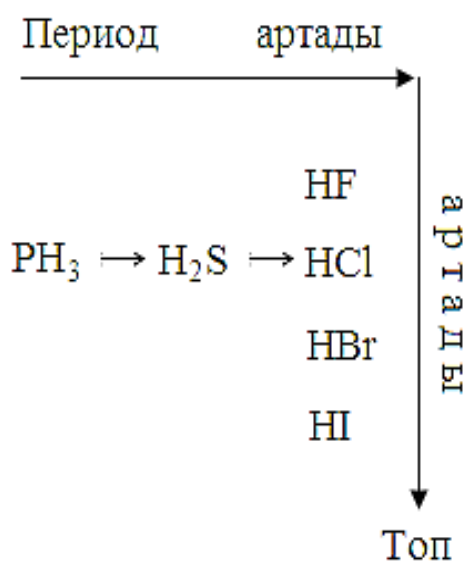
*Сутекті қосылыстар тұрақтылығының өзгеруі.*



Топта жоғарыдан төмен қарай сутекті қосылыстардың тұрақтылығы азаяды. Себебі элемент атомының радиусы өсіп, сутегі атомы мен элемент атомы арасындағы тартылыс күші әлсірейді.

Период бойынша сутекті қосылыстардың тұрақтылығы артады. Өткені атомның ядро заряды өсіп, атом радиусы кішірейеді.

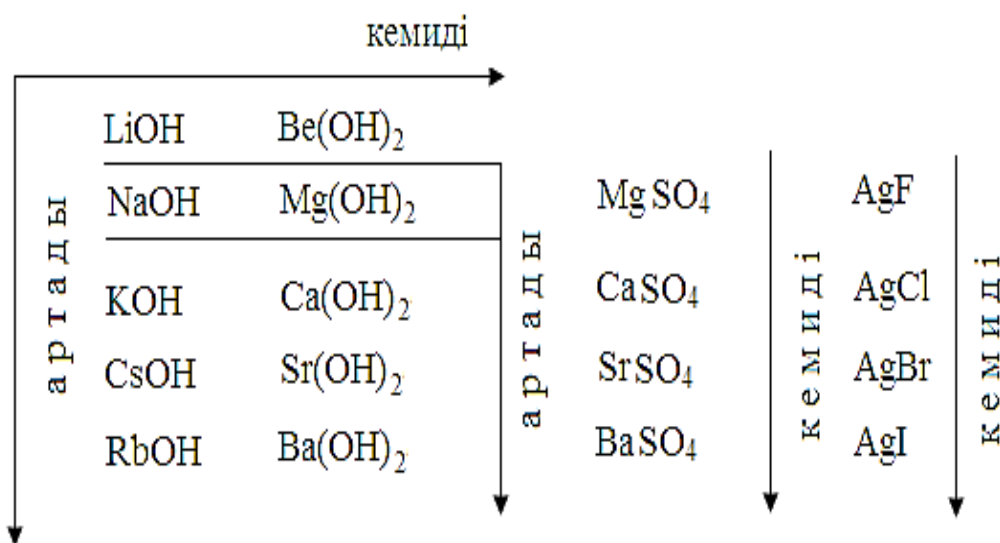
*Сутекті қосылыстардың қышқылдық қасиеттері.*



Топ бойынша жоғарыдан төмен қарай бейметалдардың атом радиустары өскендіктен, олардың сутекті қосылыстардың қышқылдық қасиеті артады. Сондықтан сутекті қосылыстардың сулы ерітінділерде диссоциациялануы жеңілдейді.

Период бойынша сутекті қосылыстардың қышқылдық қасиеті артады.

### *Қосылыстардың судағы ерігіштігі.*



Көптеген қосылыстардың ерігіштігі элементтің периодтық жүйедегі орнымен тығыз байланысты.

Мысалы, негізгі топшадағы элементтердің гидроксидтерінің судағы ерігіштігі металл ионының радиусының өсуінен және металл катионы мен анион арасындағы байланыстың әлсіреуінен артады, ал сульфаттардың, хлоридтердің ерігіштігі азаяды.

### *Оттекті қышқылдардың күші.*

Оттекті қышқылдардың күшінің периодтық жүйеде өзгеруі күрделі болып келеді. Ол көптеген жағдайға байланысты болады. Егерде тек бір периодтағы элементтер түзетін қышқылдарды қарастырса, онда жалпы тәуелділікті байқауға болады. Мысалы,

		Қышқылдық күші артады →			
		Период →			
Қышқылдардың күші төмендейді ↓	Топ ↓	Si H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> әлсіз	P H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> әлсіз	S H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> күшті қышқыл	Cl HClO <sub>4</sub> күшті қышқыл
				H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> әлсіз қышқыл	
				H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub> әлсіз қышқыл	

Бұл мысалдан кремнийден хлорға қарай қышқылдардың күші артатындығын көруге болады. Бір топты қарастырса, онда ядро заряды өскен сайын оттекті қышқылдарының күші төмендейтіндігін байқалады.

### 3.5 Есептерді шығару мысалдары

*Мысал 1.* Радиоактивті ыдырау реакциясын жазыңдар

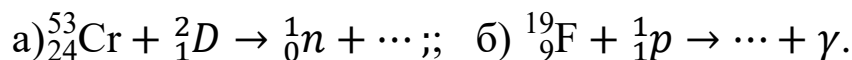
- 1)  ${}_{92}^{238}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$ ;
- 2)  ${}_{90}^{234}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-}$ ;
- 3)  ${}_{6}^{11}\text{C} \xrightarrow{\beta^+}$ ;
- 4)  ${}_{19}^{40}\text{K} \xrightarrow{\text{K}}$ .

*Шешуі.*

а) теңдікті мына түрде жазуға болады:

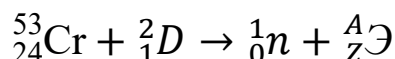
- 1)  ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_2^4\text{He} + {}_{90}^{234}\text{Th}$
- 2)  ${}_{90}^{234}\text{Th} \rightarrow {}_{+1}^0e^- + {}_{91}^{234}\text{Pa}$
- 3)  ${}_{6}^{11}\text{C} \rightarrow {}_{+1}^0e^+ + {}_{7}^{11}\text{N}$
- 4)  ${}_{19}^{40}\text{K} + {}_{+1}^0e^- \rightarrow {}_{18}^{40}\text{Ar} + h\nu$

*Мысал 2.* Берілген ядролық реакцияларды аяқтаңыз:



*Шешуі.*

а) берілген теңдікті былай жазуға болады:

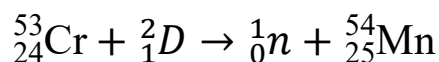


Жоғары индекстерден А табуға болады:

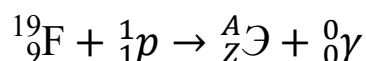
$$53 + 2 = 1 + A, \text{ сонда } A = 54.$$

Төменгі индекстерден Z табылады:  $24 + 1 = 0 + Z$ , осыдан  $Z = 25$ .

Сонда  ${}_{25}^{54}\text{Э}$  - марганецтің изотопы.



б) екінші теңдік былай жазылады:



Жоғары индекстерден А табылады:  $19 + 1 = A + 0$ ;  $A = 20$ .

Төменгі индекстерден Z:  $9 + 1 = Z + 0$ ;  $Z = 10$ . Сонда  ${}_{10}^{20}\text{Э}$  - неон изотопы.

*Мысал 3.* Радиоактивті ыдыраудың константасы  $1,7 \cdot 10^{-17} \text{ с}^{-1}$ . Калий-40 изотопының неше атомынан әр секундта бір ядро ыдырайды?

*Шешуі.*

$$\frac{1}{\lambda} = c$$

Мұндағы  $c$  – радиоактивті элементтің өмір сүру уақытының орташа шамасы, бұл бір секундта қанша атомнан бір ядро ыдырататындығын сипаттайды. Сонда

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{(1,7 \cdot 10^{-17})} = 6 \cdot 10^{16}$$

Бір секундта  $6 \cdot 10^{16}$  ядродан К-40 изотопынан бір ядро ыдырайды.

*Мысал 4.* Уран минералында радий мен уранның тепе-теңдік массаларының қатынасы  $3,3 \cdot 10^{-7}:1$  тең. Радийдің жартылай ыдырау периоды 1600 жылға тең. Осы мәліметтерге сүйеніп, уранның жартылай ыдырау периодын анықтауға болады ма?

*Шешуі.* Радиактивті қатарларда тепе-теңдік күй мына теңдіктермен сипатталады:

$$\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 \dots = const$$

мұндағы  $n$  – дәл уақыттағы радиоактивті изотоптың атом саны.

Сондықтан,

$$\lambda(U) \cdot n(U) = \lambda(Ra) \cdot n(Ra)$$

$\lambda$  мен  $T_{1/2}$  кері пропорционалды болғандықтан былай жазуға болады:

$$\frac{n(U)}{T_{1/2}(U)} = \frac{n(Ra)}{T_{1/2}(Ra)}$$

немесе

$$T_{1/2}(U) = \frac{n(U) \cdot T_{1/2}(Ra)}{n(Ra)}$$

$$T_{1/2}(U) = \frac{1 \cdot 1600 \cdot 226}{238 \cdot 3,3 \cdot 10^{-7}} = 4,5 \cdot 10^9 \text{ жыл}$$

*Мысал 5.* Радийдің жартылай ыдырау периоды 1617 жыл. 1) Радийдің радиактивті ыдырау константасын анықтаңыз; 2) Бір секундта радийдің неше атомынан радийдің неше атомы ыдырайды?

*Шешуі.*

$$1) \lambda \cdot T_{1/2} = 0,693, \text{ онда } \lambda(Ra) = 0,693/T_{1/2}$$

$$(Ra) = 0,693/(1617 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600) = 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$$

2) егер

$$\lambda(Ra) = 1,36 \cdot 10^{-11} \approx 1,4 \cdot 10^{-11} = 14 \cdot 10^{-12} = 14/10^{12}$$

онда  $10^{12}$  атомнан 1 с радийдің 14 атомы ыдырайды.

*Мысал 6.* Радиактивті ыдырауда бөлінген гелийдің көлемі бойынша Авогадро тұрақтысын есептеңіз. Егер 1 г радийдің радиоактивті ыдырау нәтижесінде  $5,03 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3$  (қ.ж) гелий бөлінді.

*Шешуі.* Радийдің 1 г массасынан бір секундта көлемі  $5,03 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3$  (қ.ж) гелий бөлінеді. Бұл көлемде  $13,6 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -бөлшек бары анықталған. Сонда,

$$\begin{array}{l} 5,03 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ -----} 13,6 \cdot 10^{10} \\ 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \text{ -----} x \end{array}$$

$$x = (22,4 \cdot 10^3) \cdot (13,6 \cdot 10^{10}) / (5,03 \cdot 10^{-9}) = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ бөлшек.}$$

$$N_A = 6,06 \cdot 10^{23} \text{ бөлшек бар.}$$

*Мысал 7.* Сутек атомындағы екінші энергетикалық деңгейдегі электронның энергиясын (эВ) есептеңіз.

*Шешуі.* Квант теориясы бойынша сутек атомының электронның кез-келген деңгейде мына теңдікпен анықталады.

$$E = -13,60 \frac{Z^2}{n^2}$$

мұнда  $Z$  – атомның ядро заряды;  $n$  – энергетикалық деңгейдің номері.

Теңдеудегі минус энергияның жұмсалатындығын көрсетеді.

Сонда:

$$E = 13,60 \cdot 0,5^2 \text{ эВ} = 3,40 \text{ эВ.}$$

*Мысал 8.* Электронның қозғалыс жылдамдығы  $2 \cdot 10^8$  м/с. Электронның толқын ұзындығын есептеңіз.

*Шешуі.* Электронның қозғалыс жылдамдығы мен толқын ұзындығы  $\lambda$  арасындағы тәуелділік де Бройль теңдігімен анықталады, яғни

$$\lambda = h / (m \cdot v)$$

мұнда:

$h$  – Планк тұрақтысы, ол  $6,6262 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;

$m$  – электрон массасы,  $9,108 \cdot 10^{-31}$  кг тең.

Сонда



$$\lambda = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{9,108 \cdot 10^{-31} \cdot 2 \cdot 10^8} = 0,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}$$

*Мысал 9.* Сутек спектріндегі Бальмер сериясына сәйкес келетін фотон массасын есептеңіз  $\lambda = 6563 \cdot 10^{-10}$  м.

*Шешуі.* Фотонның массасы тыныштық күйдегі массасы нөлге тең. Қозғалыс күйдегі фотонның массасы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\lambda = h / (m \cdot c)$$

мұндағы  $c$  – жарық жылдамдығы  $3 \cdot 10^8$  м/с;  $m$  – фотон массасы.

Сонда

$$m = \frac{h}{\lambda \cdot c} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{6563 \cdot 3 \cdot 10^8} \text{ кг} = 3,3 \cdot 10^{-36} \text{ кг}$$

*Мысал 10.* Сутек атомында электронның 3-ші деңгейден 4-ші деңгейге ауысу энергиясын есептеңіз. Бұл сутек спектрінің қандай сериясына жатады?

*Шешуі.* Ауысу энергиясы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\Delta E = K \left( \frac{1}{n_{\text{жақын}}^2} - \frac{1}{n_{\text{алыс}}^2} \right) K = 1312 \text{ кДж/моль}$$

Сонда

$$\Delta E = K \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 63,78 \text{ кДж/моль}$$

$n_{\text{жақын}} = 3$  тең болғандықтан, бұл Пашен сериясы болады.

*Мысал 11.* Бір квант жарықтың (фотонның) энергиясы  $3,06 \cdot 10^{-19}$  Дж. Бұл қандай толқын ұзындығына, тербеліс жиілігі және толқын санына сәйкес келеді?

*Шешуі.* Есеп мазмұны бойынша:

$$E = h \cdot \nu = 3,06 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Сонда

$$\nu = \frac{3,06 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 4,62 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$$

Толқын ұзындығы:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^8}{4,62 \cdot 10^{14}} = 649 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 649 \text{ нм}$$

Тербеліс жиілігі:

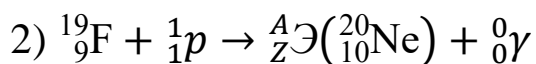
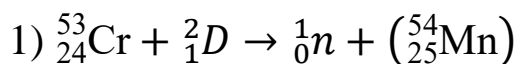
$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

$$\nu = \frac{1}{649 \cdot 10^{-9}} = 1,54 \cdot 10^4 = 15400 \text{ см}^{-1} \text{ нм}$$

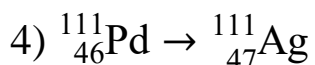
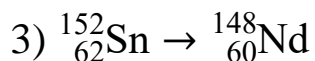
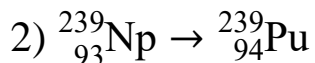
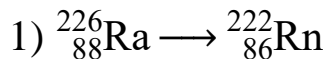
Алынған мәліметтер сәулелену спектрдің қызыл ауданына жататындығын көрсетеді.

### 3.6 Өзіндік жұмысты орындауға арналған тапсырмалар

1. Элемент мына квант сандармен сипатталады:  $n=6$ ;  $l=1$ ;  $m=0$ ;  $s=1/2$ . Бұл қандай элемент?
2. Күкірттің қалыпты жағдайда тотығу дәрежесі  $+6$  және  $-2$  тең болғанда электрондық құрылысын және электрон санын көрсетіңіз.
3. Магний және цирконий атомдарында электрондардың қосынды спиндері нешеге тең (сыртқы және ішкі қабатта)
4. Мына химиялық теңдеулерді аяқтаңыз:
  - 1)  ${}_{90}^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$
  - 2)  ${}_{93}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-}$
  - 3)  ${}_{27}^{55}\text{Co} \xrightarrow{\beta^+}$
  - 4)  ${}_{19}^{40}\text{K} + {}_{+1}^0e^- \rightarrow$
5. Мына ядролық реакцияларды аяқтаңыз.



6. Радиоактивтіктің қандай түріне жатады?



7.  ${}_{81}^{203}\text{Tl}$  және  ${}_{81}^{205}\text{Tl}$  - орташа салыстырмалы атомдық массасы 204,38. Изотоптардың массалық үлесі нешеге тең?

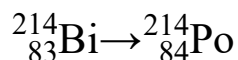
8. Элемент мына квант сандарымен сипатталады:  $n=4$ ;  $l=1$ ;  $m=-1$ ,  $0$ ;  $s=1/2$ . Бұл қандай элемент?

9. Азоттың қалыпты жағдайда тотығу дәрежесі +5 және -3 тең болғанда электрондық құрылысын және электрон санын көрсетіңіз.

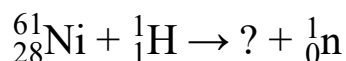
10. Молибден атомында неше жұптаспаған электроны бар?

11. Мыс пен қалайы атомдарында электрондардың қосынды спиндері нешеге тең (сыртқы және ішкі қабатта)?

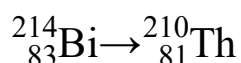
12. Қандай радиоактивті ыдырау нәтижесінде мына өзгеріс байқалады?



13. Мына теңдікті аяқтаңыз:



14. Қандай радиоактивті ыдырау нәтижесінде мына өзгеріс байқалады?



15. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}_{37}^{86}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-}$

16. Селен элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

17. Молибден элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

18. Элемент мына квант сандарымен сипатталады:  $n=6$ ;  $l=1$ ;  $m=0$ ;  $s=1/2$ . Бұл қандай элемент?

19. Элемент мына квант сандарымен сипатталады:

$n=4$ ;  $l=1$ ;  $m=-1, 0$ ;  $s=1/2$ . Бұл қандай элемент?

20. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}^{18}_{9}\text{F} \xrightarrow{\beta^+}$

21.  $\text{Mo}^{+6}$  электрондық формуласын жазыңыз.

22. Вг элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

23. Индийдің атомдық массасы 113 және 115 тең екі изотопы бар және оның салыстырмалы атомдық массасы 114,82 тең. Изотоптардың массалық үлестерін есептеңіз.

24. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$

25. Вг электрондық формуласын жазыңыз.

26. Галлийдің атомдық массасы 69 және 71 тең екі изотопы бар және оның салыстырмалы атомдық массасы 69,72 тең. Изотоптардың массалық үлестерін есептеңіз.

27. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}^{235}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$

28.  $\text{Zn}^{+2}$  электрондық формуласын жазыңыз.

29. Ті элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

30. Кремнийдің мына изотоптары бар:  ${}^{28}\text{Si}$  (92,21 %);  ${}^{29}\text{Si}$  (4,70 %);  ${}^{30}\text{Si}$  (3,09 %). Кремнийдің салыстырмалы атомдық массасын есептеңіз.

31. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}^{239}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\alpha}$

32. Г электрондық формуласын жазыңыз.

33. Nb элементіне атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

34. Мыстың атомдық массасы 63 және 65 тең екі изотопы бар және оның салыстырмалы атомдық массасы 63,54 тең. Изотоптардың массалық үлестерін есептеңіз.

35. Гейзенбергтің анықталмағандық принципі. Шредингердің толқындық функциясы. Орбиталь.

36. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}_{90}^{234}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-}$

37.  $\text{Pb}^{+2}$  электрондық формуласын жазыңыз.

38. Со элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

39. Күмістің мына изотоптары бар (%):  ${}^{107}\text{Ag}$ - 51,35;  ${}^{109}\text{Ag}$ -48,65. Күмістің орташа салыстырмалы атомдық массасын есептеңіз.

40. Квант сандары, олардың сипаттамалары.

41. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}_{93}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-}$

42.  $\text{Sn}^{+2}$  электрондық формуласын жазыңыз.

43. Ru элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

44. Литийдің мына изотоптары бар (%):  ${}^7\text{Li}$  -92,58;  ${}^6\text{Li}$ -7,42. Литийдің орташа салыстырмалы атомдық массасын есептеңіз.

45. Периодтық заң және периодтық жүйе, оның түрлері, құрылысы, периодтар, топтар.

46. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}_{37}^{86}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-}$

47. I электрондық формуласын жазыңыз.

48.  $\text{As}^{+5}$  электрондық формуласын жазыңыз.

49. Таллийдің массасы 203 және 205 тең екі изотопы бар және оның салыстырмалы молекулалық массасы 204,37 тең. Изотоптардың массалық үлестерін есептеңіз.

50. Иондану энергиясы, электронға ынтықтық, электртерістік, олардың периодтық жүйеде өзгеру реті.

51. Мына теңдікті аяқтаңыз:  ${}_{83}^{214}\text{Bi} \rightarrow {}_{81}^{210}\text{Tl}$

52.  $\text{Cr}^{+6}$  электрондық формуласын жазыңыз.

53. Mn элементіне атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

54. Ренийдің мына изотоптары бар (%):  $^{185}\text{Re}$  - 37,07;  $^{187}\text{Re}$  62,93. Орташа салыстырмалы атомдық массасын есептеңіз.
55. Қандай радиоактивті ыдырау нәтижесінде бұл өзгеріс байқалады:  $^{214}_{83}\text{Bi} \rightarrow ^{214}_{84}\text{Po}$
56. Мыстың мына изотоптары бар (%):  $^{63}\text{Cu}$  - 69,1;  $^{65}\text{Cu}$  30,9. Орташа салыстырмалы атомдық массасын есептеңіз.
57. Ядро заряды, электрон саны, тотығу дәрежесі, тотығу-тотықсыздану қасиеттері, олардың периодтық жүйеде өзгеруі.
58. Қандай радиоактивті ыдырау нәтижесінде бұл өзгеріс байқалады:  $^{239}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{234}_{91}\text{Ra}$
59.  $\text{Mn}^{+7}$  электрондық формуласын жазыңыз.
60.  $\text{Zn}$  элементіне атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.
61. Темірдің мына изотоптары бар (%):  $^{54}\text{Fe}$  - 5,82;  $^{56}\text{Fe}$  - 91,66;  $^{57}\text{Fe}$  - 2,19;  $^{58}\text{Fe}$  - 0,33. Орташа салыстырмалы молекулалық массасын есептеңіз.
62. Мына теңдікті аяқтаңыз:  $^{61}_{28}\text{Ni} + ^1_1\text{H} \rightarrow ? + ^1_0\text{n}$
63.  $\text{Mn}^{+2}$  электрондық формуласын жазыңыз.
64.  $\text{Te}$  элементіне атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.
65. Калийдің мына изотоптары бар (%):  $^{39}\text{K}$  - 93,10;  $^{40}\text{K}$  - 0,01;  $^{41}\text{K}$  - 66. Орташа салыстырмалы атомдық массасын есептеңіз.
67. Бордың постулаттары. Сутек атомының спектрі.
68. Мына теңдікті аяқтаңыз:  $^{57}_{25}\text{Mn} \xrightarrow{\beta^-}$
69.  $\text{Pb}^{+4}$  электрондық формуласын жазыңыз.
70.  $\text{Fe}$  элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.
71. Күмістің орташа салыстырмалы атомдық массасы 107,87 және оның молекулалық массасы 120 мен 109 екі изотопы бар. Осы изотоптардың массалық үлестерін есептеңіз.
72.  $\text{Cl}$  элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.

73. Бордың бірінші постулаты, оның мәні.
74.  $Ti^{+4}$  электрондық формуласын жазыңыз.
75. Cr элементінің атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.
76. Бордың екінші постулаты, оның мәні.
77.  $Ca^{2+}$  электрондық формуласын жазыңыз.
78.  $Pb^{2+}$  электрондық формуласын жазыңыз.
79. Бордың үшінші постулаты, оның мәні.
80.  $K^{+}$  электрондық формуласын жазыңыз.
81. Cu элементіне атом құрылысы тұрғысынан толық сипаттама беріңіз.
82. Гейзенбергтің анықталмаған принципі.
83. Хунд және Паули принциптері.
84. Клечковский ережелері.
85.  $Ni^{2+}$  электрондық формуласын жазыңыз.
86.  $V^{5+}$  электрондық формуласын жазыңыз.
87. Төмендегі бөлшектер өзара изоэлектронды бола алады ма?

- |                       |                              |                             |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1) He және $Li^{+}$ ; | 2) $Se_2^{2-}$ және $Br_2$ ; | 3) NO және $O_2^{+}$ ;      |
| 4) $F_2$ және CF;     | 5) $N_2$ және $P_2$ ;        | 6) $P^{3-}$ және $Cl^{-}$ ; |
| 7) CO және $N_2$ ;    | 8) $CN^{-}$ және $N_2$ ;     | 9) $CN^{-}$ және CO;        |
| 10) O және $N^{-}$ ;  | 11) $CN^{-}$ және $NO^{+}$ . |                             |

## 4 ХИМИЯЛЫҚ БАЙЛАНЫС

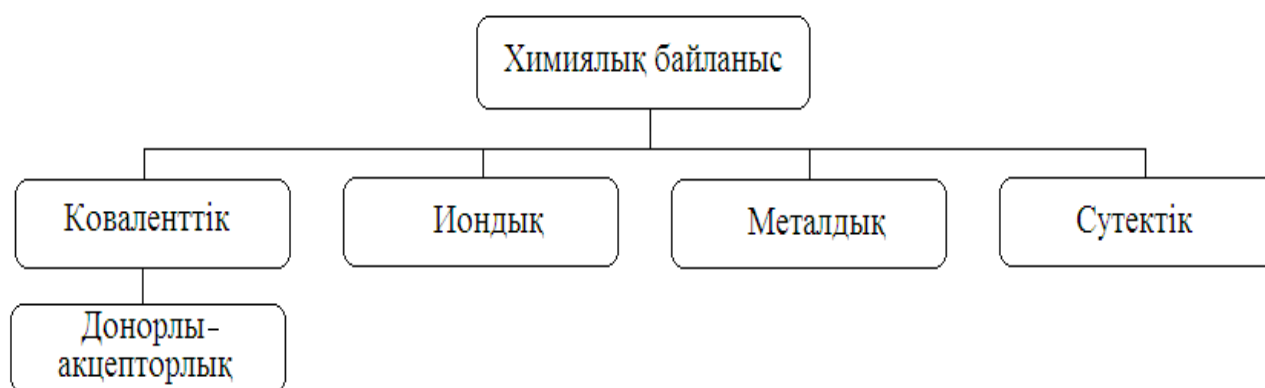
Химиялық байланыс көбіне атомдардың аяқталмаған энергетикалық деңгейлерінде орналасқан электрондардың, яғни атомдардың валенттік электрондардың қатысуы нәтижесінде түзіледі. Химиялық әрекет нәтижесінде атомдардың энергетикалық деңгейлері аяқталуға тырысады, яғни *октет* түзуге ұмтылады.

s- және p- элементтерінде химиялық байланыс түзуде сыртқы энергетикалық деңгейде орналасқан электрондар қатысады, ал d- элементтерді сыртқы қабаттағы s- орбитальда орналасқан электрондармен қатар, ішкі қабатта орналасқан d- электрондар да қатысады.

Екі немесе одан да көп атомдар бір-біріне жақындағанда жүйенің энергиясы (кинетикалық және потенциалдық энергияларының) қосындысы төмендегенде *химиялық байланыс* түзіледі.

*Молекула* дегеніміз химиялық байланыс нәтижесінде екі немесе одан да көп атомдар арасында түзілетін дискретті бейтарап бөлшек.

Химиялық байланыстардың мына түрлерін ажыратады:



### 4.1 Коваленттік байланыс

*Коваленттік байланыс* - атомдардың жұптаспаған (дара) электрондарының жұптасып, ортақ электрондар жұбын түзу арқылы пайда болатын химиялық байланыс.

Коваленттік байланысты *полюссіз* және *полюсті* деп ажыратады.





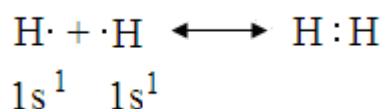
Полюссіз байланыс бірдей атомдар арасында пайда болады, оны *гомоядролық байланыс* деп атайды.

Мысалы, Н-Н, -О-О-;  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ;  $=\text{N}-\text{N}=\text{}$  және т.б. атомдар арасында.

Екі атомдық гомоядролық молекуланың түзілуін сутек молекуласының  $\text{H}_2$  мысалында қарастыруға болады. Сутек атомының электрондық конфигурациясы  $1s^1$ . Сутек атомы тұрақты толтырылған s- орбиталь түзу үшін екі мүмкіндігі бар:

1. сутектің екі атомы сутектің екінші атомының бір электронын қосып алып,  $1s^2$  электронды конфигурациялы  $\text{H}^-$  анионын түзе алады, екінші атом  $\text{H}^+$  катионы болады, немесе

2. екі атом электрондарын жұптастырып, сутек  $\text{H}_2$  молекуласын түзеді.



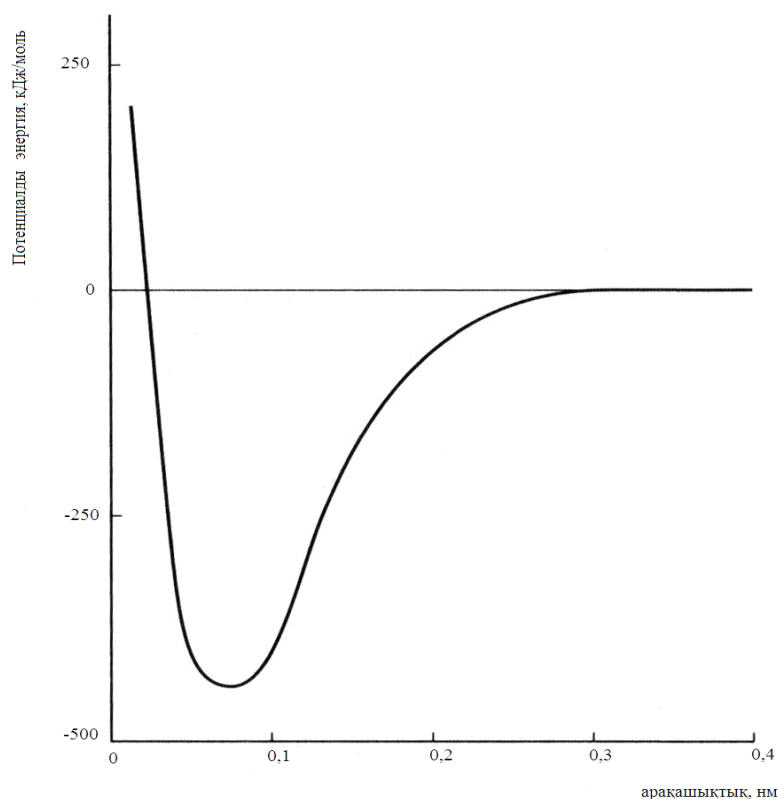
Екі атом бір-біріне жақындағанда *коваленттік байланыс* түзіледі, себебі электрондардың жұптасуы энергетикалық тиімді болады.

Бір-бір электронды екі сутек атомдары бір-біріне жақындағанда төрт түрлі әрекет болуы ықтимал:

- 1) электрондардың бір-бірінен тебісуі;
- 2) протондардың бір-бірінен тебісуі;
- 3) бір атом ішіндегі протон мен электрон арасындағы тартылыс;
- 4) екі атом арасындағы протон мен электрон арасындағы тартылыс;

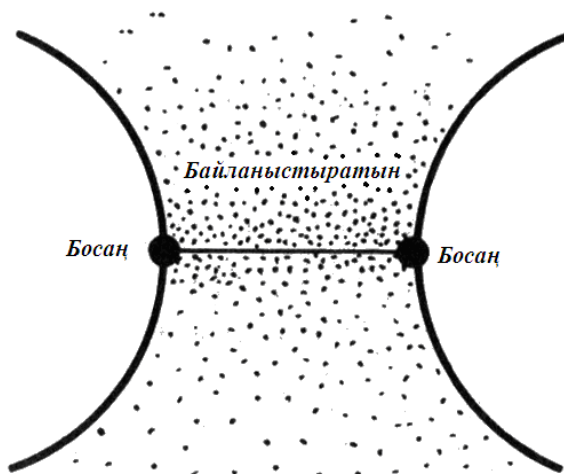
Осы төрт әрекеттің ішінде 1, 2 пункттардағы әрекеттердің маңызы зор.

Жүйенің потенциалдық энергиясы атомдар арақашықтығына байланысты өзгеруі 4.1 суретте көрсетілген.



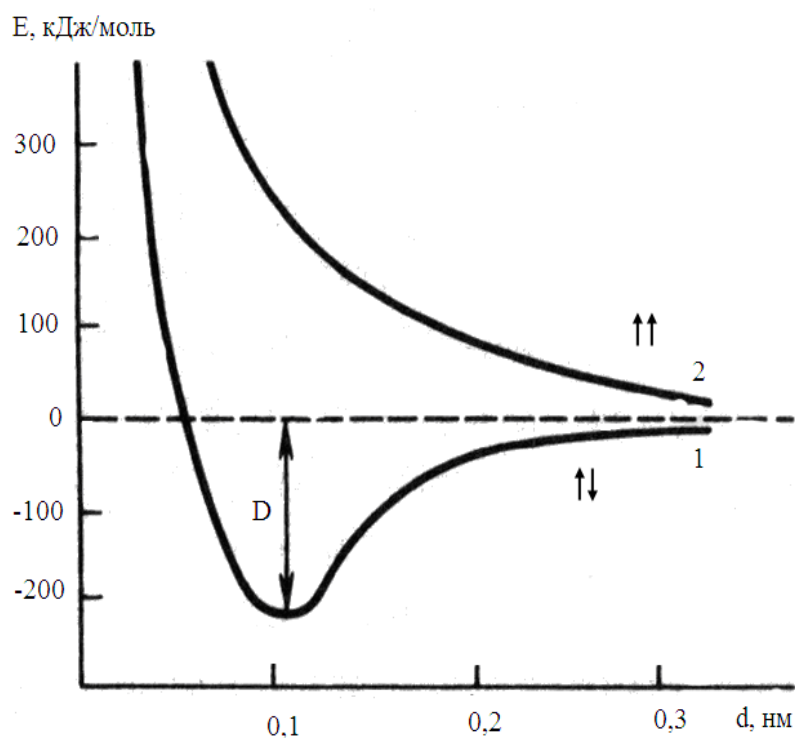
Сурет 4.1- Жүйенің потенциалды энергиясының сутектің екі атомы арақашықтығына тәуелділігі

Қисықтағы минимум сутек  $H_2$  молекуласындағы ядролар арасындағы тепе-теңдікке сәйкес келеді. Тепе-теңдік күйде жүйенің потенциалды энергиясы ең төмен (минимальды) мәнде болады. Екі протон арасында электрондар орналасу мүмкіндігіне байланысты молекулада екі аудан болады: *байланыстыратын* және *босаң* аудандар (сурет 4.2).



Сурет 4.2 -  $H_2^+$  молекулярлық ионның байланыстыратын және босаң аудандары

Егер электрон байланыстыратын ауданда орналасса, онда молекула түзіледі. Электрон босаң ауданда болса, онда химиялық байланыс түзілмейді. Химиялық байланыс протондар мен электрондар арасындағы электростатикалық күштер тартылыс нәтижесінде түзіледі. Бұл кезде жүйенің толық энергиясы төмендейді (сурет 4.3).



Сурет 4.3 -  $H_2^+$  молекулярлық ионының электронын байланыстыратын (қисық 1) және босаң (қисық 2) болуының потенциалдық энергиясының өзгеруі

Энергия мен электрондық тығыздық Шредингер теңдігі бойнша тек  $H_2^+$  бөлшекке есептелген. Бұл есептеулер алдымен тартылыс күштер жоғары, содан соң тебіліс күштер жоғары болатындығын сипаттайды. Сондықтан, суретте көрсетілгендей алдымен жүйе энергиясы біртіндеп төмендейді, минимумға жеткеннен кейін жоғарылайды. Келтірілген қисықтағы минимум жүйенің тұрақты күйіне сәйкес болады.

Электронның осы жағдайындағы энергетикалық деңгейін *байланыстыратын* деп атайды және оны  $\sigma$ - (сигма) әрпімен белгілейді.

4.3-ші суреттегі *екінші қисық* молекула түзілмейтін жағдайды сипаттайды, бұл кезде қисықта минимум болмайды. Бұл жағдай электрондар ядроның ар жағында болғанда байқалады, яғни *босаң* ауданда.

Электронның бұл жағдайындағы энергетикалық деңгейін *босаң* деп, оны  $\sigma^*$  белгісімен белгілейді.

Химиялық байланыс төмендегі жағдайда түзіледі:

- 1) электрондардың ядро айналасында қозғалыс нәтижесінде;
- 2) ядролардың арасы жақындағанда және ядролар арасындағы теріс зарядталған бөлшектердің тығыздығы артқанда;
- 3) ядролар арасында арақашықтық төмендегенде;
- 4) толық энергия төмендегенде.

## 4.2 Химиялық байланыстың қасиеттері

Химиялық байланыс мына түсініктермен сипатталады:

- 1) байланыс ұзындығы;
- 2) валенттік бұрыш;
- 3) байланыс энергиясы.

*Байланыс ұзындығы* деп молекула түзетін атомдар ядролары арасындағы арақашықтықты атайды. Мысалы, Н-Н арақашықтығы.

Байланыс ұзындығы молекула түзетін заттардың табиғатымен байланыс еселігіне тәуелді.

Төмендегі 4.1 кестеде байланыс энергиясы мен молекула түзетін атомдардың ядролық арақашықтықтары келтірілген.

Келтірілген кестеден екіатомды гомоядролық молекулаларда неғұрлым байланыс саны жоғары, ядролық арақашықтық соғұрлым төмендейтінін көруге болады.

Бұл химиялық байланыс түзуші атомдар арасындағы электродтық тығыздықтың жоғарылауымен түсіндіріледі.

Мысал ретінде  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  салыстыруға болады.

Кесте 4.1- Молекулалардың байланыс ұзындығы мен байланыс энергиясы

Байланыс	Ядролар арасындағы ұзындық, нм	Байланыс энергиясы, кДж/моль	Молекула мысалдары
H-H	0,074	432	H <sub>2</sub>
H-F	0,092	615	сутекті қосылыстар
H-Cl	0,128	431	
H-Br	0,141	364	
H-I	0,162	299	
C-C	0,154	262	қаныққан көмірсутектер
C...C	0,140	368	бензол
C=C	0,134	423	этилен
C≡C	0,120	536	ацетилен
N-N	0,147	96	гидразин (H <sub>2</sub> N – NH <sub>2</sub> )
N=N	0,120	335	азоқосылыстар
N≡N	0,109	940	N <sub>2</sub> ; диазоқосылыстар
O-O	0,148	146	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
O=O	0,12	249	O <sub>2</sub>

Екі атомды гетероядролық молекулаларда байланыс ұзындығы екінші атомдық радиусына тәуелді. Мысалы, HF, HCl, HBr, HI қарастырса.

Гомоядролық молекулаларда бір байланыстың ұзындығын біле тұрып, кез-келген байланыс ұзындығын анықтауға болады, себебі:

$$l''_{\sigma} = \frac{1}{2}(l'_{\sigma} + l'''_{\sigma}) \quad (4.1)$$

мұндағы  $l'_{\sigma}$ ,  $l''_{\sigma}$ ,  $l'''_{\sigma}$  - бір, қос, үш байланыс ұзындықтары.

Дәл осылай екіатомды гетероядролық молекулаларда байланыс ұзындықтарын есептеуге болады:

$$l_{\sigma}^{AB} = \frac{1}{2}(l_{\sigma}^{AA} + l_{\sigma}^{BB}) \quad (4.2)$$

*Мысал.* Молекулалар  $I_2$  және  $Cl_2$  арасындағы байланыс ұзындықтары  $2,67 \cdot 10^{-10}$  және  $1,99 \cdot 10^{-10}$  м тең. Молекула  $ICl$  арасындағы байланыс ұзындығын есептеңіз.

*Шешуі:* Есепті шешу үшін 2.2-теңдікті пайдаланамыз:

$$l_{I-Cl} = \frac{1}{2}(l_{I-I} + l_{Cl-Cl})$$

Осыдан

$$l_{I-Cl} = \frac{1}{2}((1,99+2,67) \cdot 10^{-10}) = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Ядроарақашықтық химиялық байланыстың маңызды сипаттамасы, оған қосылыстың көптеген қасиеттері тәуелді.

*Байланыс энергиясы* деп осы байланысты үзу үшін жұмсалатын энергия мөлшерін айтады.

Екі атомды молекула үшін молекуланы атомдарға ыдыратуға жұмсалатын диссоциация энергиясы.

Келтірілген кестеден неғұрлым ядролар байланыс саны жоғары болса, байланыс энергиясы соғұрлым жоғары болатындығын көруге болады.

Гетероядролық А-В типтес молекула А-В арасындағы байланыс энергиясы А-А мен В-В арасындағы байланыс энергияларының арифметикалық орташа шамасынан жоғары болатындығын түсіндіру үшін Полинг электртерістік деген ұғымын қолданған.

яғни

$$D(A-B) = \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B) + \Delta_{AB}] \quad (4.3)$$

$D(A-B)$  – А – В арасындағы байланыс энергиясы;

$D(A-A)$  – А – А арасындағы байланыс энергиясы;

$D(B-B)$  – В – В арасындағы байланыс энергиясы;

$\Delta_{AB}$  – молекуладағы иондық-коваленттік резонанстың энергиясы деп аталған, оны осы молекуланы құрайтын атомдардың электртерістігімен анықтайды.

$$\sqrt{\Delta_{AB}} = \chi_B - \chi_A \quad (4.4)$$

Электртерістік эВ-пен өлшенеді, ал байланыс энергиясы кДж/моль және

$$1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль};$$

*Мысал.* Иодид хлоридінде Cl-I арасындағы байланыс энергиясын есептеңіз, егер:

$$D(\text{Cl} - \text{Cl}) = 242 \text{ кДж/моль}$$

$$D(\text{I} - \text{I}) = 151 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Э}_{\text{Cl}} = 3,2 \text{ эВ}$$

$$\text{Э}_{\text{I}} = 2,7 \text{ эВ}$$

$$D(\text{Cl} - \text{I}) = ?$$

*Шешуі:* Есепті шешу үшін 2.3-теңдікті пайдаланамыз:

$$1) D(\text{Cl} - \text{I}) = \frac{1}{2} [D(\text{Cl} - \text{Cl}) + D(\text{I} - \text{I}) + \Delta_{\text{Cl-I}}]$$

2)  $\Delta_{\text{Cl-I}}$  анықтаймыз:

$$\sqrt{\Delta_{\text{Cl-I}}} = 3,2 - 2,7 = 0,5 \text{ эВ.}$$

$$\Delta_{\text{Cl-I}} = 0,25 \text{ эВ.}$$

3) электронвольтты  $E$  кДж/мольге айналдыру қажет:

$$\Delta_{\text{Cl-I}} = 0,25 \cdot 96,5 = 24,1 \text{ кДж/моль.}$$

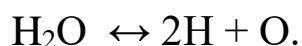
4) есептейміз:

$$D(\text{Cl} - \text{I}) = 0,5 \cdot (242 + 151) + 24,1 = 220,6 \text{ кДж/моль.}$$

$AB_n$  түрді көпатомды молекула үшін байланыс энергиясын мына теңдікпен анықтауға болады:

$$E(AB_n) = (E_{\text{дис}}) : n \quad (4.5)$$

Мысалы,  $AB_n \leftrightarrow A + nB$



Су молекуласында оттек пен екі сутек (O-H) арасындағы химиялық байланыс бірдей, сондықтан:

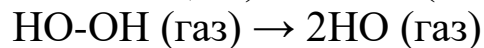
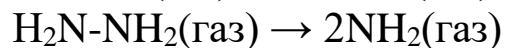
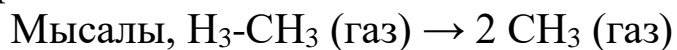
$$E_{\text{OH}} = (E_{\text{дис}}) : 2 = 924 : 2 = 462 \text{ кДж/моль.}$$

Мысалы,  $\text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{газ})$   $E_{\text{дис}} = 436 \text{ кДж/моль}$

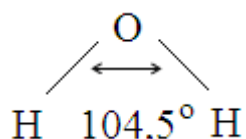




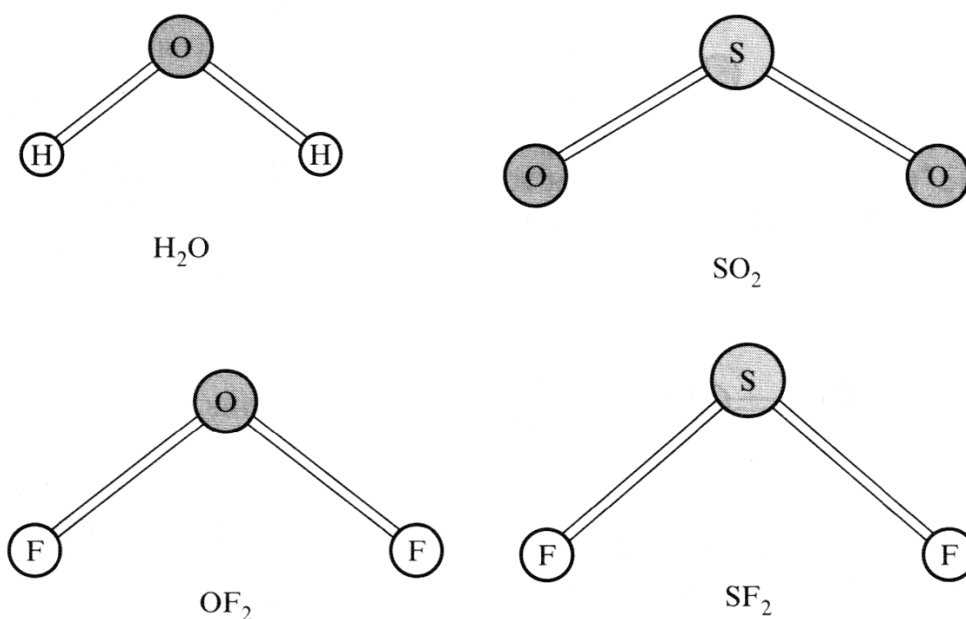
*Көпатомды молекулада байланыстың диссоциациялану энергиясы* деп белгілі байланысты бұзу үшін жұмсалатын энергияны айтады.



*Валенттік бұрыш* деп химиялық байланысатын ядролар арасындағы бұрышты айтады.

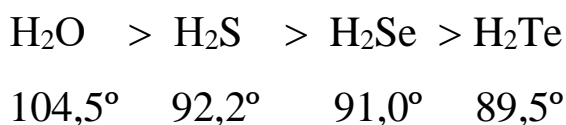


Кейбір бұрыштық молекулалардың мысалдары 4.4-ші суретте келтірілген.

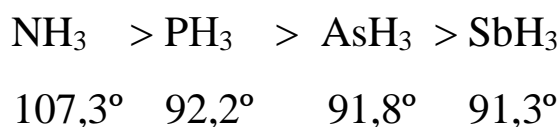


Сурет 4.4- Байланыс арасындағы бұрыштарды сипаттайтын бұрыштық молекулалары

4.4-суреттен топ бойынша элементтердің атомдық радиустары артқан сайын бұрыштың шамасы төмендейтіндігін көруге болады.

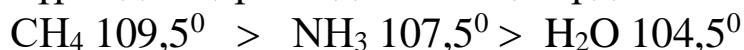






Гетероядролық молекулаларда валенттік бұрыш пайда болудың бірнеше себебі бар.

1. Байланыс түзуге қатыспайтын электрондар байланыстыратын жұп электрондарға қарағанда жақын орналасқан жұп электронына әсер ететін тебісу күші жоғары болады. Осы тұрғыдан қарағанда мына қатарда:



валенттік бұрыштардың өзгеруін түсіндіруге болады.

2. Байланысатын атомдардың электртерістігі жоғарылаған сайын тебісу күші төмендейді, оған мына мысалдар дәлел.

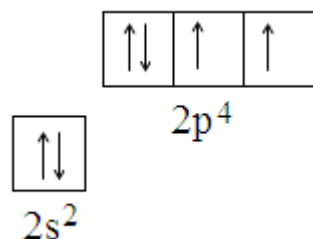


Ковалентті байланыс мына сипаттамалармен ерекшеленеді:

- 1) қаныққандығы;
- 2) бағытталуы;
- 3) полюстілігі.

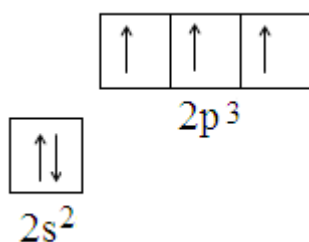
*Байланыстың қаныққандығы* деп ковалентті байланыстың санаулы сан түзу қабілетін айтады. Байланыстың қаныққандығына тәуелді молекула құрамы тұрақты болады.

Мысалы, оттек атомының электрондық құрылымы:  $1s^2 2s^2 2p^4$



Оттек атомы екі сутек атомымен қосыла алады.

Азоттың электрондық құрылымы:  $1s^2 2s^2 2p^3$



сутектің үш атомымен қосылады. Бірінші, екінші мысалда да электрондық қабат *октетке* дейін толады.

Коваленттік байланыстың бағытталуы электрондық орбитальдардың кеңістікте әртүрлі бағыттанып, қабысуымен анықталады.

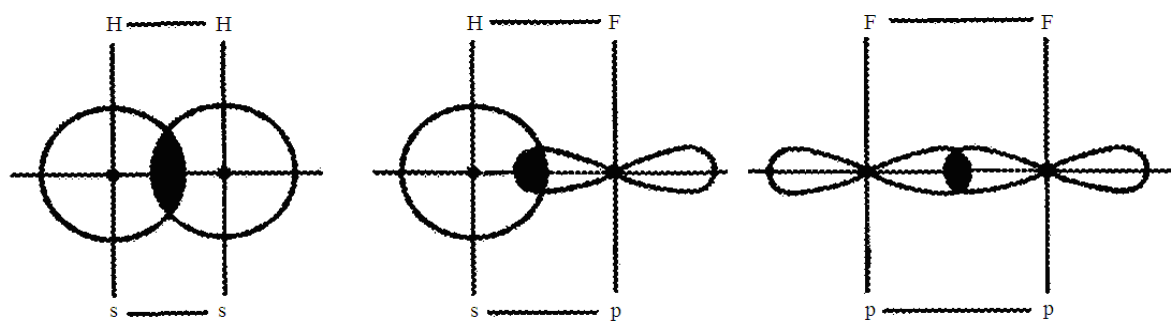
Электрондық бұлттар әрекеттесетін атомдарға белгілі бағытта орналасады.

s- орбитальдар кез-келген бағытта беріктігі бірдей байланыстар түзе алады.

p- орбитальдар кеңістікте координаттар осімен бағытталады, сондықтан олар бағытталған болады.

Егер байланыс атом орталықтарын байланыстыратын сызық бойында орналасса, онда оны  $\sigma$ - (*сигма*) байланысы деп атайды.

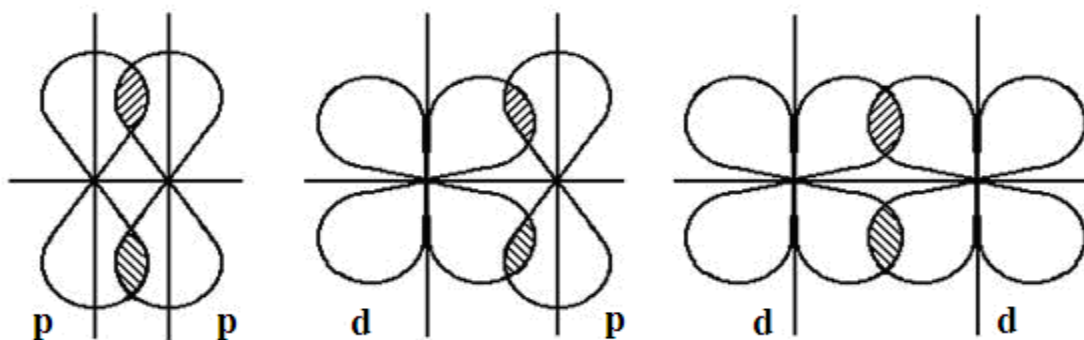
Мысалы,  $H_2$ , HF,  $F_2$  молекулалары  $\sigma$ - байланыс нәтижесінде түзіледі.



Сурет 4.5 -  $\sigma$ - байланыс нәтижесінде түзілген  $H_2$ ; HF;  $F_2$  - молекулалар

Байланыс беріктігі төмендегі қатарда өзгереді:  $s-s < s-p < p-p$ .

p- орбитальдар екі атомдар ядроларын қосатын сызықтың екі жағында да орналасуы мүмкін, мұндай байланысты  $\pi$ - байланыс деп атайды.  $\pi$ - байланыс p-p, p-d, d-d орбитальдарының қабысуы нәтижесінде пайда болуы мүмкін.



Сурет 4.6 - p-p, p-d, d-d- орбитальдарының жанасу нәтижесінде  $\pi$ -байланыстың түзілуі

Дельта ( $\delta$ ) байланыс параллельді аудандарда орналасқан d-орбитальдардың қабысуы нәтижесінде пайда болады.

### *Ковалентті байланыстың полюстілігі.*

Молекула электртерістігі әртүрлі атомдардан түзілетін болса, онда байланыстыратын электрондық жұп электртерістігі жоғары атомға қарай ығысады. Бұл жағдайда байланыс *ковалентті полюстік* деп аталады.

Мысалы, HCl молекуласын қарастырса, хлордың электртерістігі сутек атомының электртерістігінен әлдеқайда жоғары. Сондықтан, HCl молекуласында электрондық бұлт тығыздығы хлор атомына қарай ығысады. Осы құбылыстың салдарынан молекулада хлор атомында артық теріс, ал сутек атомында оң заряд пайда болады. Бұл зарядтарды *эффективті* деп,  $\delta^-$  және  $\delta^+$  деп белгіленеді. Мысалы, HCl молекуласында  $\delta_{Cl} = -0,18$ ,  $\delta_H = +0,18$ .

Полюсті молекулаларды электрлік зарядтары белгілі қашықтықта орналасқан *диполь* деп қарастыруға болады.



Теріс және оң зарядтары орталықтарының арақашықтығы *диполь ұзындығы* деп аталады және *l*-әрпімен белгіленеді. Неғұрлым диполь ұзындығы жоғары болса, молекуланың полюстігі соғұрлым жоғары.

Молекуланың полюстігін бағалау үшін *диполь моменті* ( $\mu$ ) деген ұғым қолданылады. Оның шамасы электр заряды ( $q$ ) мен диполь ұзындығының ( $l$ ) көбейтіндісіне тең.

$$\mu = q \cdot e \cdot l \quad (4.6)$$

$\mu$  = (электрлік заряд) × (зарядтар арақашықтық)

$(q \cdot e)$  - электрлік заряд

$\mu$  - шамасы Дебаймен өлшенеді (Д).

СИ бірлігінде  $1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$  тең.

1932 жылы Лайнус Полинг (1901 – 1994) әртүрлі атомдар арасындағы байланысты валенттік байланыс теориясы тұрғысынан түсіндіру үшін электртерістік деген ұғымды ұсынған.

*Мысал.* HF молекуласының диполь моменті 1,83 Д. H-F байланыс ұзындығы 92 нм. HF молекуласындағы электр зарядын есептеңіз.

*Берілгені:*

$$l = 92 \text{ нм} = 9,2 \cdot 10^{-11} \text{ м};$$

$$\mu = 1,83 \text{ Д}$$

$$1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

*Шешуі.* Диполь моменті мына теңдікпен анықталады:

$$\mu = q \cdot e \cdot l$$

$$q = \frac{\mu}{e \cdot l}$$

$$1 \text{ Д} \text{ ----- } 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$1,83 \text{ Д} \text{ ----- } x$$

$$x = 6,1 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Осыдан,

$$\mu = 6,1 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м};$$

$$l = 0,092 \text{ нм} = 9,2 \cdot 10^{-11} \text{ м};$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл},$$

Сонда:

$$q = \frac{6,1 \cdot 10^{-30}}{(1,6 \cdot 10^{-19}) \cdot (9,2 \cdot 10^{-11})} = 0,4 \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Диполь моментінің шамасын гетероядролық молекуладағы атомдардың электртерістіктерінің айырымы арқылы да бағалауға болады.

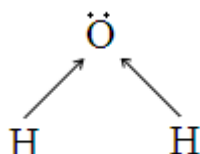
Байланыстың полюстігін шамамен төмендегі теңдікпен анықтауға болады:

$$\Delta \text{ЭО}_{\text{HCl}} = \text{ЭО}_{\text{Cl}} - \text{ЭО}_{\text{H}} = 3,2 - 2,2 = 1 \text{ эВ}$$

$$\Delta \text{ЭО}_{\text{HI}} = \text{ЭО}_{\text{I}} - \text{ЭО}_{\text{H}} = 2,7 - 2,5 = 0,2$$

Мысалы,  $F > Cl > Br > I$  қатарында элементтердің электртерістігі төмендейді, сол себептен бұл қатарда сутектік қосылыстардың полюстігі де төмендейді. Ең полюстігі жоғары HF, полюстігі төмен HI.

Неғұрлым диполь моментінің шамасы жоғары, молекуланың полюстігі соғұрлым жоғары болады. *Диполь моменті векторлық шама, ол оң зарядтан теріс зарядқа қарай бағытталады* деп есептелінеді:



Көптеген байланыстар үшін диполь моменті эксперименттік түрде анықталған, оның шамасы 0 деп, 11 Д-ға дейін болуы мүмкін.

*Мысал.* Мына молекулаларда H-N; H-S; H-P; H-Li байланыстың полюстігі жоғары. Келтірілген мысалдарда электрондық бұлт қай атомға ығысқан?

*Шешуі.* Байланыс табиғатын білу үшін атомдар арасындағы электртерістік айырымын ( $\Delta\epsilon_T$ ) білу қажет:

$$1) \Delta\epsilon_{H-N} = \epsilon_{T_N} - \epsilon_{T_H} = 3,0 - 2,2 = 0,8$$

$$2) \Delta\epsilon_{H-S} = \epsilon_{T_S} - \epsilon_{T_H} = 2,6 - 2,2 = 0,4$$

$$3) \Delta\epsilon_{H-P} = \epsilon_{T_P} - \epsilon_{T_H} = 2,2 - 2,2 = 0$$

$$4) \Delta\epsilon_{H-Li} = \epsilon_{T_H} - \epsilon_{T_{Li}} = 2,2 - 1,0 = 1,2$$

Неғұрлым электртерістік айырымы ( $\Delta\epsilon_T$ ) жоғары, байланыстың полюстігі соғұрлым жоғары болады. Сондықтан, мына қатарда полюстік төмендейді:

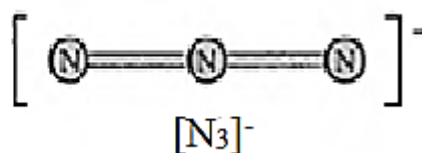
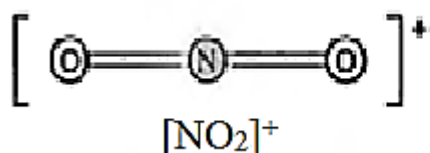
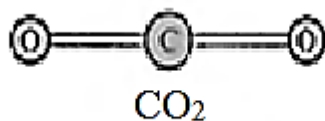


Электрондық бұлт электтерістігі жоғары атомға ығысады.

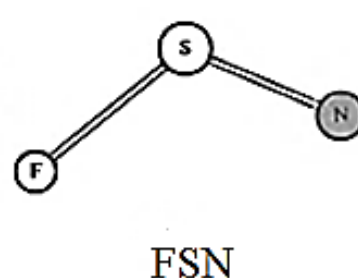
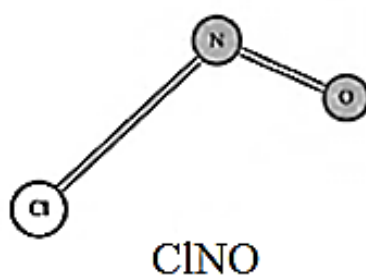
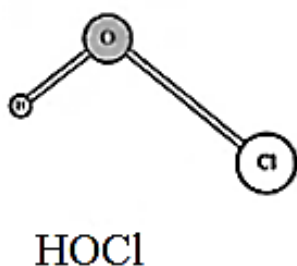
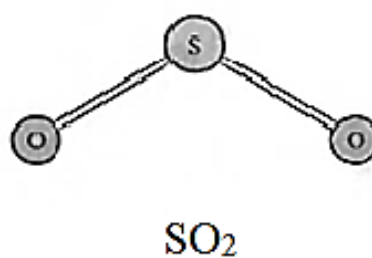
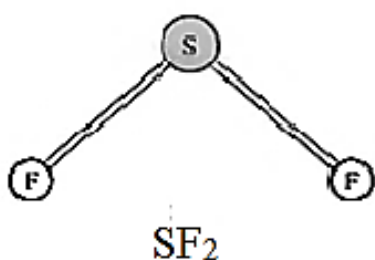
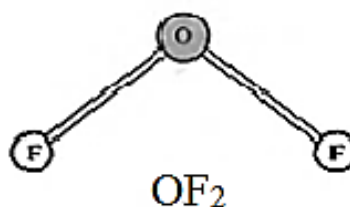
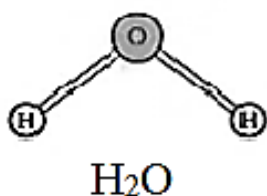
Диполь моментінің болуы немесе болмауы молекуланың геометриясына әсер етеді.

Мысалы,  $AB_2$  типті молекула сызықты ( $CO_2$ ) немесе бұрышты ( $H_2O$ ) болуы мүмкін. Егерде зарядтар молекулада симметриялық үлестірілсе, онда молекула полюссіз ( $CO_2$ ) болады, симметриялық болмаса онда оның диполь моменті пайда болып, оның пішіні бұрышпен сипатталады ( $SO_2, H_2O$ ).

Сызықты үшатомды бөлшектерге  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{N}_3^-$  изоэлектронды бөлшектерді жатқызуға болады, олар әрі сызықты және изоэлектронды.



Үшатомды бөлшектер бұрышты және симметриялық болуы мүмкін.



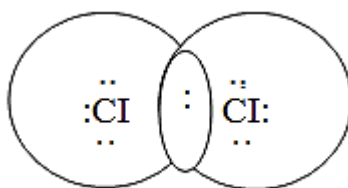
Бұл молекулалар ассиметриялық, себебі құрамдас бөліктердің электртерістіктері әртүрлі.

Сурет 4.7 -  $\text{AB}_2$  типтес молекулалардың пішіндері

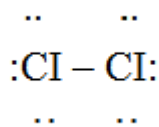
### 4.3 Химиялық байланысты валенттік байланыс теориясы арқылы сипаттау

Валенттік байланыс (ВБ) теориясының негізінде Льюистің химиялық байланыс түзу көзқарастары жатады. Оның көзқарасы бойынша химиялық байланысты екі атоммен ортақталған жұп электроны түзеді. Кейіннен ВБ теориясын әрі қарай дамытуда Гейтлер, Лондон, Слейтер, Полинг өз үлестерін қосқан.

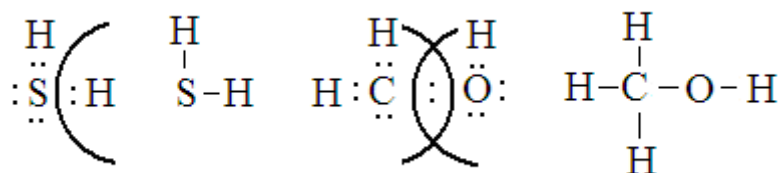
Валенттік байланыс теориясы кез-келген молекула дискретті химиялық байланыс түзу қағидасына негізделеді. Теория бойынша барлық байланыстар оқшауланған. Бұл байланыс моделін *екі орталық - екі электрон* деп атайды. Мысалы, хлор атомының электрондық конфигурациясы:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .  $Cl_2$  молекуласы түзілгенде хлор атомының жұптаспаған электрондары жұптасып химиялық байланыс түзеді. Хлор атомдарында тұрақты 8-электронды конфигурация (октет) пайда болады:



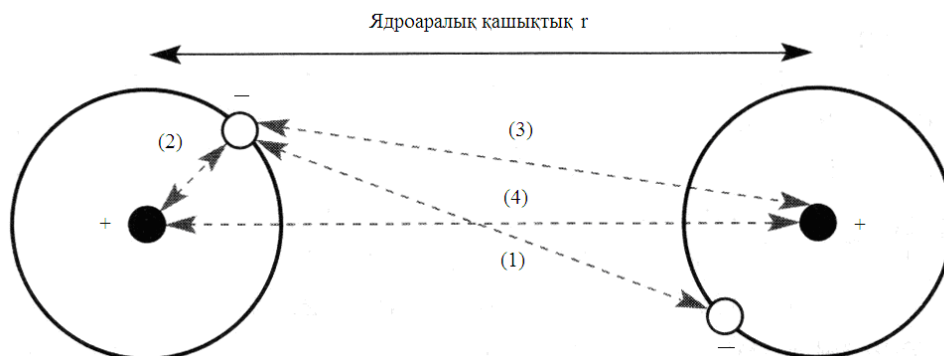
Бұл құрылымды байланыстыратын және бөлінбеген (ортақтаспаған) жұп электрондар деп бөліп оқшаулауға болады.



Бұл әдіспен күрделі қосылыстарды да өрнектеуге болады:



Валенттік байланыс әдісімен химиялық байланыстың түзілуін  $H_2$  молекуласының түзілуі арқылы қарастыруға болады. Су тектің әр атомы бір протон мен бір электроннан тұрады.



Сурет 4.8 - Бір электроны бар сутек екі атомының жақындасуы

Әрекеттесудің төрт түрі бар:

- 1) электрон-электрон (тебілуі);
- 2) бір атом ішіндегі электрон-протон (тартылуы);
- 3) әртүрлі атомдар арасындағы электрон-протон (тартылуы);
- 4) протон-протон (тебілуі).

Әр атомның күйі толқындық функциясымен ( $\psi$ ) сипатталады. Екі сутек атомынан тұратын жүйені төмендегі теңдеумен сипаттауға болады:

$$\Psi_{\text{ков}} = \Psi_1 + \Psi_2$$

$\Psi_{\text{ков}}$  - жүйенің толқындық функциясы;

$\Psi_1, \Psi_2$  - бірінші және екінші сутек атомдарын сипаттайтын толқындық функциялар;

Екі атом бір-біріне жақындағанда төмендегі жағдайлар байқалуы мүмкін:

1. А және В атомдарының ядролары өзінің электрондарымен (1) және (2) байланысады;

2. А атомының ядросы екінші атомның (В) электрондарымен байланысқан, ал В атомы А атомының электрондарымен байланысады;

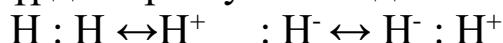
3. Атом ядросы екі электронмен де байланысады, ал В атом электрондарымен байланыспайды;

4. В атом ядросы екі электронмен де байланысады, ал А атом электрондарымен байланыспайды;

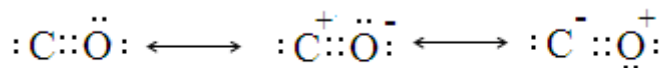
Үшінші, төртінші жағдайларда бір сутек атомы теріс зарядталады ( $\text{H}^-$ ), екінші атом - оң ( $\text{H}^+$ ) зарядталады. Түзілген молекулада байланысудың екі түрлі табиғаты бар: коваленттік және иондық.



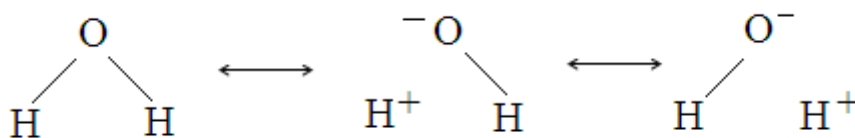
Сондықтан оны сутек молекуласының электрондық құрылымын мына түрде көрсетуге болады:



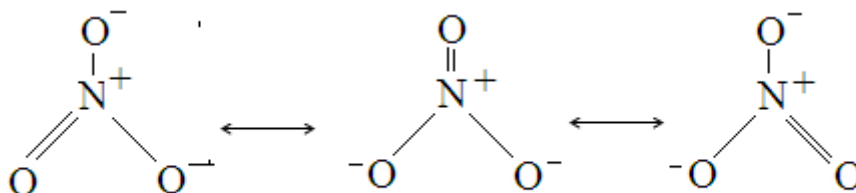
Бұл құрылымды *резонансты* деп атайды. Резонансты күй гетероядролық молекулаларда да байқалады, мысалы СО молекуласында



Су молекуласының резонансты құрылысы:



NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -ионының резонансты құрылысы:



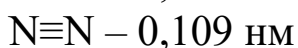
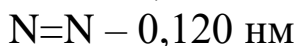
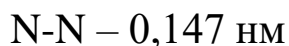
#### 4.4 Валенттік байланыс теориясы тұрғыдан молекулаларды сипаттау

Элементтің атомдық радиусы атомды сипаттайтын маңызды параметрлердің бірі, ал молекуладағы атомдық арақашықтық іргелі сипаттама болып табылады. Мысалы, сутек молекуласында ядроаралық арақашықтық 0,074 нм, ал сутек (H<sub>2</sub>) атомының радиусы 0,037 нм.

Оттек (O<sub>2</sub>) молекуласын қарастырса оның ядроаралық арақашықтығы 0,146 нм тең, ал оттек (O) атомының радиусы 0,073 нм тең болады.

Сонымен, элементтің атомдық радиусы, гомоядролық молекуласындағы байланыс ұзындығынан екі есе төмен.

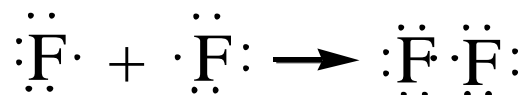
Байланыс ұзындықтарында дара, қос, үш байланыс ұзындықтарында айырмашылық болады. Мысалы,



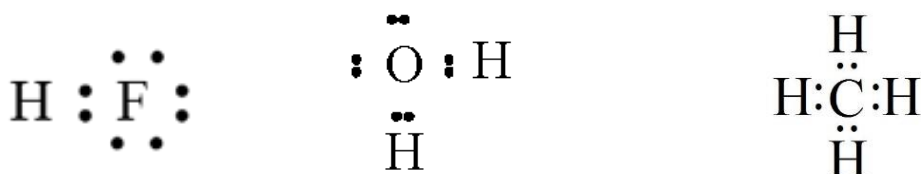
Байланыс саны артқан сайын молекулада атомдар арасындағы арақашықтық төмендейді.

1916 ж. Гильберт Ньютон Льюис молекуланың құрамын сипаттауды ядросын элемент символымен, ал валентті электрондарды нүктемен белгілеу әдісін ұсынған.

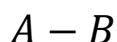
Мысалы, фтор молекуласының құрылымын Льюис әдісі бойынша былай өрнектеледі:



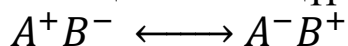
Льюис құрылымын күрделі молекулаларды өрнектеуге де пайдалануға болады:



Бұл әдіс гетероядролық молекулалардың түзілуін сипаттауда да қолданылады. Мысалы гетероядролық  $A - B$  молекуласын қарастырса:

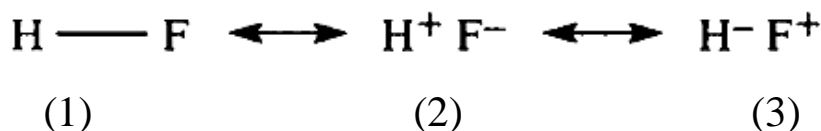


бұл резонансты құрылымында электрондық бұлттар тығыздығы екі атом арасында бірдей таралады, байланыс ковалентті. Бірақ бұл резонансты құрылымның тағы екі құрылымы болуы мүмкін:



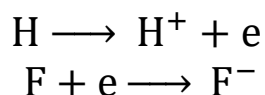
бұл құрылымдар ковалентті байланыстың иондық үлесін көрсетеді. Әр құрылымдық формуланың үлесі байланыс энергиясына тәуелді болады. Осы жайтты түсіну үшін валенттік байланыс теориясы тұрғысынан HF, LiF және LiH молекулаларының түзілуін қарастыруға болады.

HF молекуласының бірнеше резонанстық құрылымы болуы мүмкін:

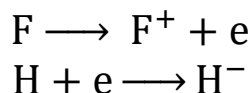


Бірінші жағдайда әр атом аяқталған электрондық құрылыммен сипатталады, яғни электрондық бұлт тығыздығы барлық молекула ішінде бірдей таралады.

Екінші жағдайда электрон сутек атомынан фтор атомына ауысқан:



Үшінші жағдайда электрон фтор атомынан сутек атомына қарай ауысады, яғни:



Бірақ бұл жағдайда түзілетін бөлшектің тұрақтылығы өте төмен, себебі фтор 1 электрон беріп жібергенде, оның сыртқы қабатында 6 электрон қалады, ал бұл жағдай энергетикалық тиімсіз, нәтижесінде тұрақсыз  $\text{F}^+$  катионы түзіледі. Екінші жағдайда фтор 1 электрон қосып алып тұрақты 8 электронды қабат түзеді. Осыған байланысты үш резонансты құрылымнан  $\text{H}^+ \text{F}^-$  құрылымы ең тұрақты болады.

Енді  $\text{LiF}$  мен  $\text{LiH}$  молекулаларды қарастырса, онда оларды төмендегідей резонансты құрылымдар болуы мүмкін:



Сурет 4.9 –  $\text{LiF}$  (а) және  $\text{LiH}$  (б) молекулалардың резонансты құрылымдары

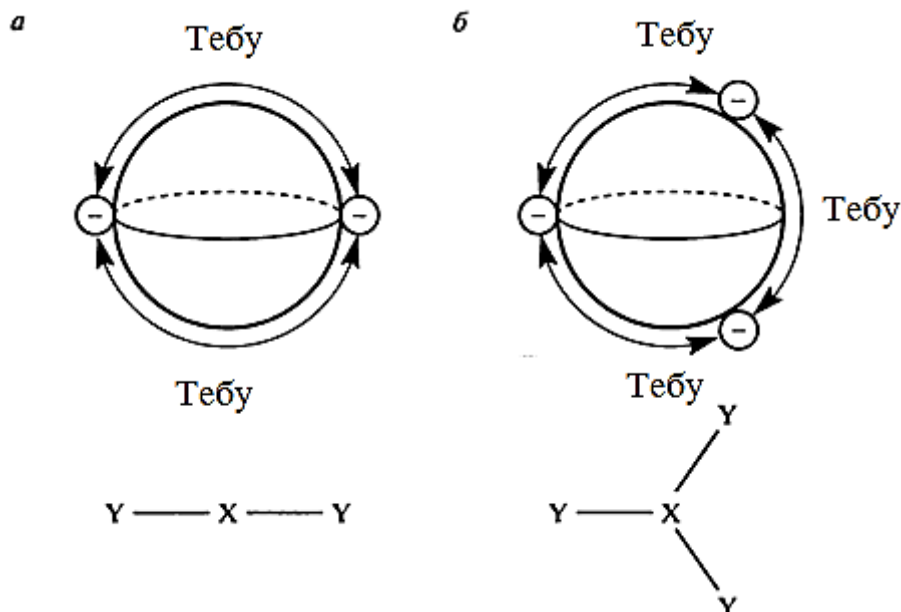
$\text{LiF}$  молекула үшін  $\text{F}^+$  түзілуін алып тастауға болады, сонда молекула  $\text{LiF}$  түзілуін тек коваленттік және иондық байланыстар түзілу тұрғысынан қарастыруға болады, яғни бұл молекуланың тек екі резонанстық құрылымы болуы мүмкін.

Ал  $\text{LiH}$  молекуласы үшін үш резонанстық құрылымдық формалар болуы мүмкін, себебі сутек атомы  $\text{H}^+$  және  $\text{H}^-$  күйде де бола алады.

Валенттік байланыс теориясы қарапайым молекулалардағы химиялық байланыс механизмін жақсы түсіндіреді.

## 4.5 Валентті деңгейдің электрондық жұптарының тебу моделі (Гиллеспи теориясы)

Гиллеспи теориясына сәйкес сыртқы энергетикалық деңгейдегі электрондар (валентті) молекуланың (ионның) геометриялық пішінін анықтайды. Молекула тұрақты болу үшін валентті электрондар бір-бірінен максимальды орналасуы қажет.



Мурет 4.10 – Жұп электрондардың тебу механизмі

Гиллеспи теориясын түсіну үшін түрлі молекулалардың құрылымын қарастыруға болады. Мысалы,  $AB$  молекуласының түрін қарастырса, онда бұл молекулада бір жұп электронына бір байланыс сәйкес келеді:

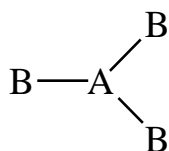


Бұл кезде молекула тек сызықты бола алады.

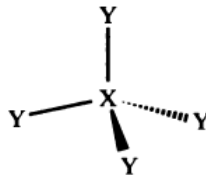
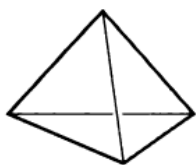
$AB_2$  – молекуласында электрондық жұптар молекула сферасы ішінде максимальды арақашықтықта болғанда, тебісу күші минималды болады (сурет 4.10). Бұл кезде молекула сызықты болады.



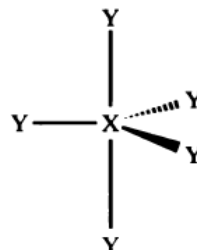
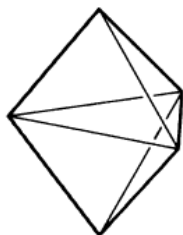
$AB_3$  – молекула теңбүйірлі үшбұрышты болады, егер электрондық бұлттар теңбүйірлі үшбұрыштың шыңдарына біртекті таралса (сурет 4.10).



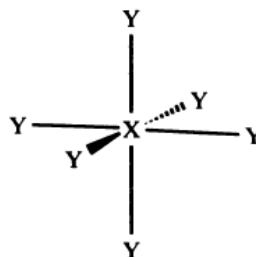
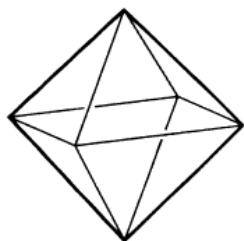
Молекула құрамы  $AB_4$  сәйкес келсе, онда молекула пішіні тетраэдрлі болады.



$AB_5$  – молекула ішіні тригоналды – бипиримидалды болады.

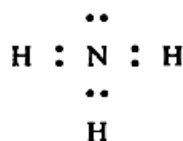
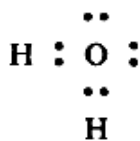


$AB_6$  – молекула пішіні октаэдрлық құрылымды болады. Электрондардың тебісу үдерісіне өз үлестерін қосады және молекула пішініне әсер етеді.

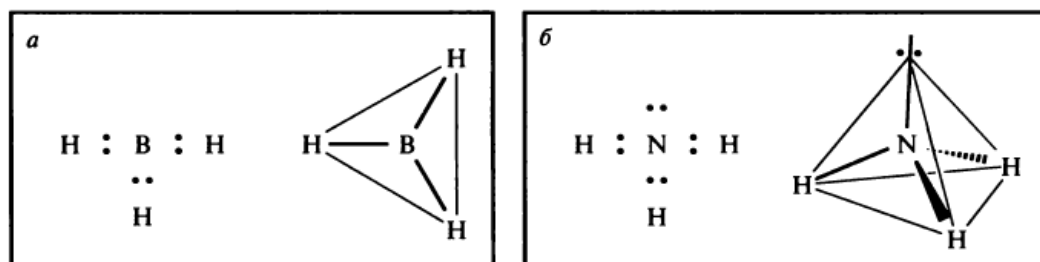


Бұл қарастырылған молекулаларда сыртқы энергетикалық деңгейде барлық валенттік электрондар химиялық байланыс түзуге қатысады.

Бірақ мұндай жағдай ылғида кездесе бермейді. Бұл жағдайды су, аммиак молекулалардың Льюистің құрылымдық формулаларынан көруге болады.

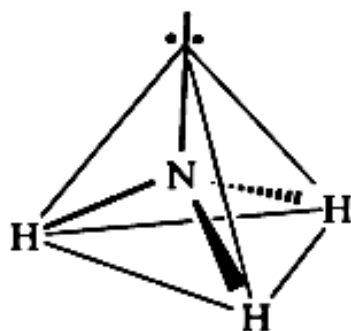


Молекулаларда химиялық байланыс түзуге қатыспай қалған жұп электрондары бар. Молекула түзуші орталық атомның байланыстыру және байланыс түзуге қатыспаған электрондардың өзара тебісуіне үлестерін қосады, бұл жағдай молекула пішініне әсерін тигізеді. Осы жағдайды  $\text{BH}_3$  және  $\text{NH}_3$  молекулаларының құрылымын салыстыру нәтижесінде көруге болады. Молекулалардың Льюис бойынша құрылымы төмендегідей болады:



$\text{BH}_3$  – молекуласында бордың барлық валенттік электрондары химиялық байланыс түзуге қатысады. Осыған сәйкес молекула пішіні жазықты үшбұрыш болады.

$\text{NH}_3$  – молекуласында төрт жұп электроны болса да, бір жұп электроны химиялық байланыс түзуге қатыспайды. Төрт жұп электроны болғандықтан молекула пішіні тетраэдрлі болады деп болжауға мүмкіндік береді, себебі тетраэдрдің бір шыңын байланысқа қатыспаған жұп электроны алады. Ал іс жүзінде молекула пішіні тригоналды пирамида болады:



Гиллеспимен ұсынылған электрондық жұптар тебісу моделі молекулалардың геометриялық пішінін болжап, анықтауға мүмкіндік береді. Бұл модель тек электрондық жұптардың тебісуін қарастырып, тебісу күштері минималды болу бағытына қарай орналастырылады. Молекулалардың геометриялық пішіні туралы болжам жасау үшін төмендегі алгоритмді қолданады:

1) бөлшектің (молекула немесе ионның) Льюис әдісі бойынша құрылымдық формуласын жазу қажет;

2) молекула құрайтын атомдарда валенттік деңгейшедегі байланыстыратын және байланысқа қатыспайтын электрон жұбын анықтап алу қажет;

3) бөлшектің сыртқы қабатындағы нүктемен берілген теріс зарядтар санын есептеп, молекуланың «базалық» (болуы мүмкін) геометриялық пішінін анықтау;

4) егер молекулада барлық байланыстар дара болса, онда молекула пішінінің шынайы пішінінен ауытқуы байланыс энергиясына тәуелді болады;

5) екі байланысқа қатыспайтын электрон жұптар арасында тебісу күші максималды болатындығын; байланыстыратын және байланысқа қатыспайтын электрон жұптар арасында тебісу энергия төмен және екі байланыстыратын жұп электрондар арасында әрекеттесу энергиясы ең төмен (минималды) болатындығын ескеру қажет;

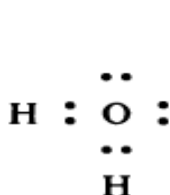
6) молекулада еселі байланыс болғанда тебісу күштері еселік артқан сайын жоғарлайды;

7) тригоналды бипирамида құрылымында байланысқа қатыспаған жұп электроны аксиалды орын емес, экваториалды орын алады; еселі байланыстарға экваториалдық орын тән;

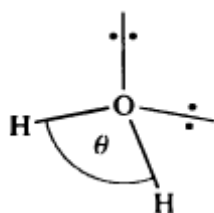
8) октаэдрлық молекулада екі байланысқа қатыспаған жұп электроны кеңістікте транс – орынын алады, яғни бір-бірінен максималды арақашықтықта орналасады;

Валентті электрондар жұбының тебісу теориясы көптеген молекулалардың геометриялық пішінін дұрыс болжауға мүмкіндік береді.

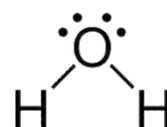
*Мысал 1.* Су молекуласы  $H_2O$ . Су молекуласында оттек периодтық жүйеде II периодта VI топта орналасқан, сыртқы энергетикалық деңгейінде 6 электрон бар. Льюис моделі бойынша су молекула құрылымы былай өрнектеледі:



а



б



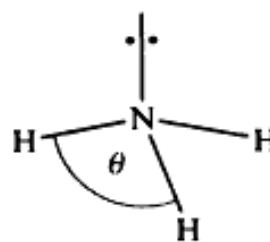
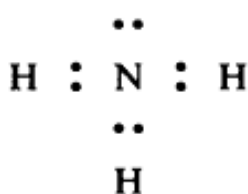
в

Су молекуласында оттект атомының 4 жұп нүктелі теріс заряды бар (екі жұп байланыстырғыш, екі жұп байланысқа қатыспайды).

Молекуланың базалық геометриялық пішіні тетраэдр (сурет б), ал негізгі молекула бұрышты ( $\angle 104,5^\circ$ ) болады.

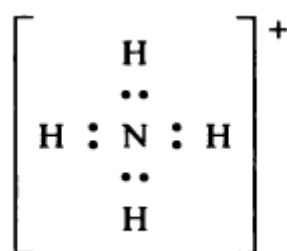
Дәл осындай құрылымдық формула  $H_2S$  молекуласына тән. Күкірттің, оттектің сияқты сыртқы энергетикалық деңгейінде 6 валентті электроны бар.  $H_2S$  молекуласында екі жұп электроны байланыстырғыш, екі жұп электроны байланыс түзуге қатыспайды. Молекуланың «базалақ» пішіні тетраэдр, ал іс жүзінде – бұрышты, бұрышы -  $92,10^\circ$ .

*Мысал 2.* Азот элементінің қосылыстарының құрылымдық формуласы. Азот периодты жүйеде II период VA топта орналасқан. Сыртқы энергетикалық деңгейінде 5 валентті электроны бар, бір жұп элетроны, үш дара электроны. Аммиак молекуласында 3 байланыс түзуші 2 жұп электроны және бір байланыс түзуге қатыспайтын жұп электроны бар.



Теория бойынша молекула пішіні тетраэдр болуы керек, ал іс жүзінде молекула пішіні тригоналды пирамида болады.

$NH_4^+$  - ионын қарастырса онда:

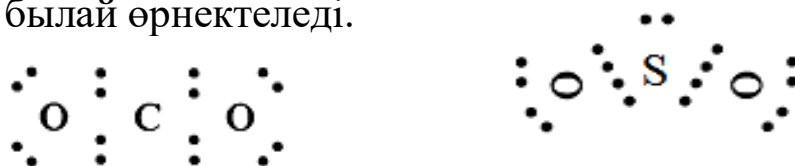


онда барлық 4 элекрон жұбы байланыстырғаш болады. молекула пішіні тетраэдр.

*Мысал 3.*  $CO_2$  және  $SO_2$  молекулаларының пішініне салыстырмалы түрде қарастырылады. Екі молекуланың құрамы бірдей молекула үш атомнан тұрады. Оксид түзуші элементтер C



- IVA топта, S- VIA топта орналасқан. Сәйкесінше C-тің сыртқы деңгейінде 4 валентті электроны (бір жұп, екі дара), күкірттің сыртқы деңгейінде 6 электрон (екі жұп, 2 дара) бар. Льюис моделі бойынша құрылымдық формулалары былай өрнектеледі.



CO<sub>2</sub> молекуласында көміртек атомы екі қос байланыс түзуге қатысады, олар бір-біріне қарама-қарсы орналасқан.



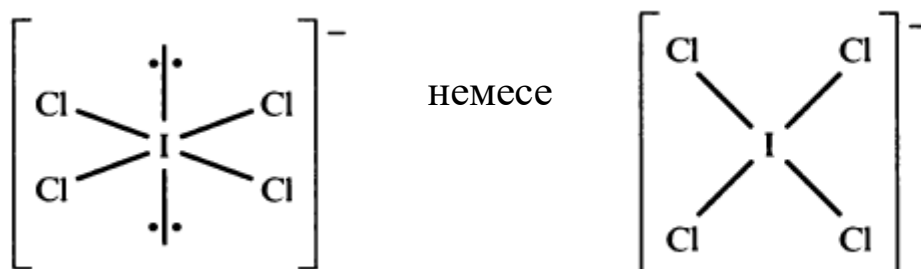
Молекула сызықты болады.

SO<sub>2</sub> молекуласында байланысқа қатыспаған жұп электроны қалады. Молекула үшбұрыш болу қажет етеді.



Бірақ байланысқа қатыспай қалған жұп және қос байланыстың электрондары болғандықтан, молекула пішіні бұрышты болады. бұл элемент атомының электрондық құрылымы молекула пішініне әсер ететіндігін көрсетеді.

*Мысал 4.* ICl<sub>4</sub><sup>-</sup> –қосылыста ион түзуші элементтер VIIA тобына жатады. Екі элементтің де 7 валентті электроны бар. Химиялық байланыс түзуде 4 жұп байланыстырушы электроны және 2 жұп байланыстырмайтын электрондар қатысады:



Молекуланың «базалық» пішіні октаэдр болуы керек. Байланысқа қатыспайтын электрон жұптары шынның қарама-қарсы жағында орналасқан, яғни транс-орналасу бұл жағдай тебісу энергиясын төмендетеді. Нәтижесінде  $\text{ICl}_4^-$  – ионының пішіні жазықты квадрат пішініне ие болады.

#### 4.6 Атомдық орбитальдардың гибридтенуі және молекуланың геометриясы

Локальды байланыстың түзілуін, валенттік байланыс теориясы тұрғысынан орбитальдардың кеңістікте бағытталуын модельді түрде сипаттау үшін гибридтену әдісі ұсынылған.

Қарастырылған орбитальдарды *гибридтенген* деп атайды. Оларды атомдық орбитальдарды сияқты байланыстыратын орбитальдарды құрастыру үшін қолданады.

Гибридтену (орбитальдардың араласуы) химиялық байланыс түзілуді сипаттайтын тәсіл.

Гибридтену атомдық орбитальдардың энергиясы өзара жақын болғанда мүмкін болады.

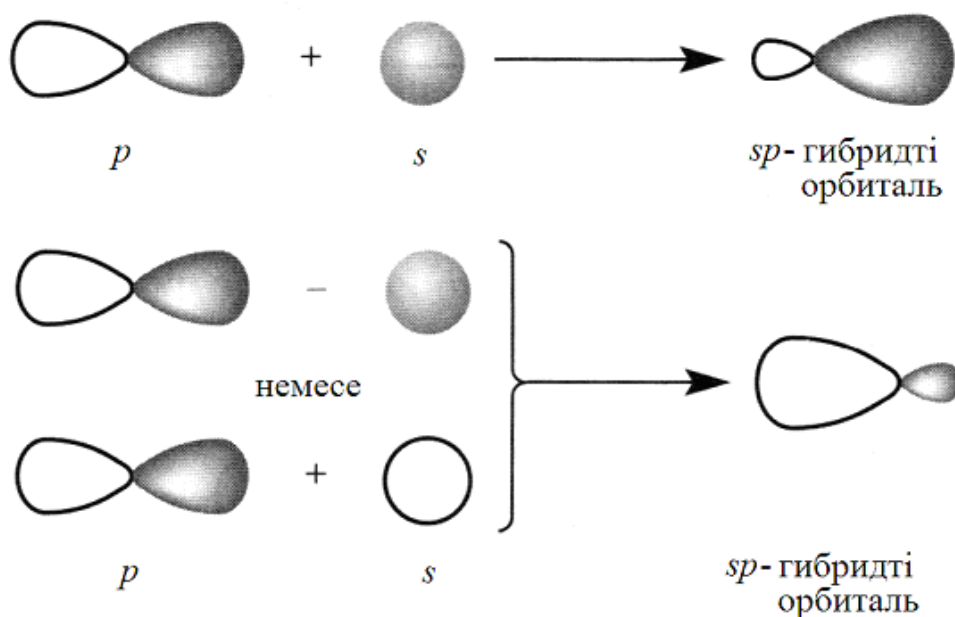
Гибридтенген орбитальдардың табиғаты мына жағдайларға байланысты:

1) гибридтенген орбитальдар түзетін орбитальдардың табиғатына;

2) әр орбитальдың гибридті орбиталь түзуіне қосатын үлесіне;

3) түзілетін гибридті орбитальдардың саны осы орбитальдарды түзетін атомдық орбитальдар санына тең болады;

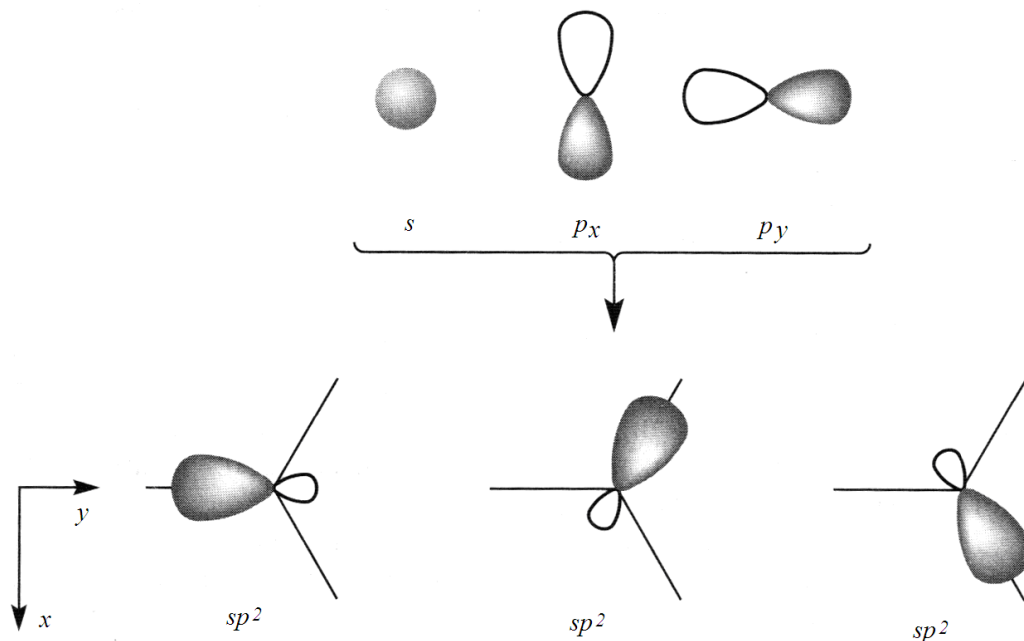
1. Бас квант сандары бірдей бір s- орбиталь мен бір p- орбиталь гибридтенгенде жаңа екі орбиталь түзіледі.



Сурет 4.11 - s- және p- атомдық орбитальдардан  $sp$ - орбитальдар түзілуі

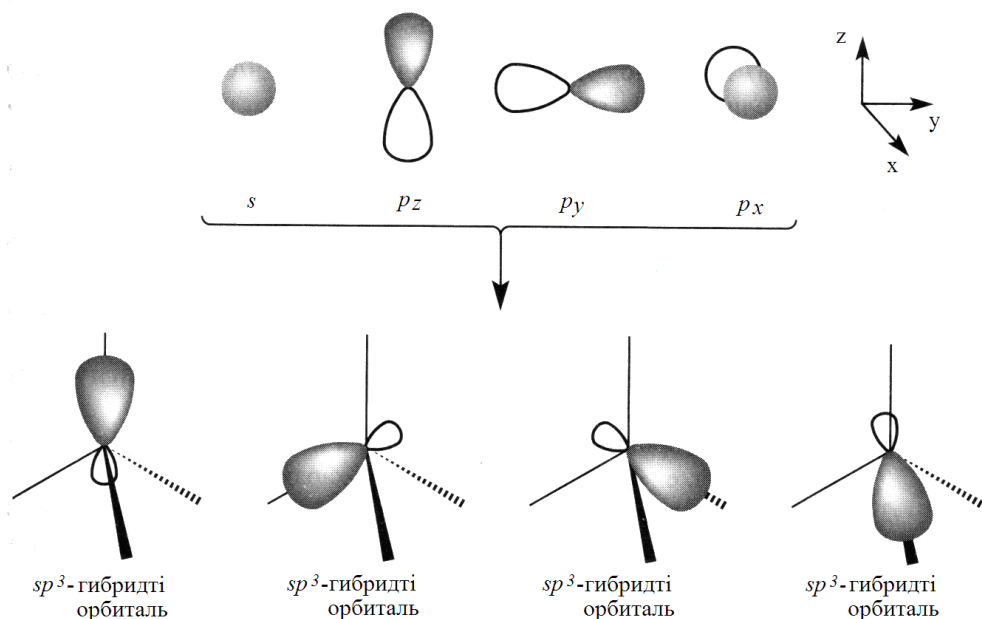
Бұл гибридтенуді *sp-гибридтену* деп атайды.

2. Бір s- орбиталь мен екі p- атомдық орбитальдар гибридтенгенде үш ұқсас орбиталь түзіледі, олар бір кеңістікте үшбұрыш түзеді, бұл гибридтенуді *sp<sup>2</sup>-гибридтену* деп атайды.



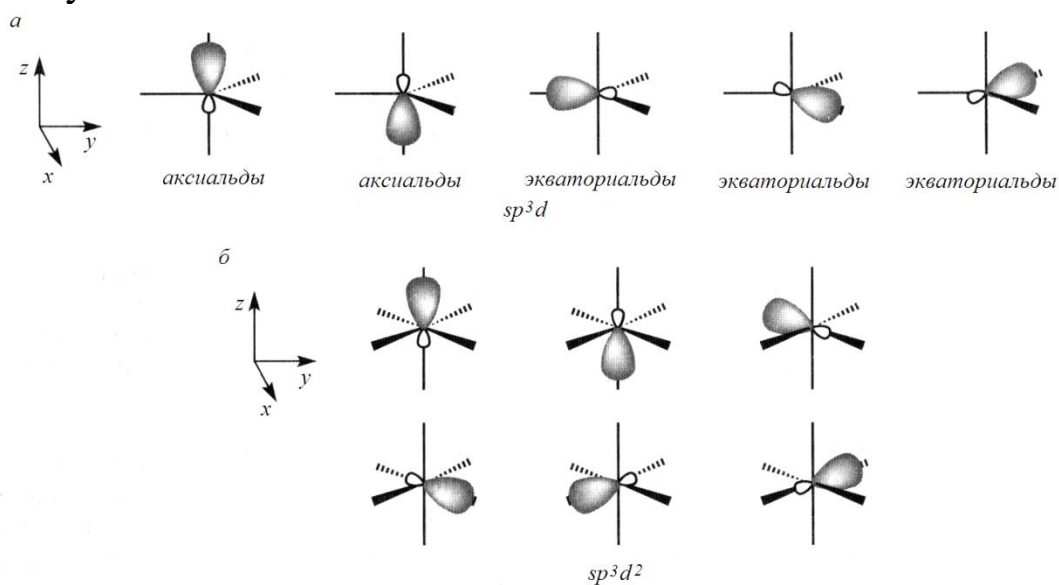
Сурет 4.12 - Бір 2s- және екі 2p- атомдық орбитальдардың комбинациясы үш  $sp^2$ -гибридті орбиталь түзуі

3. Бір s- орбиталь мен үш p- орбитальдар гибридтенгенде төрт гибридтенген атомдық орбитальдар түзіледі, оны  $sp^3$ -гибридтену деп атайды. Төрт гибридтенген атомдық орбитальдар тетраэдр шыңына бағытталады.



Сурет 4.13- Бір 2s- және үш 2p- атомдық орбитальдардың комбинациясы төрт  $sp^3$ -гибридті орбитальдар түзуі

1. Гибридті бұлттарды бір s-, үш p- және екі d-орбитальдарда түзе алуы.



Сурет 4.14- Бес  $sp^3d$ - гибридтелген (а), алты  $sp^3d^2$ - гибридтелген орбитальдар (б)

Гибридтенген бұлттар кеңістікте белгілі жағдайда бағытталады:

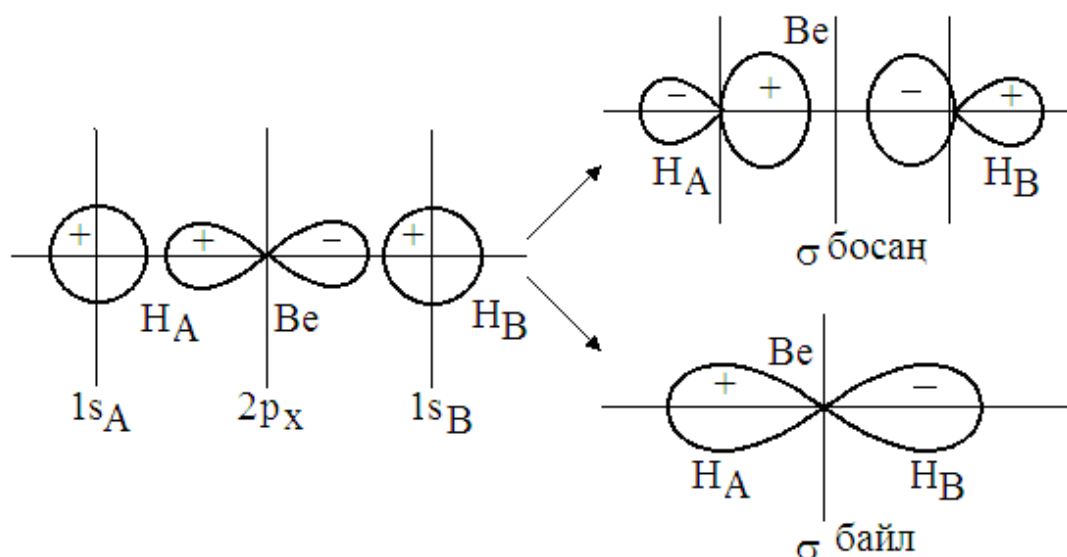
- sp- сызықты
- sp<sup>2</sup>- үшбұрыштың шыңына
- sp<sup>3</sup>- тетраэдр шыңына
- sp<sup>3</sup>d- тригональды пирамида шыңына
- sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>- октаэдр шыңына

Гибридтену бұл химиялық байланыс түзу және молекула пішінін сипаттау әдісі, бірақ бұл молекуланың табиғатын, оның пішінін жақсы түсіндіреді.

1. BeH<sub>2</sub> молекуланың түзілуін қарастырамыз. BeH<sub>2</sub> молекуласында бериллийдің сыртқы қабатындағы екі s- электрон sp- гибридтенген күйде болады.

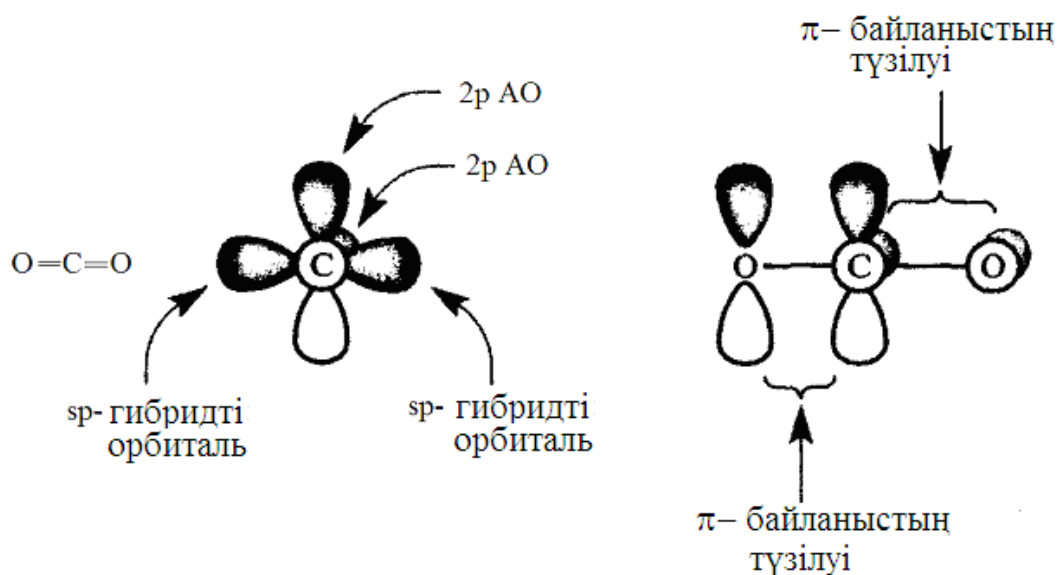


Бериллий гидридiнiң молекуласы бериллийдiң екi sp – гибридтенген орбиталi мен сутектiң s- орбиталiнiң қабысуы нәтижесiнде түзiледi. Бериллий гидридiнiң молекуласы BeH<sub>2</sub> *сызықты*.



Сурет 4.15 - Бір 1s- сутек атомының және екі 2s- бериллий атомдары орбитальдарының қабысу нәтижесінде BeH<sub>2</sub> түзілуі

## 2. CO<sub>2</sub> молекуласын қарастырамыз.



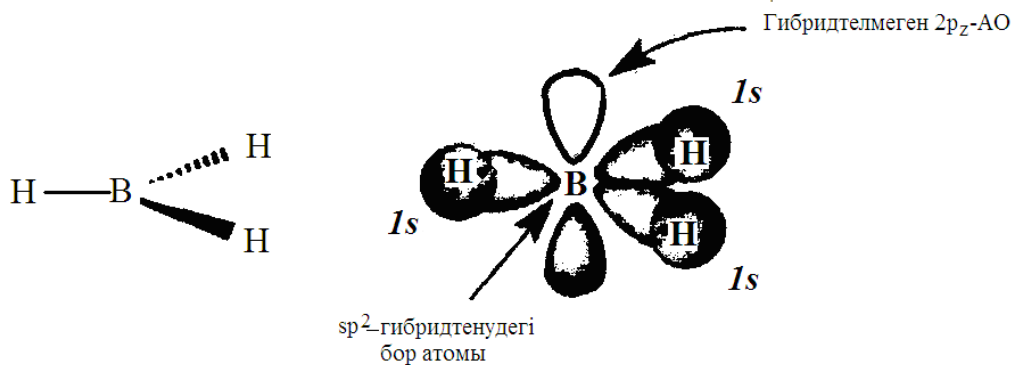
Сурет 4.16 - CO<sub>2</sub> молекуласының түзілуін түсіндіруде ВБ теориясын қолдану

CO<sub>2</sub> молекуласында көміртек молекуласы sp-гибридтенген және оттегі атомының электрон бұлттарының қабысуы арқылы түзіледі, көміртектің қалған екі атомдық орбиталі мен оттектің екі p-орбитальдары қабысу нәтижесінде π-байланыс түзіледі. Осының нәтижесінде CO<sub>2</sub> молекуласында қос байланыс орын алады, молекула *сызықты* болады.

3. NH<sub>3</sub> молекуласының түзілуі. NH<sub>3</sub> молекуласында бор атомы sp<sup>2</sup>-гибридтенген.

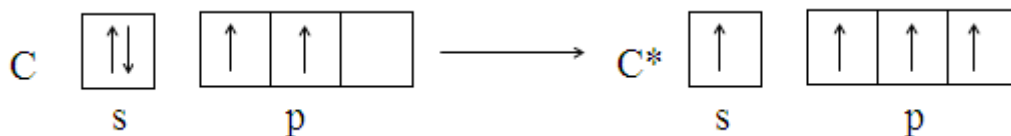


Молекула бордың үш sp<sup>2</sup>-гибридтенген бұлттардың сутек атомының 1s орбитальдарымен қабысуы нәтижесінде түзіледі. δ-байланыстар В-Н атомдары арасында локализацияланады. Молекула үшбұрышты болады. Сонымен қатар, бор атомында гибридтенген бос p-орбиталь қалады.



Сурет 4.17 -  $\text{BH}_3$  молекуласын түзілуін түсіндіруде ВБ теориясын қолдану

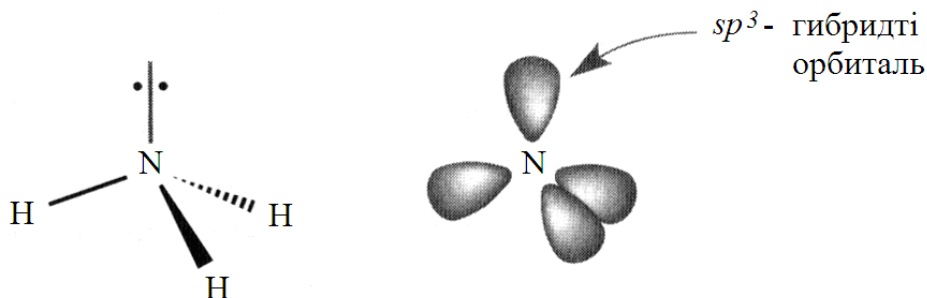
4.  $\text{CH}_4$  молекуласының түзілуі. Метан молекуласында көміртек атомы  $sp^3$ -гибридтенген күйде болады.



Метан молекуласы көміртектің төрт  $sp^3$ -гибридтенген атомдық орбиталі мен төрт сутек атомының  $1s$ -орбитальдарымен қабысуы нәтижесінде түзіледі. С-Н арасындағы байланыс  $\delta$ -байланыс болады, ол көміртек және сутек атомдары арасында локализацияланады. Молекуланың пішіні - *тетраэдр*.

5. Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) молекуласын қарастырамыз.  $\text{NH}_3$  молекуласының пішіні – тригональды пирамида. Бұл молекулада азот атомының электрондық бұлттары  $sp^3$ -гибридтену күйінде болады, ал бір жұп электроны бос орбитальда орналасады.

$\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$



Сурет 4.18-  $\text{NH}_3$  молекуласының геометриясы

## 4.7 Молекулярлық орбитальдар теориясы

Молекулярлық орбитальдар теориясы (МОТ) химиялық байланысты екі орталықты екі электронды деп қарастырмайды. Молекуланы *көп ядролық* деп қарастырады, себебі әрекет бірнеше ядролар арасында жүреді және оны *делокализацияланады* деп есептейді.

Молекулярлық орбиталь әдісі бойынша электрондар молекула ішінде біртекті таралады, яғни делокализацияланады.

*Молекулярлық орбитальдар атомдық орбитальдардың комбинациясы.*

Молекулада химиялық байланыстың молекулярлық орбитальдар теориясының тұрғысынан қарастырамыз. Мысалы, сутек молекуласының түзілуін атомдық орбиталі бар. Молекулярлық орбиталь әдісі екі сутек атомдары бір-біріне жақындағанда қабысады деп қарастырады.

Атомдардың толқындық функциялары  $\psi(1s)_A + \psi(1s)_B$  деп белгілейміз. Сонда жүйе күйі төмендегі екі теңдікпен сипатталуы мүмкін:

$$\Psi_{MO} \left( \begin{array}{c} \text{синфазалы} \\ \text{байланыстыратын} \end{array} \right) = N(\Psi(1s)_A + \Psi(1s)_B) \quad (4.7)$$

немесе

N - нормаланған көбейткіш, ол молекулярлық орбитальдар түзілуге қосатын атомдық орбитальдардың үлесін сипаттайды.

1s- атомдық орбитальдардың комбинацияларына нормаланған көбейткіш  $1/\sqrt{2}$  тең болғандықтан алдындағы теңдіктерді былай жазуға болады:

$$\Phi_{MO} (\text{синфазалы}) = \Phi_{MO}(\text{байланыстыратын}) = (1/\sqrt{2})[\phi(1s)_A + \phi(1s)_B]$$

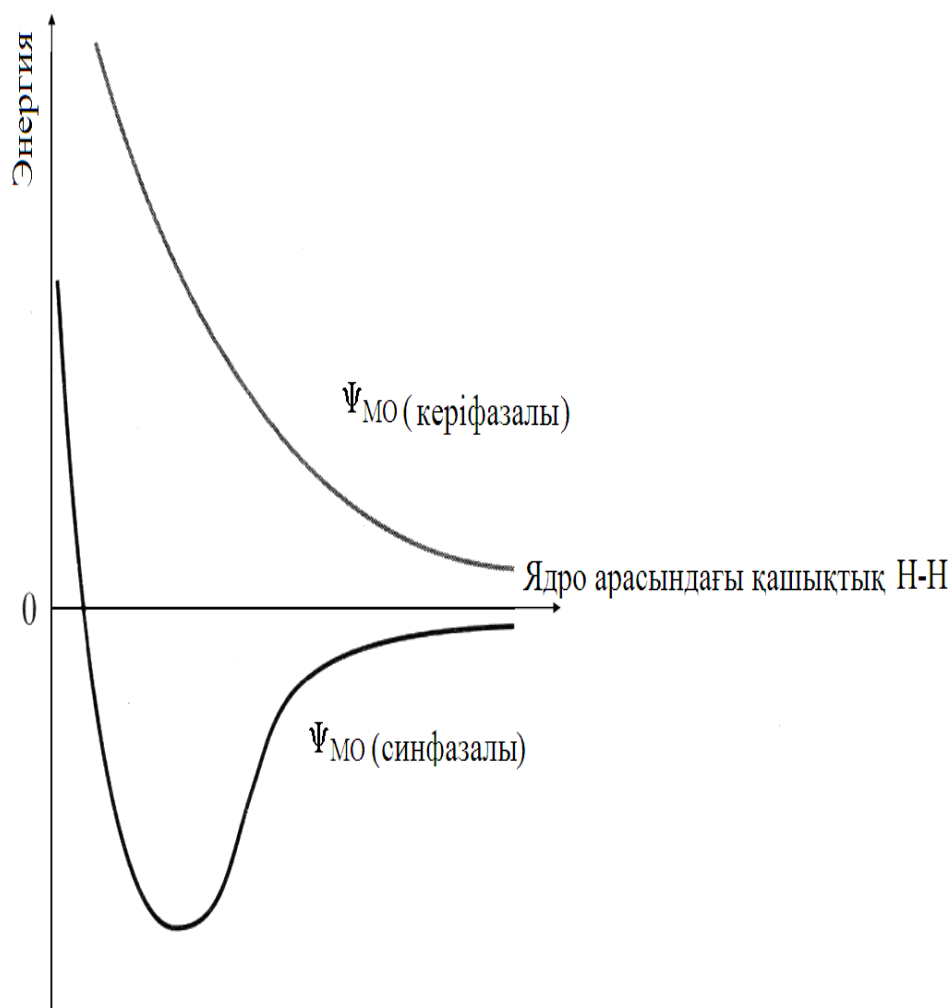
$$\Phi_{MO} (\text{керіфазалы}) = \Phi_{MO}(\text{босан}) = (1/\sqrt{2})[\phi(1s)_A - \phi(1s)_B]$$

Әр молекулярлық орбиталь өз энергиясымен сипатталады, ал оның шамасы сутек атомдары арасындағы арақашықтық функциясы.



$\Psi_{\text{МО(синфазалы)}}$  толқындық функция байланыстыратын молекулярлық орбитальға сәйкес, ал  $\Psi_{\text{МО(керіфазалы)}}$  - босаң орбитальға сәйкес болады.

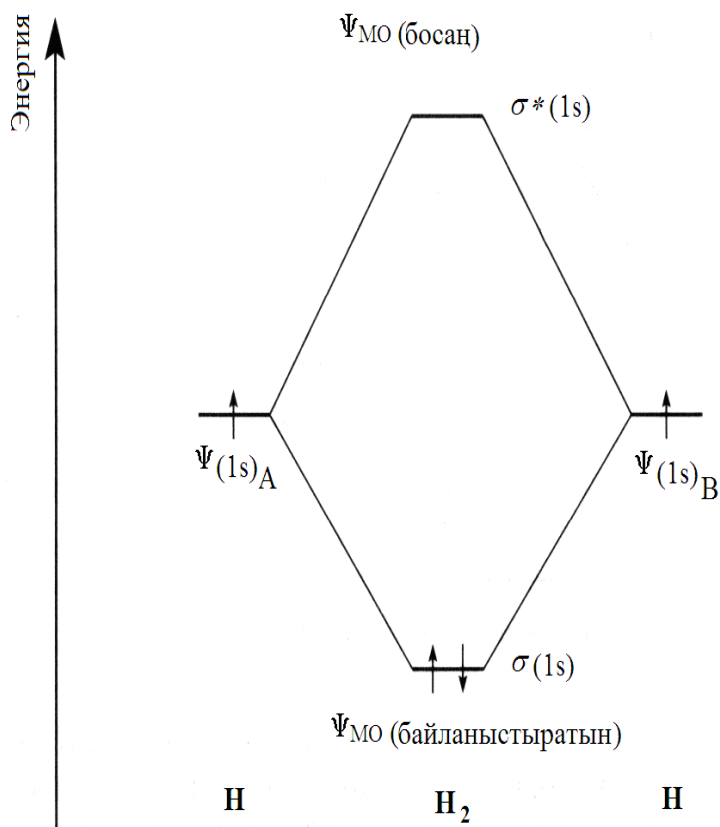
4.19 суретте молекулярлық орбитальдардың мына жағдайдағы  $\Psi_{\text{МО(синфазалы)}} = \Psi_{\text{МО(байланыстыратын)}}$  және  $\Psi_{\text{МО(керіфазалы)}} = \Psi_{\text{МО(босаң)}}$  энергияларының тәуелділігі көрсетілген.



Сурет 4.19 - Н-Н атомдарының ядро арасындағы қашықтық пен молекулярлық орбитальдардың тәуелділігі

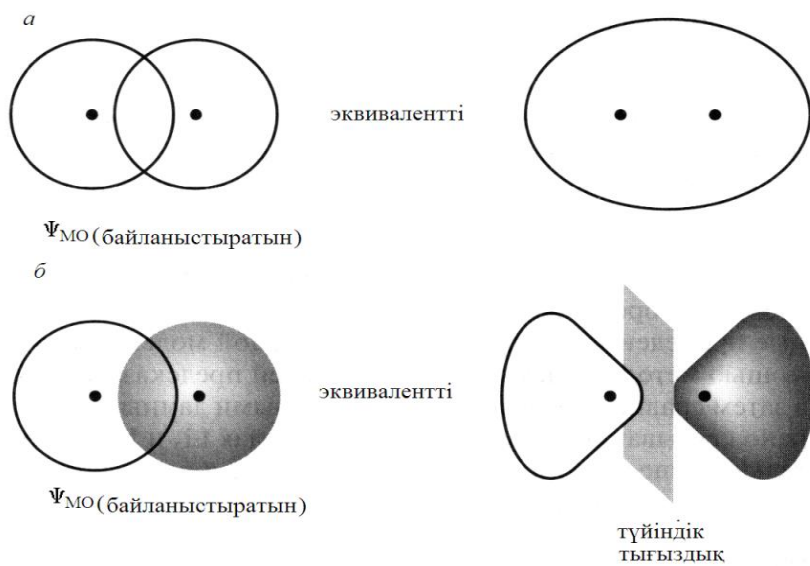
Бұл суреттен  $\Psi_{\text{МО(босаң)}}$  функциясының энергиясы жоғары екенін, ал  $\Psi_{\text{МО(байланыстыратын)}}$  энергиясы атомдар ядроларының арақашықтығына байланысты минимумы арқылы өтетіндігін көруге болады.

Атомдық орбитальдардан молекулярлық орбитальдар түзілуін энергетикалық диаграммалар арқылы көрсетуге болады (сурет 4.20):



Сурет 4.20 -  $H_2$  молекуласының байланыстыратын және босаң орбитальдары

Екі электрон энергиясы төмен байланыстыратын орбитальда орналасады. 4.21 суретте байланыстыратын ( $\sigma(1s)$ ) және босаң ( $\sigma^*(1s)$ ) орбитальдардың түзілуі көрсетілген.



Сурет 4.21- Сутек  $H_2$  молекуласының байланыстыратын (а) және босаң (б) орбитальдардың сызбанұсқасы (қара нүктемен атомдардың ядролары көрсетілген)

Байланыстыратын молекулярлық орбиталь:

- 1) атомдар ядролары арасында жоғары электрондық тығыздықпен сипатталады, сондықтан оның *тиімділігі* жоғары;
- 2) энергия деңгейі атомдық орбитальдарға қарағанда төмен орналасады.

Босаң орбитальда электронның орналасу мүмкіндігі нольге тең.

Электрондардың молекулярлық орбитальдарда орналасу энергиясы төмен орбитальдардан басталады.

*Атомдар арасындағы әрекет мөлшері байланыс санымен сипатталады.*

Коваленттік байланыс саны мына теңдікпен анықталады:

$$\text{Байланыс саны} = 0,5 \times (\text{байланыстыратын электрон саны} - \text{босаң электрон саны})$$

Көбінесе төмендегі байланыстың түрлері кездеседі:

1. бір байланыс (жай) байланыс саны - 1;
2. қос байланыс (байланыс саны - 2);
3. үш байланыс (байланыс саны - 3).

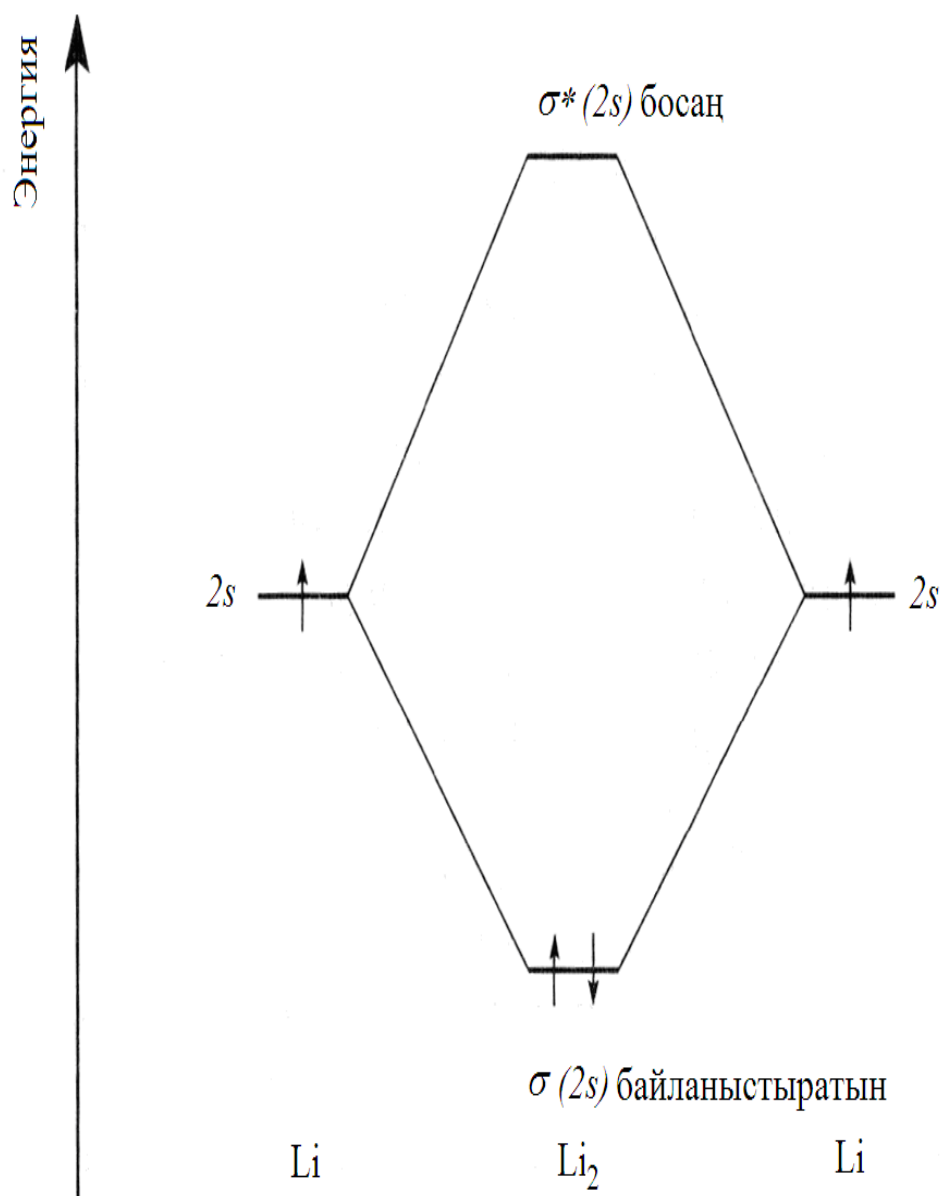
*II периодтың s- элементтерінің гомоядролық екі атомды молекулаларының түзілуі.*

*1. Li<sub>2</sub> молекуласының түзілуі.*

Литийдің электрондық конфигурациясы  $1s^2 2s^1$ . Молекулярлық орбитальдың түзілуі сутек молекуласына ұқсас болады.

Li<sub>2</sub> молекуласы түзілгенде 4 электрон ішкі деңгейде орналасады және молекуланы байланыстырудағы үлесі нольге тең болады, себебі екі электрон байланыстыратын орбитальда орналасады, екеуі - босаң.

Байланыс түзуде сыртқы қабаттағы s- электрондар негізгі ролін атқарады.

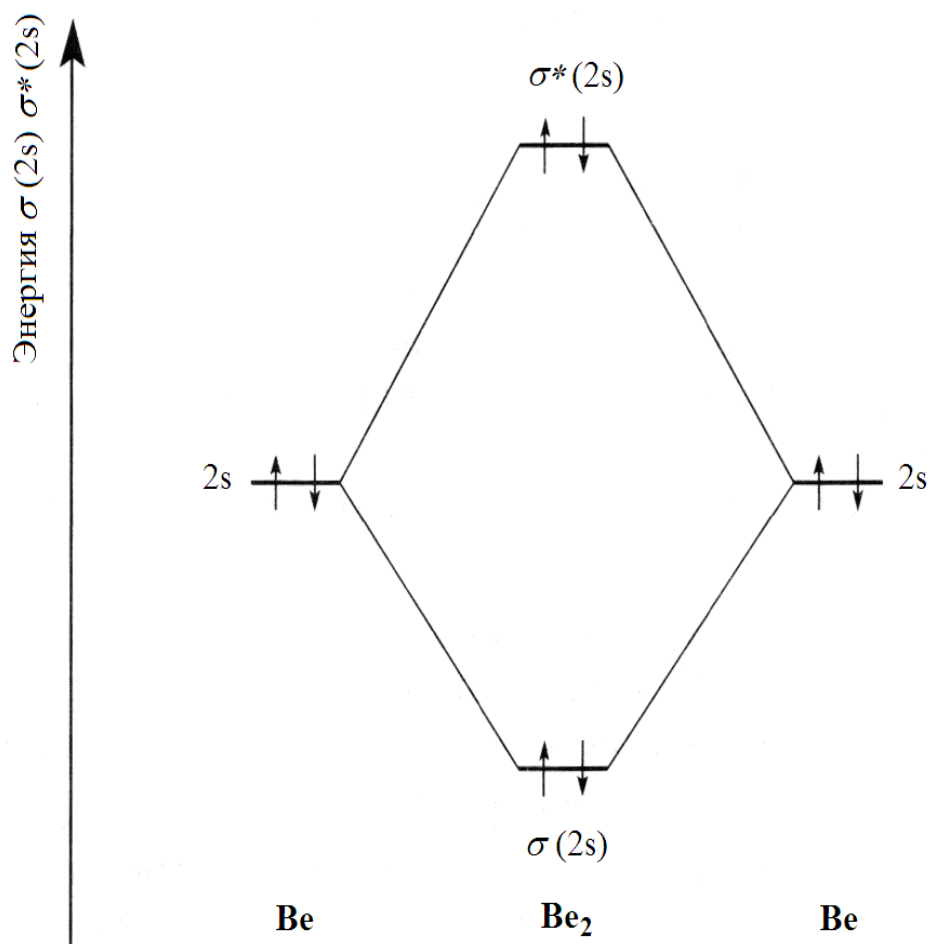


Сурет 4.22 -  $\text{Li}_2$  – молекуласының байланыстырушы және босаң орбитальдары (ішкі  $1s$ - орбитальдар көрсетілмеген)

Молекулярлық орбиталь әдістері бойынша сыртқы қабаттағы  $2s^1$  электрондар байланыстыратын орбитальда орналасады, сондықтан  $\text{Li}_2$  - молекуласы тұрақты.

## 2. $\text{Be}_2$ молекуласының түзілу мүмкіндігі.

Бериллийдің электрондық конфигурациясы  $1s^2 2s^2$ . Молекула түзілуде бериллийдің әр атомынан екі  $2s^2$  электроннан қатысады.



Сурет 4.23 -  $\text{Be}_2$  – молекуласының молекулярлық орбитальдарының энергетикалық диаграммасы (ішкі 1s орбитальдар көрсетілмеген)

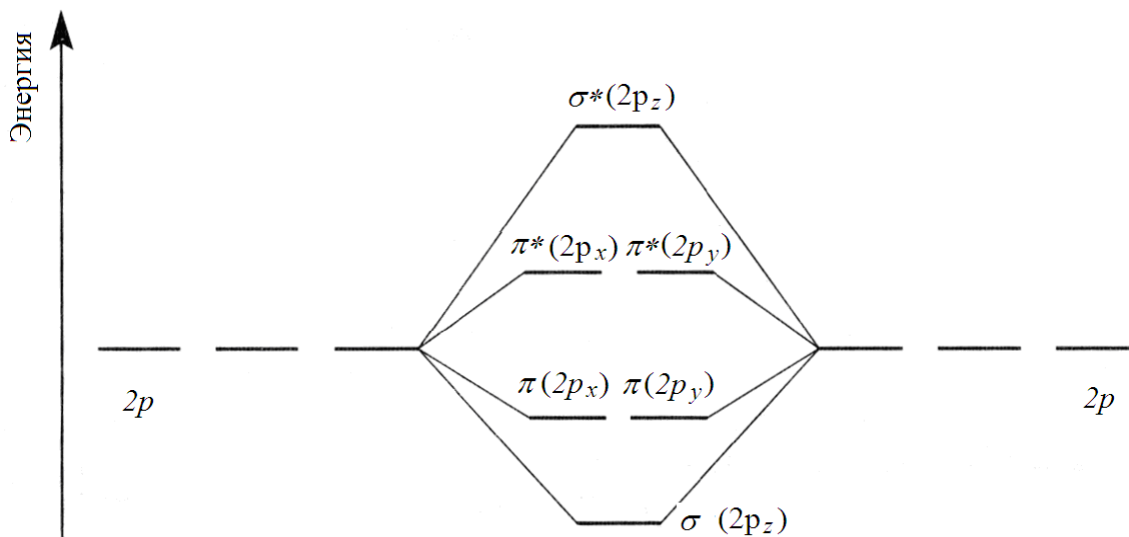
4.23 суреттен екі s- электрон босаң орбитальда орналасады, сондықтан  $\text{Be}_2$  молекуласы тұрақсыз болады.

*II периодтың p- элементтерінің гомоядролық екі атомды молекулалар түзуі.*

p-элементтерде 3p-атомдық орбитальдары бар. z осі бойынша электрондардың қабысуы  $\sigma$ - байланыстыратын және  $\sigma^*$ - босаң орбитальдар түзе алады.

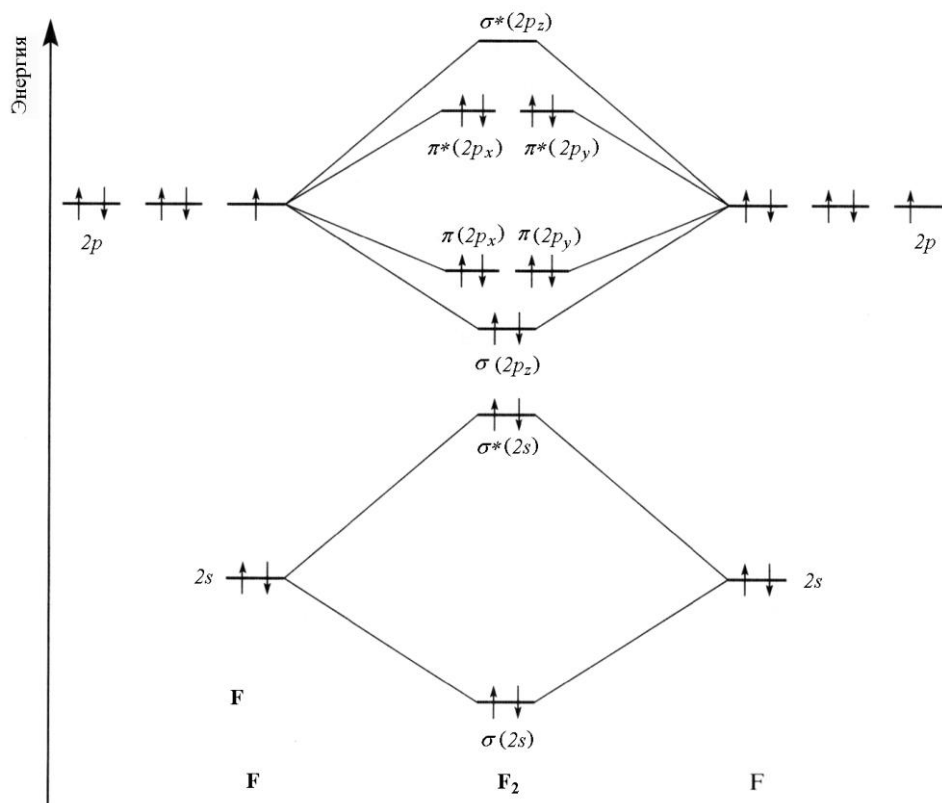
z осіне перпендикулярлы бағытталған  $2p_x$ - орбитальдар  $\pi$  ( $2p_x$ ) және  $\pi^*$  ( $2p_x$ ) молекулярлық орбитальдар түзеді. Осыған ұқсас  $2p_y$  орбитальдардың қабысуы жүреді.

Түзілген энергетикалық орбитальдардың диаграммасы төменде берілген.



Сурет 4.24-  $\sigma$ - және  $\pi$ - МО энергетикалық диаграммасы

1.  $F_2$  молекуласының түзілуі фтор атомының электрондық конфигурациясы:  $1s^2 2s^2 2p^5$ .  $F_2$  молекуласы түзілгенде  $2s^2 2p^5$  электрондар қатысады, оны 4.25 суретпен сипаттауға болады.



Сурет 4.25 -  $F_2$  – молекуласының молекулярлық орбитальдарының энергетикалық диаграммасы (1s- АО көрсетілмеген)

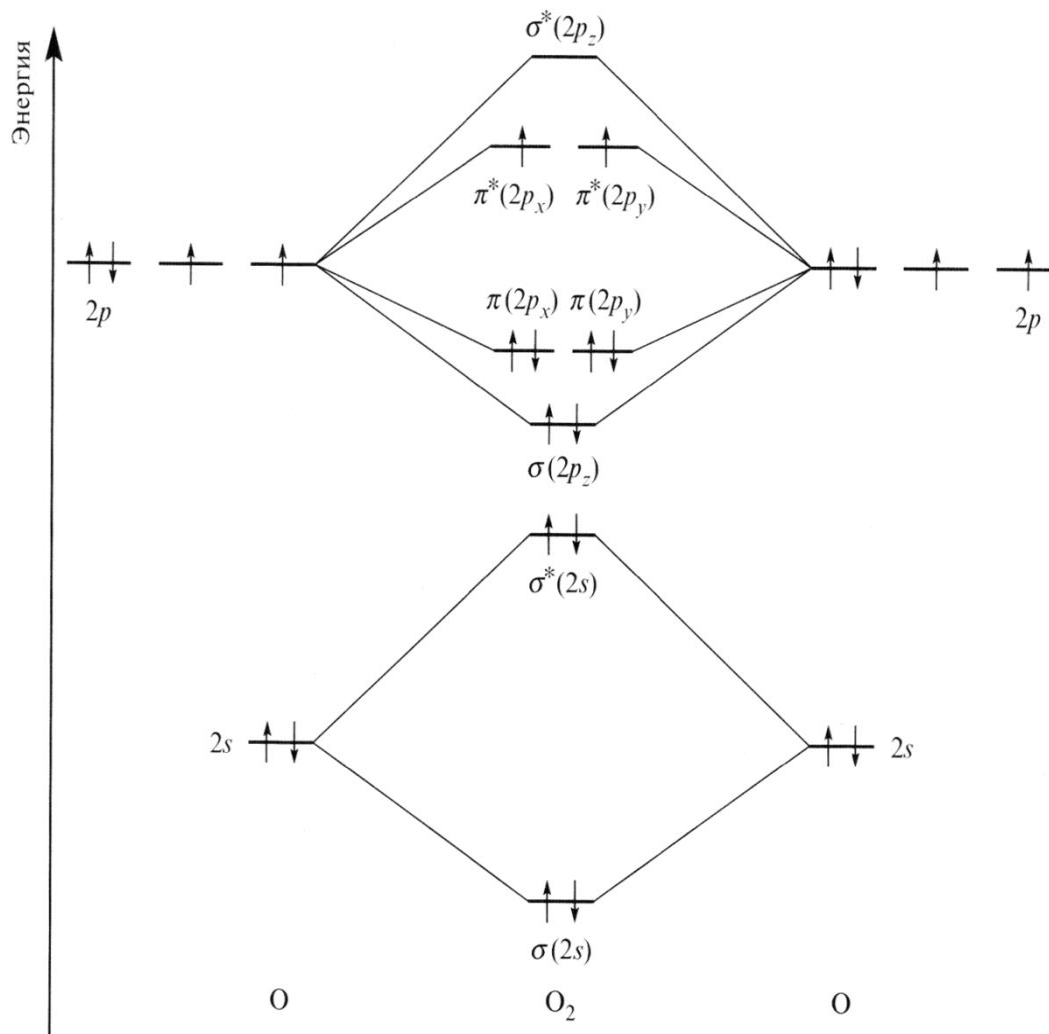
$F_2$  молекуласында жұптаспаған электрондары жоқ, сондықтан молекула *диамагнитті*. Байланыс саны:  $0,5 \times (8-6) = 1$ , яғни молекула *бір байланыс* арқылы түзіледі.

Егер жұптаспаған электрондары болмаса, бөлшек *диамагнитті*.

Егер жұптаспаған электрондары бар болса, бөлшек *парамагнитті*.

## 2. $O_2$ молекуласының түзілуі.

Оттектің электрондық конфигурациясы  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Химиялық байланыс түзуде  $2s^2 2p^4$  электрондары қатысады.

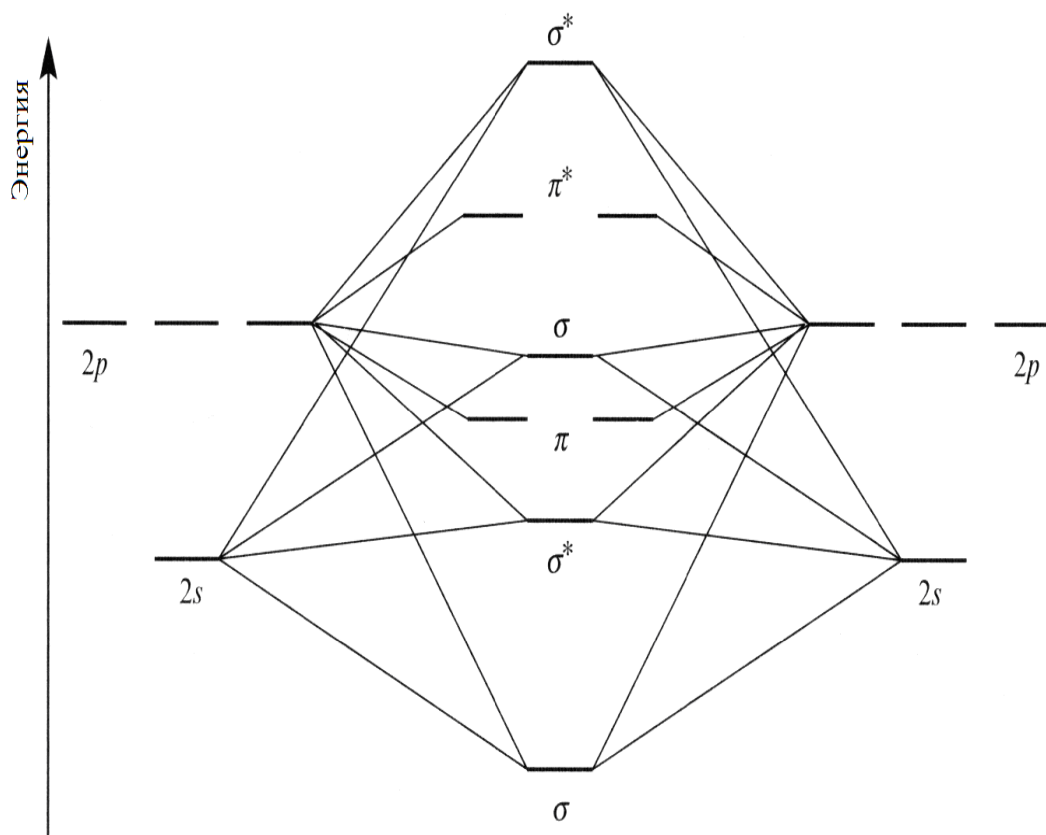


Сурет 4.26 -  $O_2$  – молекуласының МО энергетикалық диаграммасы (1s- АО көрсетілмеген)

4.26 суреттен  $O_2$  молекуласы түзілгенде *босаң орбитальда екі дара электрон* орналасатындығын көруге болады. Мұндай жағдайда молекула *парамагнитті*.

### 3. $B_2$ , $C_2$ , $N_2$ молекулаларының түзілуі

Егер  $2s$  және  $2p$  атомдық орбитальдардың энергиялары бір-біріне жақын болса, онда  $\sigma(2s)$  және  $\sigma(2p)$  молекулярлық орбитальдар араласқанда  $\sigma(2p)$  орбиталь түзіледі, оның энергиясы  $\pi(2p)$  деңгейден энергия бойынша жоғары болады.



Сурет 4.27 -  $2s$ - және  $2p$ - атомдық орбитальдардан түзілген МО энергетикалық диаграммасы

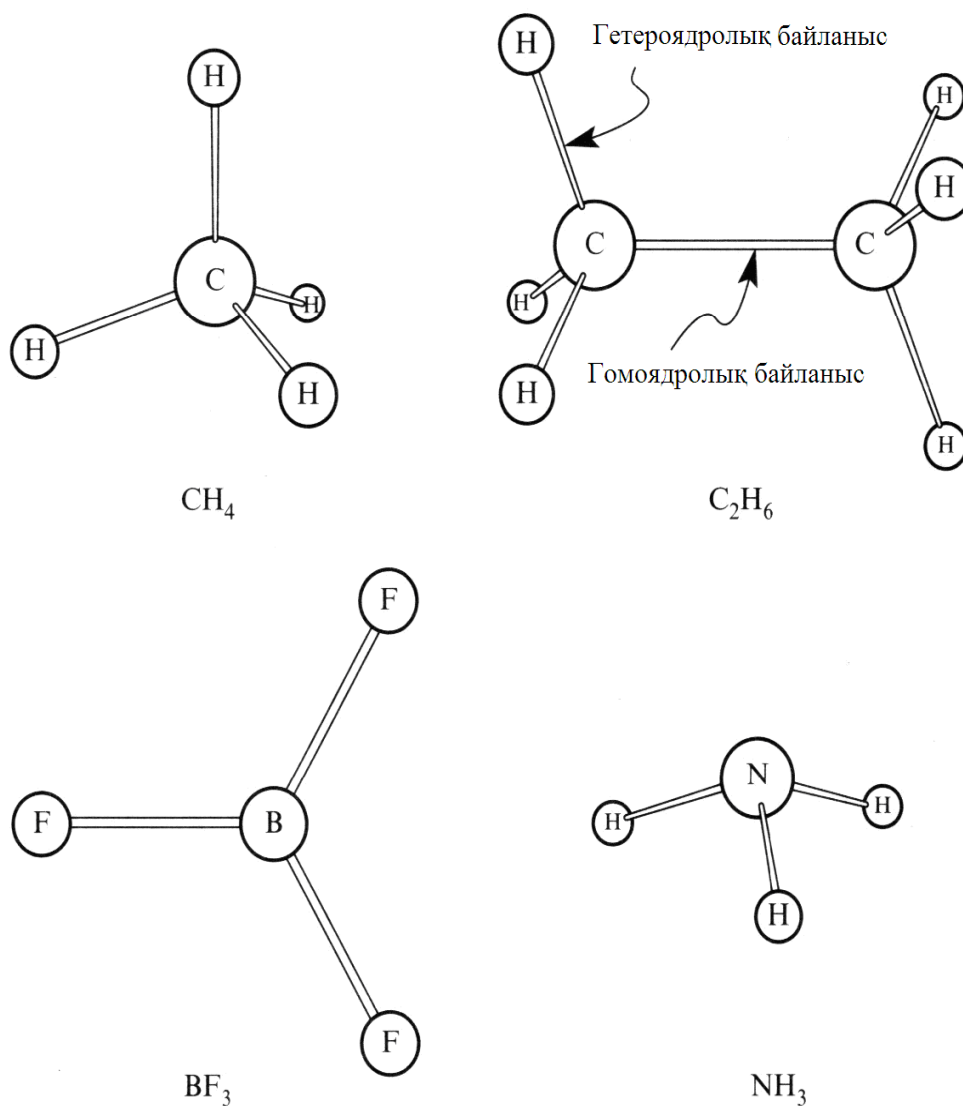
Көрсетілген 4.27 суреттегі молекулярлық орбитальдардың орналасуы  $C_2$ ,  $B_2$ ,  $N_2$  молекулалармен қатар, басқа да молекулаларға тән.

*Молекулярлық орбитальдар әдісін гетероядролық екі атомды молекулалардың түзілуін сипаттауда пайдалану.*

Гомоядролық молекула түзілу екі бірдей атомдар арасында жүреді:  $H_2$ ;  $N_2$ ;  $P_4$ ;  $S_8$  және басқалары.

Гетероядролық байланыс әртүрлі атомдар арасында түзіледі:  $CH_4$ ;  $C_2H_5OH$ .



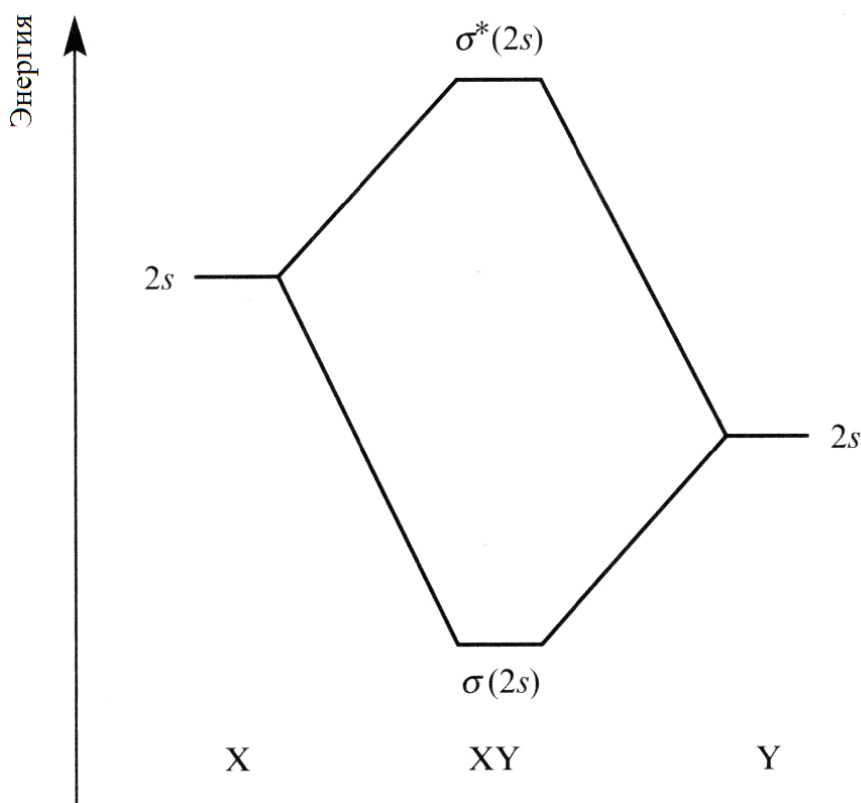


Сурет 4.28 - Гетероатомдық байланыс молекулалары: метан  $\text{CH}_4$ , этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , бор трифториді  $\text{BF}_3$ , аммиак  $\text{NH}_3$

Гетероядролық байланыс түзілуді түсіну үшін  $\text{A}^{\text{X}}\text{B}^{\text{Y}}$  молекуласының түзілуін қарастырамыз.

Бұл молекулада А пен В-тің эффективті зарядтары электртерістіктері әртүрлі. Бұл молекулада ядролардың эффективті заряды  $z(\text{B}^{\text{Y}}) > z(\text{A}^{\text{X}})$ .

Бұл жағдайда энергетикалық диаграмманың түрін былай өрнектеуге болады (сурет 4.29).



Сурет 4.29- X және Y гетероядролық екі атомды молекуладағы МО диаграммасының сызбанұсқалық көрінісі

$A^{(X)}$  атомының эффективті заряды төмен болғандықтан, оның атомдық орбиталінің энергиясы жоғары болады, яғни олардың  $2s$ -орбитальдары әртүрлі деңгейде болады. Молекулалық орбитальдар симметриялық болмайды.  $B^{(Y)}$  элементінің үлесі молекулалық байланыстыратын молекулярлық орбиталь түзуде үлесі жоғары болады, ал ядро заряды төмен  $A^{(X)}$  элементтің үлесі – босаң молекулярлық орбиталь түзуде үлесі жоғары болады.

Гетероядролық молекулалар түзілуді сипаттауда мына жағдайларды ескеру қажет:

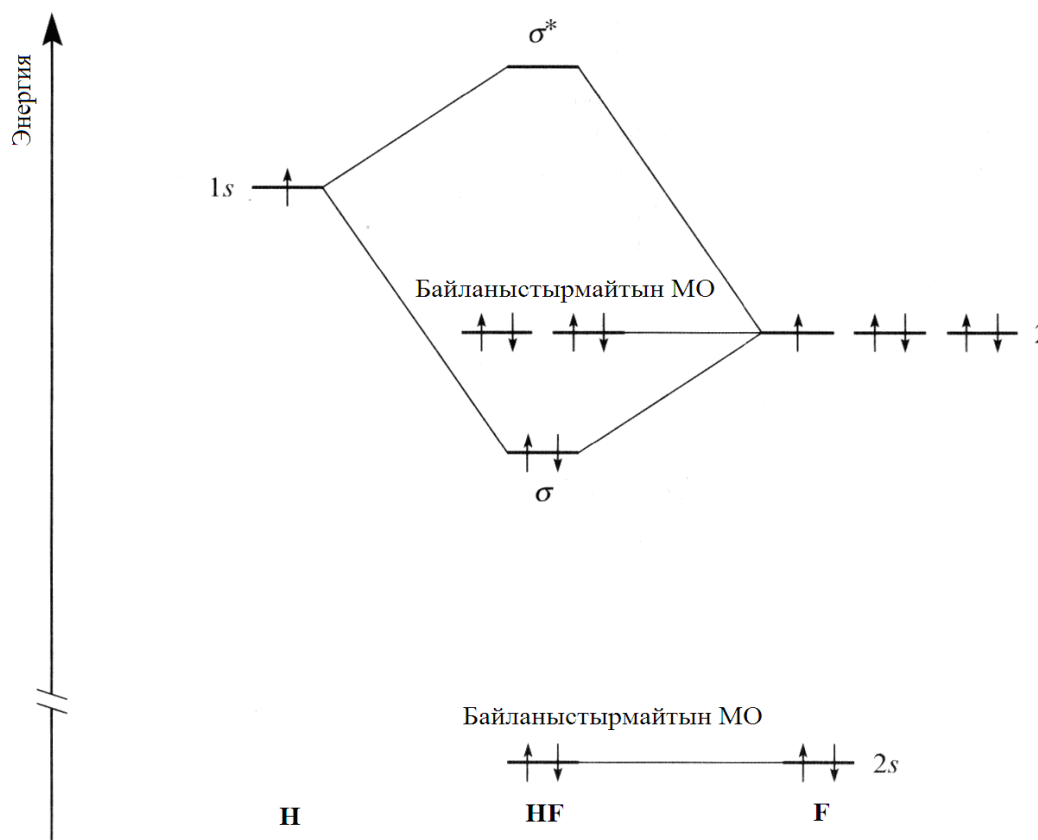
1) химиялық байланыс түзуде тек *валентті атомдық орбитальдар* қатысады;

2) молекулярлық орбиталь әдісі тек *ковалентті байланысуды* қарастырады, иондық байланыстың үлесін қарастырмайды.

### 1. HF молекуласының түзілуі.

HF молекуласының табиғаты әртүрлі атомдардан тұрады. Химиялық байланыс түзілуде сутек атомында  $1s^1$ - атомдық орбиталь, ал F атомында  $2p$ - орбиталь қатысады. Сутектің  $1s$ -

орбиталінің энергиясы фтордың 2s- және 2p- орбитальдарының энергияларынан жоғары. 4.30 суретте HF молекуласының энергетикалық диаграммасы келтірілген.



Сурет 4.30 - HF молекуласының МО диаграммасы (тек валентті атомдық орбитальдар көрсетілген)

Молекула түзілу үрдісінде фтордың 2s- атомдық орбиталі химиялық байланыс түзуде қатыспайды және бұл орбиталь *байланыстырмайтын орбиталь* деп аталады, оның энергиясы өзгермейді.

*Байланыстырмайтын орбиталь байланыстыратын да, босаң да орбитальдарға жатпайды.*

Сонымен HF молекуласын түзуде сутектің 1s- атомдық орбиталі мен фтордың 2p- атомдық орбиталі қатысып,  $\sigma$ -байланыс түзеді. Фтордың 2p- қалған атомдық орбитальдары химиялық байланыс түзуде қатыспайды, демек олар *байланыстырмайтын* молекулярлық орбитальдар түзеді.

HF молекуласында байланыс саны:  $0,5 \times (2-0) = 1$ .

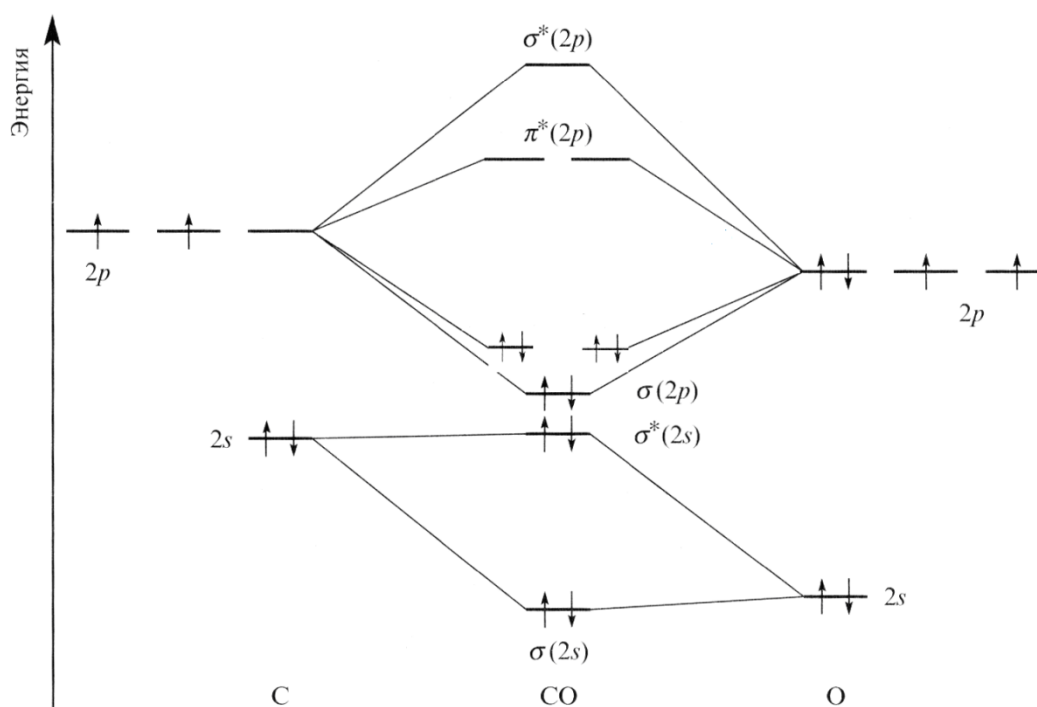
**Байланыстырмайтын молекулалық орбитальдардағы электрондар байланыс санына әсер етпейді.**

2. CO молекуласының түзілуі.

CO молекуласының түзілуін сипаттау үшін келесі жағдайларды білу қажет:

- 1)  $z(O) > z(C)$ ;
- 2) оттектің 2s- атомдық орбиталінің энергиясы, көміртектің 2s- атомдық орбиталінің энергиясынан төмен;
- 3) оттектің 2p- атомдық орбиталінің энергиясы көміртектің 2p- атомдық орбиталінің энергиясынан төмен;
- 4) оттектің 2p мен 2s атомдық орбитальдарының энергияларының айырымы көміртекке қарағанда жоғары.

4.31 суретте CO молекуласының түзілуінің энергетикалық диаграммасы келтірілген.



Сурет 4.31 - CO молекуласының МО диаграммасы

4.31-суреттен мынадай қорытынды жасауға болады:

- 1) химиялық байланыс түзуде көміртек пен оттектің 2p- атомдық орбитальдары қатысып,  $\sigma$ - және  $2\pi$ - байланыстар түзеді;

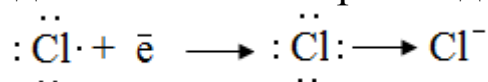
2) екі элементтің де 2s- орбитальдары химиялық байланыс түзуде қатыспайды, олар байланыстырмайтын орбитальдарда орналасады (энергиясы өзгермейді);

3) CO молекуласы диамагнитті;

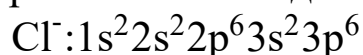
4) CO молекуласында байланыс саны:  $0,5 \times (6-0) = 3$ .

#### 4.8 Иондық байланыс

Иондық байланыс түзілу механизмін түсіну үшін NaCl молекуласының түзілуін қарастыруға болады. Хлор атомының электртерістігі жоғары, сондықтан хлор атомы бір электронды қосып алып теріс зарядталған бөлшек түзе алады:

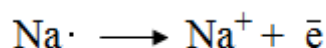


Бұл жағдайда оның электрондық конфигурациясы тұрақты аяқталған инертті газдарға сәйкес болады:

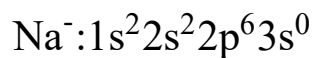


*Теріс зарядталған ионды – анион деп атайды.*

Натрий атомының иондану энергиясы төмен, сондықтан ол сыртқы деңгейіндегі бір электронын оңай беріп, оң зарядталған ион түзеді:



Оның электрондық конфигурациясы да аяқталған инертті газдарға сәйкес болады:



*Оң зарядталған ионды – катион деп атайды.*

Иондар арасында электростатикалық әрекеттер нәтижесінде NaCl молекуласы түзіледі.

Қарама-қарсы зарядталған бөлшектердің электростатикалық күштер арқылы бір-біріне тартылу нәтижесінде түзілген байланысты *иондық байланыс* деп атайды.

Иондарды сипаттау үшін *иондық радиус* деген ұғымды қолданады. Ионның заряды өзгергенде оның радиусы да өзгереді.

Мысалы,  $r_i(\text{Fe}^{2+}) = 0,080$  нм,  $r_i(\text{Fe}^{3+}) = 0,067$  нм,

$$r_i(\text{Co}^{2+}) = 0,080 \text{ нм}, r_i(\text{Co}^{3+}) = 0,067 \text{ нм},$$

Катион мен кристалдық торда жақын орналасқан анион арасындағы ядро арақашықтықтың шамасы катион мен анион радиустарының қосындысымен анықталады.

Мысалы,

$$r_i(\text{Li}^+) + r_i(\text{Cl}^-) = 0,068 + 0,099 = 0,167 \text{ нм}$$

$$r_i(\text{Li}^+) + r_i(\text{F}^-) = 0,098 + 0,064 = 0,162 \text{ нм}$$

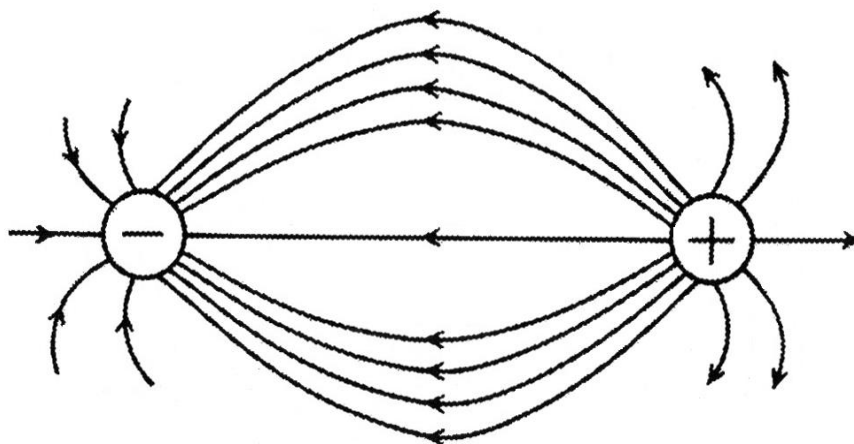
Иондар жай (қарапайым) және күрделі болады. Жай иондарға  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  және басқа да катиондары жатады, жай аниондары  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  т.б.

Күрделі катиондар:  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  т.б. ал күрделі аниондарға  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  т.б. атауға болады.

Жай катиондарды иондану потенциалы төмен s-, p-, d-металдар түзеді. Жай аниондарды электртерістігі жоғары фтор, оттек, хлор элементтері түзеді.

Иондық байланыстың ковалентті байланыстан айырмашылығы оның *бағытталмағандығы*.

Бұл электр өрісінің сфералық симметриялы болуымен анықталады, яғни өрістің барлық жаққа бірдей таралуымен сипатталады.



Сурет 4.32 - Электр өрісінің күштер сызықтары

Иондық байланыс *қанықпаған* болады, яғни, оң немесе теріс зарядталған иондарға қарама-қарсы зарядталған бөлшектердің түрлі саны және түрлі бағытта бағытталуы мүмкін.

Иондардың түрлі санының бір-бірімен байланысуы иондық қосылыстардың ассоциаттар түзуіне келтіреді, демек, молекулярлық массасы жоғары қосылыстар түзуіне келтіреді.

Типтік иондық қосылыстар өте сирек кездеседі, мысалы, NaCl-дың өзінде хлорид-ионының электрон зарядының 0,94 мөлшерін құрайды, натрийдің оң заряды де 0,94 тең болады. Бұл жағдай иондардың біріне әсер етуімен түсіндіріледі, яғни иондардың бір-біріне әсерінен олардың электрондық қабаты өзгереді.

Иондардың бір-біріне әсер етуі олардың зарядтарының беттік тығыздығының әртүрлі болуымен түсіндіріледі. *Ион зарядының беттік тығыздығы ион зарядының оның беттік ауданына қатынасымен анықталады.*

Ион зарядының беттік тығыздығы неқұрлым жоғары болса, соғұрлым оның кристалдық торында жақын орналасқан қарама-қарсы зарядталған ионына да әсері жоғары болады. Мысалы,  $\text{Li}^+$ -ионымен  $\text{Na}^+$ -ионын салыстырса,  $\text{Li}^+$ -ионының зарядының беттік тығыздығы жоғары, сондықтан оның қарама-қарсы зарядталған иондарына әсері  $\text{Na}^+$ -ионына қарағанда жоғары болады.

Осылай басқа ионға деформациялық әсер ететін ионды *поляризациялаушы ион* деп атайды. Деформацияға ұшыраған ионды *поляризацияланатын ион* деп атайды.

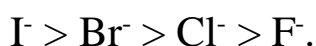
Мысалы, LiCl молекуласында  $\text{Li}^+$ -поляризациялаушы ион,  $\text{Cl}^-$ -ион поляризацияланатын ион.

Электрөрісінің әсерінен электрондық бұлттың ығысуын *поляризация* деп атайды, соның ішінде сыртқы қабаттағы электрондардың формасы өзгереді. Әртүрлі иондар түрліше поляризацияланады, неғұрлым сыртқы қабаттағы электрондар ядромен байланысуы төмен, олардың поляризациялануы соғұрлым жоғары.

Иондардың иондық радиусы артқан сайын олардың поляризациялануы жоғарылайды:



Дәл осындай заңдылық жай аниондарға да тән:



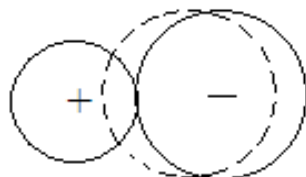
Аниондардың иондық радиустары жоғары болғандықтан олардың поляризациялануыда жоғары болады.

Иондар тек өздері поляризацияланып қоймай, олар поляризациялау әсері ете алады, яғни басқа иондардың сыртқы электрондық бұлттарын өзгерте алады.

Поляризациялау әсері ионның заряды мен оның шамасына байланысты. Неғұрлым катионның заряды жоғары, оның поляризациялау қабілеті соғұрлым жоғары болады. Бірдей зарядталған катиондар үшін иондық радиус өскен сайын поляризациялау қабілеті төмендейді, яғни:



Аниондардың, катиондарға қарағанда, иондық радиустары жоғары болады. Сондықтан, олардың поляризациялау әсері төмен, ал поляризациялануы жоғары болады. Химиялық қосылыс түзілгенде көбіне аниондардың сыртқы қабаты өзгеріске ұшырайды және катиондардың сыртқы қабатының өзгерісін ескермеуге болады. Анионның сыртқы қабатындағы электрондар бұл катионға қарай ығысады:



Сурет 4.33 - Поляризация нәтижесіндегі анионның электрон бұлтының ығысуы

Көрсетілген суреттен оң және теріс зарядтар бір-бірінен толық бөлінбейтінін көруге болады, демек электрондық бұлттардың бір бөлігі жанасады. Сондықтан, иондық байланысты ковалентті байланыстың шекті түрі деп қарастырады.

Мысалы, оксидтерде ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  т.б.), сульфидтерде ( $\text{Na}_2\text{S}$  және т.б.) «таза» иондық байланыс болмайды. Бұл қосылыстарда иондық байланыс жарым-жартылай ковалентті болады. Идеалдық иондық байланыс  $\text{NaCl}$ -да болмайды, себебі электрондық электртерістігі жоғары хлорға қарай ығысады.



## 4.9 Металдық байланыс

Металдық байланысты түсіндіруде бірнеше модель қолданылған, соның ішінде қарапайым модельдерінің бірі ол металдың кристалдық тор ішкі және сыртқы (валентті) электрондармен қоршалған оң зарядталған иондардан (ядролардан) тұрады деп есептеген. Бұл модель бойынша оң зарядталған метал – иондары «электрондық газ» ішінде болады, бұл жағдай металдардың жоғары электрөткізгіш қасиетін жақсы түсіндіреді.

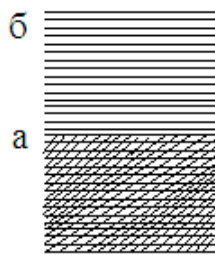
Металдық байланысты түсіндіретін зондық теория бар, бұл теория металдық байланысты молекулярлық орбитальдар энергиясы тұрғысынан түсіндіреді.

Металдардың өзара әрекеті нәтижесінде энергетикалық деңгей саны көбейіп, молекулярлық орбитальдардың делокализациясы жоғарлай түседі. Энергетикалық деңгей саны әрекеттесетін атомдар санына тең болады.

Атомдар саны көбейген сайын жақын орналасқан деңгейлердің айырмашылығы өте төмен болады және бұл жағдайда іс жүзінде *үздіксіз энергетикалық зона* пайда болады. Электронның жақын орналасқан жоғары энергетикалық деңгейге ауысуында энергияны қажет етпейді.

Металдық байланыстың табиғатын түсіну үшін бір металды қарастырамыз, мысалы натрийді. Оның ішкі атомдық орбитальдары бір-бірімен жанаспайды деп есептеуге болады. Энергетикалық аудан атомдардың сыртқы электрондық қабатының толтырылуымен нәтижесінде түзіледі.

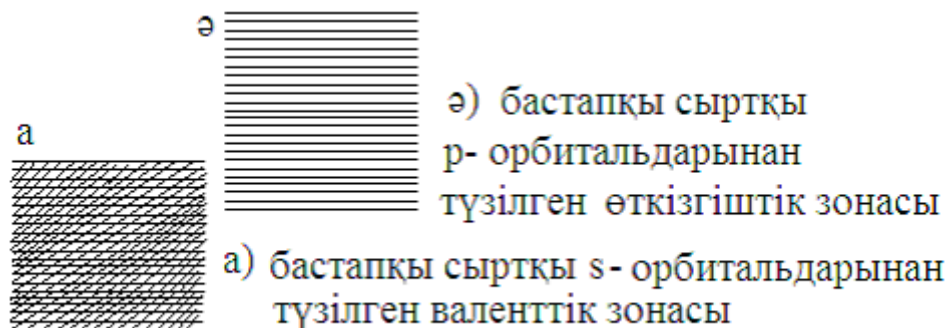
Сыртқы қабатында s-атомдық орбиталі бар N кристалында N-деңгейі бар энергетикалық зона түзіледі. Бұл ауданда сілтілік металдың N-сыртқы s-электрондары орналасады. Олар  $N/2$  энергетикалық деңгейді алады (әр деңгейде екі электроннан). Валентті электрондар орналасқан деңгейлерді *валенттік зона* деп атайды. Сілтілік металдарда валенттік зонасы бар энергетикалық деңгейлердің тек жартысын алады (сурет 4.34).



Сурет 4.34 – Сілтілік элементтің кристалындағы электрондары энергетикалық деңгейлерді толтыруының сызбанұсқасы  
а) валенттік зона, б) өткізгіштік зона

Электр тоғының әсерінен толтырылған деңгейлерден электрондар бос деңгейлерге ауыса алады, бұл металдардың электрөткізгіштігін анықтайды.

Екінші топ негізгі топша s-элементтерінде де дәл осындай жағдай орын алады. Бірақ бұл атомдардың сыртқы қабатында екі электрон бар, валенттік зона  $2N$  электрондар орналасады және барлық деңгейлер толтырылады. Металдар өзара әрекеттескенде s-электрондармен қатар p-электрондарда жанасады, нәтижесінде электрондармен толтырылмаған үздіксіз энергетикалық зона пайда болады.



Сурет 4.35 – Екінші топтың негізгі топшасының элемент кристалдарындағы электрондары энергетикалық деңгейлердің толтыру сызбанұсқасы

4.35-суретте көрсетілгендей, зоналар бір-бірімен жанасады және валенттік зонаға қосылады. Электрондардың жылулық қозғалыс нәтижесінде бұл ауданның шекарасын анық көрсетуге болмайды, яғни электрондар жоғарғы зонадан төменгі зонаға оңай ауысып отырады. Бұл металдардың жылу өткізгіштік қасиетін электрондарды металдарда қозғалғыштығымен

анықталады. Температура жоғарлағанда электрөткізгіштік төмендейді, себебі электрондардың көлбеу қозғалғыштығы жоғарылайды және оның әсерінен кедергінің мәні де артады.

Валенттік электрондар металл-кристалы бойы оңай қозғалады, сондықтан байланыс *делокализацияланған*, яғни электрондар тек белгілі бір атомдар арасында орналаспайды. Осылай түзілген химиялық байланысты **металдық байланыс** деп атайды. Металда делокализацияланған электрондар тобын *электрондық газ* деп атайды.

Металдық байланыс металдарға, құймаларға, интерметалдық қосылыстарға тән.

Металдық байланыс *қанықпаған және бағытталмаған*.

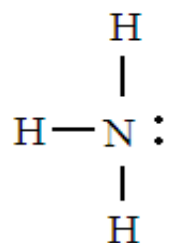
Металдық байланыстың қанықпағануығы атомдардың көп саны қосылғанда электрондардың делокализацияның сақталуымен және өсуімен түсіндіріледі. Байланыстың бағытталмауы s-электрондардың сфералық симметриясымен анықталады. Сондықтан көптеген металдар өз формасын өзгерте алады.

#### 4.10 Донорлы-акцепторлы байланыс

Донорлы-акцепторлық байланыс ковалентті байланыстың бір түріне жатады.

Донорлы-акцепторлық байланыс бір атомның сыртқы қабатындағы жұп электрондарының және екінші атомның бос орбиталімен қабысу нәтижесінде түзіледі.

Бұл байланыстың түзілуін аммиак молекуласымен қарастыруға болады:

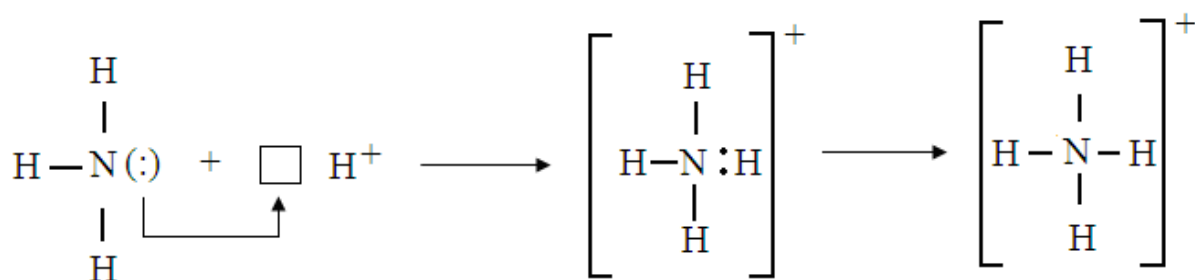


Азот атомында жұптаспаған жұп электроны бар. Мұндай молекула бос орбиталі бар басқа атоммен немесе бөлшекпен

химиялық байланыс түзе алады. Мысалы, бос орбиталі бар сутек ионымен:

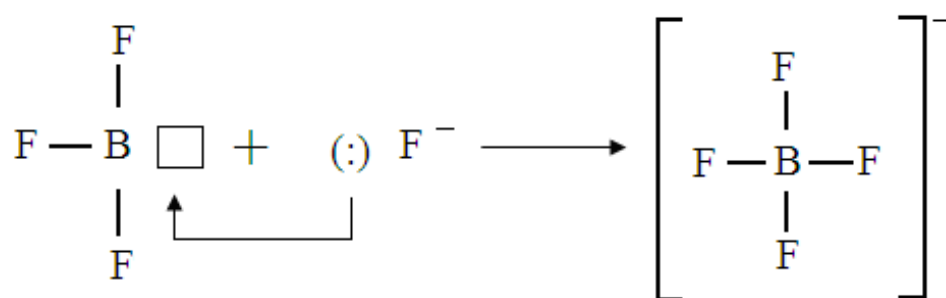


Аммиак молекуласының сутек-ионымен әрекеттесу нәтижесінде коваленттік байланыс түзіледі, яғни азот атомындағы жұптаспаған жұп электроны сутек ионымен екеуіне ортақ болады, нәтижесінде аммоний ионы түзіледі ( $\text{NH}_4^+$ ).

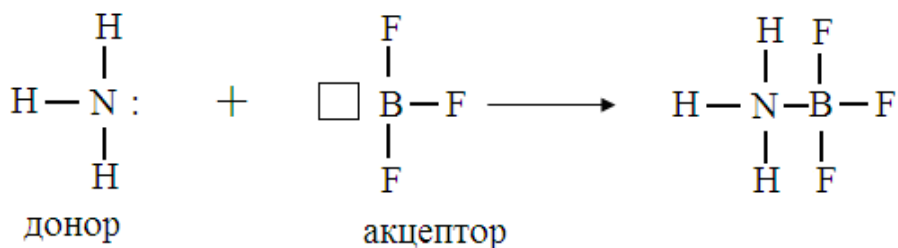


Азот атомындағы (донор) жұп электроны мен сутек-ионындағы (акцептор) бос орбиталі қосылу нәтижесінде коваленттік байланыс түзіледі. Ковалентті байланыстың түзілуінің мұндай әдісін *донорлы-акцепторлық* (координациялық) деп атайды.

Дәл осы сияқты  $\text{BF}_4^-$  бөлшегі түзіледі.



Фтор-ионында жұптаспаған жұп электроны бар (донор), ал бордың  $\text{BF}_3$  молекуласында бос орбиталь (акцептор) бар, жұп электронының бос орбитальде орналасу нәтижесінде бордың тетрафторид-ионы түзіледі. Донорлы-акцепторлық байланыс нәтижесінде молекулааралық комплекс түзіледі, мысалы  $\text{NH}_3$  молекуласы  $\text{BF}_3$  молекуласымен әрекеттеседі.



**Донор дегеніміз жұптаспаған жұп электроны бар бөлшек, молекула.**

**Акцептор дегеніміз бос орбиталі бар бөлшек, молекула.**

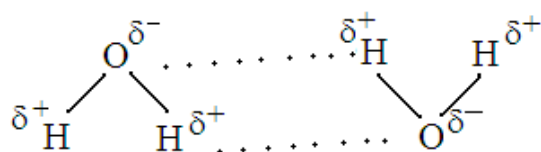
Донорлы-акцепторлық байланыстың энергиясы ван-дер-ваальс күштеріне жақын болады және 6 мен 12 кДж/моль аралығында болуы мүмкін. Кейде оның шамасы 200-250кДж/моль болады, бұл кезде оның табиғаты коваленттік байланысқа жақын.

Донорлы-акцепторлық әрекеттер көптеген каталиттік процестердің негізінде жатады, ерітінділерде осы байланыстар нәтижесінде сольваттар түзіледі, жаңа қосылыстарда түзілуі мүмкін.

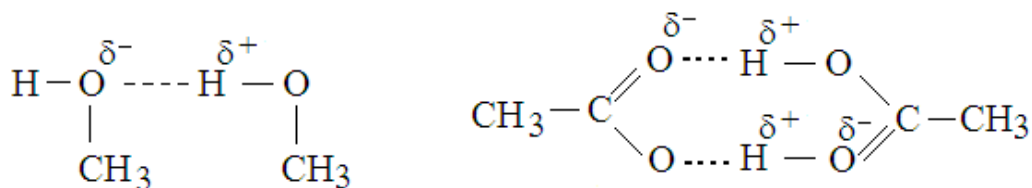
#### 4.11 Сутектік байланыс

Сутектік байланыс молекулааралық әрекеттердің бір түріне жатады.

Сутектік байланыс полюсті молекулалар құрамында сутек (H) атомдары және электртерістігі жоғары атом немесе радикал (X) бар молекулалар арасында электростатикалық күштер әсерінен *сутектік байланыс* түзіледі. X-тің ролін электртерістігі жоғары топтар немесе полюсті молекулалар, мысалы HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> т.б. атқара алады. Мысалы,



Сонымен қатар Х-тің ролін спирттердің, фенолдардың, органикалық қышқылдардың радикалдары атқаруы мүмкін. Мысалы,



Сутектік байланыс түзуде электростатикалық күштермен қатар донорлы-акцепторлық байланыста өз үлесін қосады.

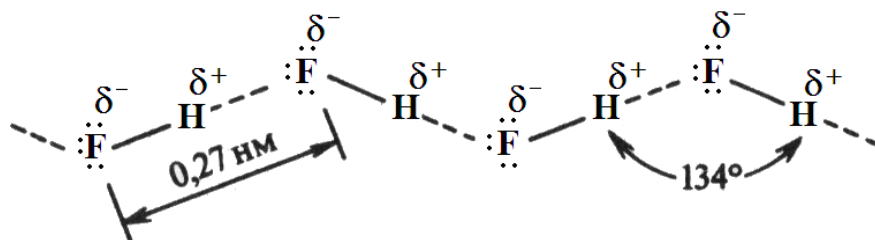
Молекулалар арасында сутектік байланыстың түзілуі қосылыстардың физикалық және физико-химиялық қасиеттеріне әсер етеді. Мысалы, HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> қайнау температуралары теориялық есептеулерге қарағанда жоғары болады.

$$t_{\text{қайн.}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}; t_{\text{қайн.}}(\text{HF}) = 19,5^\circ\text{C}; t_{\text{қайн.}}(\text{NH}_3) = -33^\circ\text{C}.$$

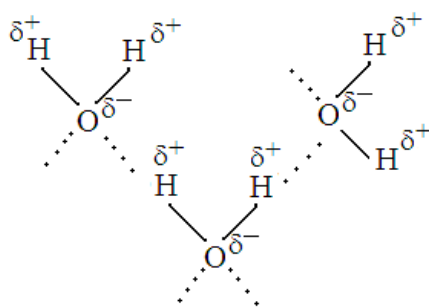
Қайнау температурасының жоғарылауы мына жағдайлармен түсіндіріледі:

- 1) заттың молекулярлық массасынның жоғарылауымен;
- 2) оң және теріс зарядталған бөлшектердің өзара тартылу нәтижесінде атомдардың ядро арақашықтары төмендейді.

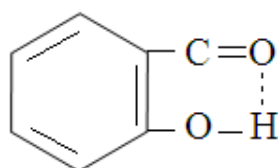
Байланыс энергиясы физикалық (ван-дер-ваальс күштері) және химиялық (донорлы-акцепторлық) байланыстар аралығында болады. Оның мәні 20-30 кДж/моль тең болады. Мысалы, су үшін 25,5 кДж/моль, HF - 34 кДж/моль. Сутектік байланыстың беріктігінің дәлелі су буында (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> бөлшектер болатындығы анықталған, ал (HF)<sub>4</sub> ассоциаттары анықталған. Сутектік байланыс заттар молекулаларының конденсирленген күйде өзара оранласуын анықтайды. Сондықтан сутектік байланыс түзуін қосылыстар құрылысы әр түрлі ассоциаттар түзеді. Мысалы, HF - сызықты құрылысы бар, ал судың үш өлшемдік құрылысы бар:



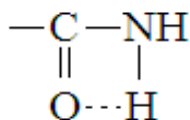
Ал, судың үш өлшемдік құрылысы бар:



Сутектік молекула бір молекула ішінде де болуы мүмкін. Ол үшін молекула құрамында полюстілігі жоғары екі атомдық топ болуы керек, біреуінде сутек атомы, ал екіншісінде электртерістігі жоғары атом. Мысалы, салицил альдегиді



Немесе ақуыз молекулаларда ішіндегі пептидті топтарында:



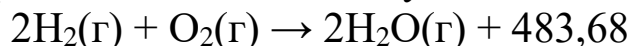
Сутектік байланыс түзілуі заттың құрылысын күрделендіреді, осының әсерінен оның физикалық және физика-химиялық қасиеттері де өзгереді, мысалы, полимерлердің, ақуыздардың және т.б.

#### 4.12 Есептер шығару мысалдары

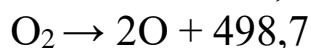
*Мысал 1.* Сутек-сутек байланыс энергиясы 435,9 кДж/моль, ал оттектен-оттектен байланыс энергиясы 498,7 кДж/моль тең. 2 моль сутек жанғанда 483,68 кДж жылу бөлінеді. Су молекуласындағы Н-О байланысын есептеңіз.

*Шешуі.*

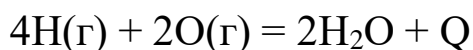
Сутектің жану реакциясы мына теңдеуімен сипатталады:



Ал молекулалардың диссоциациясы:



Су төмендегі реакция нәтижесінде түзіледі:



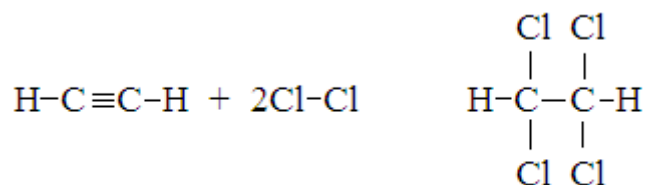
Су молекуласы түзілу нәтижесінде бөлінген жылу мөлшері барлық жылулар қосындысына тең болады:

$$Q = 483,68 + 435,9 \cdot 2 + 498,7 = 1854,18 \text{ кДж}$$

Бұл жылу 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  түзілгенде бөлінеді, бір моль  $\text{H}_2\text{O}$  түзілгенде бөлінеді, бір моль  $\text{H}_2\text{O}$  түзілген  $1854,18/2 = 927,09$  кДж/моль жылу бөлінеді.

Су молекуласында екі Н-О байланыс бар,  $927,09/2 = 463,55$  кДж/мол

*Мысал 2.* С-С,  $-\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$  және С-Cl байланыс энергиялары кДж/моль мына сандарға тең: -347,3; -832,1; -242,3; -345,2. Мына реакцияның энтальпиясының өзгеруін есептеңіз:



*Шешуі.*  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  молекуласы түзілу үшін  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  байланыс бұзылып,  $-\text{C}-\text{C}-$  байланыс түзілуі қажет.  $\text{Cl}-\text{Cl}$  байланысы бұзылып, төрт С-Cl байланыс түзілуі қажет. Сонда реакцияның энтальпиясының өзгеруін мына теңдікпен сипаттауға болады:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{(\text{C}-\text{C})}^0 + 4\Delta H_{(\text{C}-\text{Cl})}^0 - \Delta H_{(\text{C}\equiv\text{C})}^0 - 2\Delta H_{(\text{Cl}-\text{Cl})}^0 \\ &= -(347,3 + (-345,2) \cdot 4 - (-823,1) - (-242,3)) \cdot 2 \\ &= -420,4 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

*Мысал 3.* HF молекуласында дипольдік момент  $\mu(\text{HF}) = 6,38 \cdot 10^{-30}$  Кл·м тең. Байланыс ұзындығы  $9,17 \cdot 10^{-11}$  м. Молекулада эффективті заряд пен иондық дәрежесі неге тең?

*Шешуі.* Молекуланың дипольдік моменті:

$$\mu = q \cdot l$$

сонда

$$q = \mu/l = 6,38 \cdot 10^{-30} / 9,17 \cdot 10^{-11} = 6,96 \cdot 10^{-20} \text{ Кл}$$

Химиялық байланыстың иондық дәрежесі эффективті зарядтың электрон зарядына қатынасымен анықталады:



$$\frac{q}{\bar{e}} = \frac{6,96 \cdot 10^{-20}}{1,06 \cdot 10^{-19}} = 0,435 \text{ (43,5\%)}$$

$\bar{e} = 1,06 \cdot 10^{-19}$  Кл, электрон заряды.

*Мысал 4.* Мына екі бөлшектің ( $\text{He}_2$  немесе  $\text{He}_2^+$ ) қайсының тұрақтылығы жоғары? Жауапты дәлелдеңіз?

*Шешуі.* He атомы біратомды екені белгілі.  $\text{He}_2$  бөлшегінің болуы мүмкін емес екенін дәлелдейміз. «Бөлшектің» электрондық формуласын келесі түрде жазамыз:

He  $1s^2$

He  $1s^2$      $\text{He}_2$   $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$

Жоғарыда көрсетілгендей, бұл бөлшекте байланыс реті нөлге тең және бөлшегінің болуы мүмкін емес екені көрінеді. Екі жеке гелий атомдарының жүйесі энергетикалық жағынан тиімді.

$\text{He}_2^+$  бөлшегінің электрондық формуласы:

He<sup>+</sup>  $1s^2$

He  $1s^2$      $\text{He}_2^+$   $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$

Байланыс реті =  $1/2(2-1) = 1/2$ . Бұл бөлшек тұрақты.

#### 4.13 Өзіндік жұмысты орындауға арналған сұрақтар мен тапсырмалар

1. Химиялық байланыс түрлерін атаңыз.
2. Ковалентті байланыстың екі түрінің түзілуін түсіндіріңіз: электрондардың жұптасуы және донорлы-акцепторлық.
3. Ковалентті полюсті және полюссіз, олардың айырмашылығы.
4. Элементтердің электртерістігінің электрондық бұлттың ығысуына әсері.
5. Химиялық байланыс ұзындығы дегеніміз не? Байланыс еселігі оның ұзындығына қалай әсер етеді?
6. Молекуланың дипольдік моменті дегеніміз не? Оның өлшем бірлігі.
7. Дипольдің эффективті заряды дегеніміз не?
8. Химиялық байланыстың иондығының дәрежесі нені көрсетеді, оны қалай анықтауға болады?

9. 2 s атомдық және 2p атомдық орбитальдардан тұратын байланыстырушы және босаң орбитальдарды график түрінде көрсетіңіз.

10.  $\sigma$  – және  $\pi$  – молекулярлық орбитальдарда электрондық тығыздық қалай үлестірілген?

11. C-C арасындағы байланыс ұзындығы  $1,54 \times 10^{-10}$  м,  $H_2$  молекуласында ядролық аралығы  $0,741 \times 10^{-10}$  м.  $H_2S$  молекуласында H-S және  $CH_4$  молекуласында C-H байланыс ұзындығын есептеңіз.

*Жауабы:*  $1,33 \times 10^{-10}$  м,  $1,14 \times 10^{-10}$  м.

12.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  молекулаларында ядролық аралық мына шамаларға сәйкес (м):  $0,74 \times 10^{-10}$ ;  $1,20 \times 10^{-10}$ ;  $1,09 \times 10^{-10}$ .

*Жауабы:*  $0,97 \times 10^{-10}$  м,  $0,91 \times 10^{-10}$  м.

13. H-O байланыс ұзындығы  $0,31 \times 10^{-8}$  см. Байланыс дипольнің электрлік моментін есептеңіз.

14. HCN молекуласындағы дипольдің электрлік моменті 2,3 тең. Диполь ұзындығын есептеңіз.

15.  $PH_3$  молекуласын диполінің электрлік моменті  $0,18 \times 10^{-29}$  Кл·м тең.  $PH_3$  молекуласындағы диполь ұзындығын есептеңіз.

*Жауабы:*  $0,11 \times 10^{-10}$  м.

16.  $AsH_3$  молекуласында диполь ұзындығы  $0,03 \times 10^{-10}$  м тең.  $AsH_3$  молекуласын дипольдік моментін есептеңіз.

*Жауабы:*  $0,05 \times 10^{-29}$  м.

17. HCl молекуласының түзілуінің стандартты энтропиясы 92,3 кДж/моль тең, ал H-H және Cl-Cl байланыс энергиялары -435,9 және -242,3 кДж/моль тең. HCl молекуласындағы s-p арасындағы ковалентті байланыс энергиясын есептеңіз.

*Жауабы:* -431,4 кДж/моль.

18. Азот-азот, оттект-оттект, азот-оттект арасындағы байланыс энергиялары (кДж/моль ): -945,6; -498,7; -631,0 тең. Азот (II) оксиді түзілу жағдайындағы энтальпияның өзгеруін есептеңіз.

*Жауабы:* 91,15 кДж/моль.

19. P-Br, Rb-H, C-Cl, P-Cl, Si-C, H-S байланыстар түзілгенде электрондық тығыздық қандай атомға қарай ығысады?

20. Мына молекулаларда: OF,  $BH_3$ ,  $BrCl_3$ ,  $Cl_2O$ , C  $Br_4$  электрондық бұлт қандай атомдарына ығысады?

а. Мына байланыстардың Na-Cl, Ba-Cl, Fe-Cl, Sn-Cl қайсысында иондық дәреже жоғары?

в. Мына байланыстардағы : H-F, H-P, C-O, C-S, Ca-P, Ca-Cl электртерістіктердің айырымын ( $\Delta\chi$ ) есептеп, олардың полюстігін сипаттаңыз.

21. H-O байланыстың ұзындығы  $0,31 \times 10^{-8}$  см. Байланыстың дипольдік моментін есептеңіз.

22.  $He_2^+$  бөлшегіне молекулярлық орбитальдар тұрғысынан сипаттама беріңіз.

23. HCl молекуласының дипольдік моменті 1,06 Д. HCl молекуласының диполь ұзындығын есептеңіз.

24.  $H_2S$  молекуласының дипольдік моменті 0,96 Д. H-S байланыстың ұзындығын есептеңіз.

25. H-C байланыстың дипольдік моменті  $1,37 \times 10^{-30}$  Кл·м тең. Байланыс ұзындығын есептеңіз.

26.  $NO^+$  бөлшегіндегі байланыстарға молекулярлық орбитальдар әдісімен толық сипаттама беріңіз.

27.  $H_2O$  молекуласының дипольдік моменті 1,84 Д. H-O байланыс ұзындығын есептеңіз.

28.  $CN^-$  бөлшегіне молекулярлық орбитальдар тұрғысынан сипаттама беріңіз.

29. HCl молекуласының байланыс ұзындығы  $0,214 \times 10^{-10}$  м. Молекуланың дипольдік моментін есептеңіз.

29.  $NO^-$  бөлшегіне молекулярлық орбитальдар теорисы тұрғысынан сипаттама беріңіз.

30. CO молекуласының байланыс ұзындығы  $1,3 \times 10^{-9}$  м тең. Молекуланың дипольдік моментін есептеңіз.

31. NO молекуласының байланыс ұзындығы  $1,2 \times 10^{-9}$  м. Молекуланың дипольдік моментін есептеңіз.

32. Мына заттардың  $H_2O-H_2S-H_2Se-H_2Te$  байланыс ұзындығы қалай өзгереді? Түсіндіріңіз.

33.  $AlCl_3$  молекуласында гибридтенудің қандай түрі бар?

34. Мына қатарда  $H-F \rightarrow H-Cl \rightarrow H-Br \rightarrow H-I$  байланыс ұзындығы қалай өзгереді? Неліктен?

35.  $H_2S$  молекуласының дипольдік моменті 0,94 Д. H-S байланыстың ұзындығын есептеңіз.

36.  $F_2^+$  бөлшектің молекулярлық орбитальдар әдісімен сипаттаңыз.

37.  $BeF_2$ -молекуласында гибридтенудің қандай түрі бар?

38. NO молекуласына молекулярлық орбитальдар әдісімен сипаттаңыз.

39. Мына қатарда  $C\equiv C \rightarrow C=C \rightarrow C-C$  байланыс энергиясы қалай өзгереді? Түсіндіріңіз.
40.  $PH_3$ -молекуласының дипольдік моменті  $1,8 \times 10^{-30}$  Кл·м. P-H байланыс ұзындығын есептеңіз.
41.  $PCl_5$ -молекуласында гибридтенудің қандай түрі болады?
42. Мына қатарда  $C-C \rightarrow C=C \rightarrow C\equiv C$  байланыс ұзындығы қалай өзгереді? Неге?
43. Мына қосылыста  $Br_2O$  электрондық бұлт қай элементке қарай ығысқан? Неліктен?
44.  $HCl$  молекуласының байланыс ұзындығы  $0,214 \times 10^{-10}$  м. Молекуланың дипольдік моментін есептеңіз
45. Мына қатарда байланыс ұзындығы қалай өзгереді:  $HI-HCl-HBr-HF$ ? Неліктен?
46.  $VBr_3$  молекуласындағы гибридтену түрін анықтаңыз.
47. Мына қатарда  $N-N \rightarrow N=N \rightarrow N\equiv N$  байланыс энергиясы қалай өзгереді? Неге?
48. Мына қосылыста  $Cl_2O$  электрондық бұлт қай элементке ығысқан? Неліктен?
49.  $Ar_2$  молекуласын молекулярлық орбиталь әдісімен сипаттаңыз.
50.  $NH_3$  молекуласында қандай байланыс түрі бар?
51. Мына қатарда  $PI_3-PBr_3-PCl_3$  байланыс бұрышы қалай өзгереді? Неліктен?
52.  $HCl$  молекуласының байланыс ұзындығы  $0,22 \times 10^{-8}$  см. Молекуланың дипольдік моментін есептеңіз.
53. Мына қатарда  $CH_4-NH_3-H_2O$  байланыс бұрышы өзгереді ме? Неліктен?
54.  $VI_3$  молекуласында гибридтену түрін анықтаңыз.
55. Мына қатарда  $H-F-H-Cl-HBr-HI$  байланыс энергиясы қалай өзгереді? Неге?
56.  $HCl$  молекуласының дипольдік моменті 1,06 Д.  $HCl$  молекуласының диполь ұзындығын есептеңіз.
57. H-C байланыстың дипольдік моменті  $1,37 \times 10^{-30}$  Кл·м тең. Байланыс ұзындығын есептеңіз.
58.  $PH_3$  молекуласының дипольдік моменті  $1,8 \times 10^{-30}$  Кл·м. P-H арасындағы диполь ұзындығын есептеңіз.
59.  $P_2$  молекуласын МО әдісімен сипаттаңыз.
60.  $PCl_5$  молекуласында қандай гибридтенудің түрі бар?
61.  $COCl_2$  молекуласында қандай байланыс түрі бар?

62. Мына қатарда  $\text{H}_2\text{O}$ -  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{Se}$ - $\text{H}_2\text{Te}$  қосылыстарда валенттік бұрыш қалай өзгереді? Неге?
63. Мына байланыста  $\text{N-Cl}$  электрондық бұлт қай элементке қарай ығысады? Неліктен?
64.  $\text{COF}_2$  –қандай байланыс түрлері бар, қанша?
65. Мына қатарда  $\text{NH}_3$ - $\text{PH}_3$ - $\text{AsH}_3$ - $\text{SbH}_3$  қосылыстарда валенттік бұрыш қалай өзгереді? Неліктен?
66.  $\text{NH}_3$  молекуласының дипольдік моменті 1,45 Д.  $\text{N-H}$  байланыс ұзындығын есептеңіз.
67. Мына қатарда валенттік бұрыш  $\text{CH}_4$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  қалай өзгереді? Неліктен?
68.  $\text{Al}_2$  молекуласын  $\text{MO}$  әдісімен сипаттаңыз.
69.  $\text{SO}_4^{2-}$  бөлшегінде қандай байланыстар бар, қанша?
70. Мына қатарда  $\text{PI}_3$ - $\text{PBr}_3$ - $\text{PCl}_3$  валенттік бұрыш қалай өзгереді?:? Неліктен?

## 5 ЕРІТІНДІЛЕР

## 5.1 Негізгі түсініктер

Екі немесе одан да көп заттардан тұратын жүйені *дисперсті жүйе* деп атайды. Дисперсті жүйе *дисперсті ортадан* (оның мөлшері жүйеде көп болады) және *дисперсті фазадан* (оның мөлшері жүйеде төмен болады) тұрады. Дисперсті орта мен дисперсті фаза түрлі агрегаттық күйде болуы мүмкін.

Кесте 5.1 – Дисперсті орта мен фазаның түрлері

Дисперсті орта	Дисперсті фаза	Жүйе мысалдары
Сұйықтық	газ	көбік
	сұйықтық	эмульсия
	қатты зат	золь, суспензия
Газ	сұйықтық	аэрозоль
	қатты зат	шаң
Қатты зат	газ	қатты көбік
	сұйықтық	қатты эмульсиялар
	қатты зат	құймалар

*Дисперсті фазаның шамасына байланысты оларды былай ажыратады:*

1) *ірідисперсті*, мұнда бөлшектер шамасы  $> 10^{-7}$  м. Ірідисперсті жүйелер тұрақсыз болады, тұра-тұра дисперсті фаза дисперсті жүйеден бөлініп шығады;

2) *жоғарыдисперсті* жүйелерге бөлшек шамасы  $10^{-9} - 10^{-7}$  м болатын жүйелер жатады. Оларға зольдер жатады, олар біртекті және әртекті бола алады;

3) бөлшек шамасы  $10^{-10} - 10^{-9}$  м болса, онда жүйе *шынайы ерітінді* болады.

*Шынайы ерітінділер – бұл екі немесе одан да көп бөлшектерден тұратын термодинамикалық жүйелер.*

*Жүйеде мөлшері жоғары затты еріткіш (А) деп атайды.*

*Еріткіштерді былай ажыратады:*

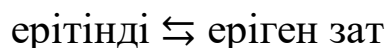
1) *протонды*, бұл еріткіштер сутек-ионын бөле алады, оларға су, қышқыл ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ерітінділері жатады, оларды протогенді еріткіштер деп те атайды, бұл еріткіштерде сутек-ионын қосып алу қабілеті бар қосылыстар ериді. Мысалы, аммиак және амина- тобы бар органикалық қосылыстар.

2) *апротонды еріткіштер*, бұл еріткіштер  $\text{H}^+$ - иондарын түзбейді, оларға органикалық еріткіштер жатады (бензол, хлороформ т.б.). Мысалы, ионданатын  $\text{LiCl}$  –дың ионданатын метанолда 43,4 г ериді, ал ионданбайтын ацетонда 1,2 г ериді.

*Ерітінді құрамына кіретін қосылыстарда еріген заттар (В) деп аталады.*

*Еріткіш пен еріген зат жүйе компоненттерін құрайды.*

Затты еріткіште еріткенде жүйеде төмендегі тепе-теңдік орын алады:



Жүйеде динамикалық тепе-теңдік орнағанда еру үдерісі тоқталады. Температура тұрақты болған жағдайда тепе-теңдік күйде еріген заттың концентрациясы ерітіндіде тұрақты болып қалады.

Ерітіндінің мұндай күйі *қаныққан* деп аталады. Белгілі температурада қаныққан ерітіндінің концентрациясы *ерігіштің өлшемі* болып саналады.

Сонда:

*Ерігіштік – бұл белгілі температурада қаныққан ерітіндінің концентрациясы.*

Ерігіштік 100 г (1000 г) еріткіште еріген заттың массасымен анықталады, яғни:

$$S = m/100 \text{ г}$$

немесе

$$S = m/1000 \text{ г еріткіште.}$$

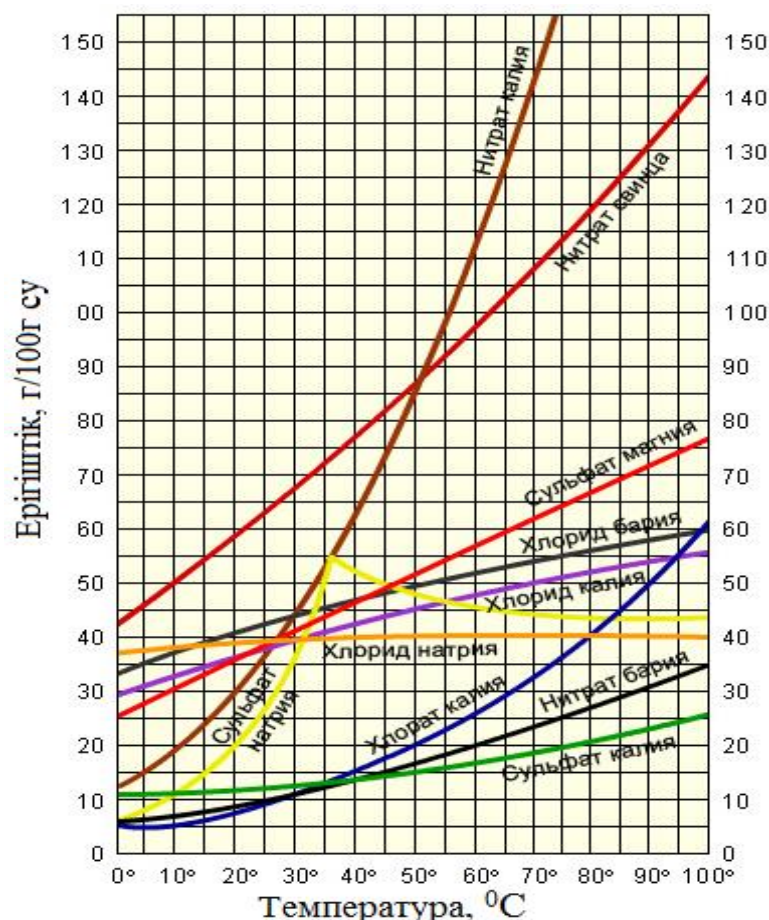
Ерігіштік температураға тәуелді. Мысалы, 5.2-кестеде түрлі температурада  $\text{KCl}$ -дың судағы ерігіштігі ( $S$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) келтірілген.

Кесте 5.2 –  $\text{KCl}$  –дың түрлі температурадағы ерігіштігі

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60
$S$	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5

Кестеде келтірілген мәліметтерден температура өскен сайын ерігіштік артатындығын көруге болады.

Ерігіштіктің температураға тәуелділігіне еритін заттың табиғаты да әсер етеді.



Сурет 5.1 – Тұздар ерігіштігінің температураға тәуелділігі

Температура өскен сайын кейбір заттардың ерігіштігі артады, кейбір қосылыстардың ерігіштігі температураға тәуелді болмайды, ал кейбір қосылыстардың ерігіштігі температураны жоғарлатқанда төмендеуі мүмкін. Бірақ көптеген заттардың ерігіштігі температура өскен сайын арта түседі.

Газтекес заттардың ерігіштігі температура жоғарлаған сайын төмендейді, олардың ерігіштігі қысымға тәуелді болады. Бұл тәуелділік Генри заңымен анықталады.



*Температура тұрақты болған жағдайда газтектес заттардың ерігіштігі қысымға тура пропорционал.*

Суда қатты заттар, газдармен қатар сұйықтықтарда (спирттер, қышқылдар т.б.) ериді. Кейбір сұйықтықтар бір-бірінде кез-келген қатынаста шексіз ериді, мысалы су-спирт. Сонымен қатар шекті еритін сұйықтықтарда кездеседі (су-эфир). Көбіне температура жоғарлағанда сұйықтықтардың бір бірінде еру үдерісі жоғарлайды.

Заттардың ерігіштігі еріткіштің табиғатына да тәуелді болады. Мысал ретінде, KCl-дың ерігіштігін қарастыруға болады (кесте 5.3).

Кесте 5.3 – KCl-дың түрлі ерігіштердегі ерігіштігі (г/100г)

Еріткіш	этанол	метанол	ацетон	глицерин
S	0,03	0,5	$9,0 \cdot 10^{-5}$	3,7

Кестеде келтірілген мәліметтерден заттың ерігіштігі еріткіштің табиғатына тәуелді екенін көруге болады.

Ерігіштік түрлі жағдайларға байланысты күрделі физика-химиялық үдерістерге жатады. Осыған қарамастан «ұқсас зат ұқсас қосылыста ериді» деген ереже орын алады. Оны KCl-дың түрлі ерігіштерде еру үдерісі дәлелдейді. KCl-дың ерігіштігі полюстігі жоғары су молекуласында өте жақсы ериді, полюстігі төмен еріткіштерде ерігіштігі өте төмен.

Ерітіндіде еріген зат мөлшеріне байланысты ерітінділерді былай жіктейді.

*Қанықпаған – бұл ерітінділерде еріген зат мөлшері оның ерігіштігінен төмен,.*

*Аса қаныққан – тұрақты қысым, температура жағдайында ерітіндіде еріген зат мөлшері ерігіштік шамасы жоғары болатын ерітінділер.*

### *Еру үдерісінің физика-химиясы.*

Затты температура мен қысым тұрақты жағдайда еріткіште еру үдерісі еріген заттың жүйеде біртекті таралуымен сипатталады және термодинамикалық көзқарас тұрғысынан мына теңдікпен анықталады:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.1)$$

үдеріс өзіндік жүретін болса, онда Гиббс энергиясының шамасы нольден төмен болады, яғни  $\Delta G < 0$ .

Қатты, сұйық заттарды еріткенде зат бөлшектері жүйеде біртекті таралуға ұмтылады, бұл кезде жүйе энтропиясы ( $\Delta S$ ) жоғарлайды, яғни  $\Delta S > 0$ .

Жүйе температурасын жоғарлатқанда энтропия жоғарлайды, нәтижесінде теңдік-5.1 сәйкес Гиббс энергиясының шамасы төмендейді, ал еру үдерісі жоғарлайды.

Газдар еру үдерісі олардың сольваттануымен (гидраттануымен) сипатталады, осының салдарынан олардың қозғалысы төмендейді, яғни  $\Delta S$  төмендейді. Сондықтан газдардың еру үдерісі температураны төмендеткенде жоғарлайды.

Заттарды еріткенде жүйе энтальпиясы төмендеуі де, жоғарлауы да мүмкін. Энтальпияның өзгеруі төмендегі теңдікпен анықталады.

$$\Delta H = \Delta U + pV \quad (5.2)$$

энтальпия ішкі энергияның және кеңею жұмысының қосындысынан тұрады. Бірақ еру үдерісінде көлем көп өзгереді, сондықтан:

$$\Delta H = \Delta U \quad (5.3)$$

яғни еру үдерісі ішкі энергияның өзгеруімен анықталады.

Кристалдық торы бар кристалдық заттардың еру үдерісі екі сатыдан тұрады.

*Бірінші сатысы* – бұл кристалдық тордың құрамдас бөлшектерге еріткіш молекулалар әсерінен бұзылуы, бұл үдеріс қосымша энергияны қажет етеді, яғни үдеріс эндотермиялық ( $\Delta H_{кр} > 0$ ).

*Екінші сатысы* – еріген заттардың құрамдас бөліктерінің еріткіш молекулаларымен әрекеттесуі, яғни сольватация (гидратация) үдерісі, бұл үдерісте энергия бөлінеді, яғни үдеріс экзотермиялық  $\Delta H_{сол} < 0$  болады.

Сондықтан еру жылуы ( $\Delta H_{ер.}$ ) екі үдерістің жылу эффектісінің алгебралық қосындысынан тұрады:

$$\Delta H_{еру} = \Delta H_{кр} + \Delta H_{сол} \quad (5.4)$$

егер гидратация жылуы  $\Delta H_{сол} > 0$  жоғары болса, онда үдеріс экзотермиялық болады, егер кристалдық тордың бұзылуына

энергия көбірек жұмсалса, онда үдеріс эндотермиялық болады ( $\Delta H_{\text{ер.}} > 0$ ).

1 моль затты еріткіштің үлкен көлемінде еріткенде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшерін ( $\Delta H_{\text{ер.}}$ ) заттың еру энтальпиясы деп атайды. Өлшем бірлігі кДж/моль.

Мысалы,  $\text{KNO}_3$  үшін  $\Delta H_{\text{еру}} = + 35,6$  Кдж/моль, ал  $\text{NaOH}$  үшін  $\Delta H_{\text{еру}} = -42,3$  Кдж/моль мәнге тең.

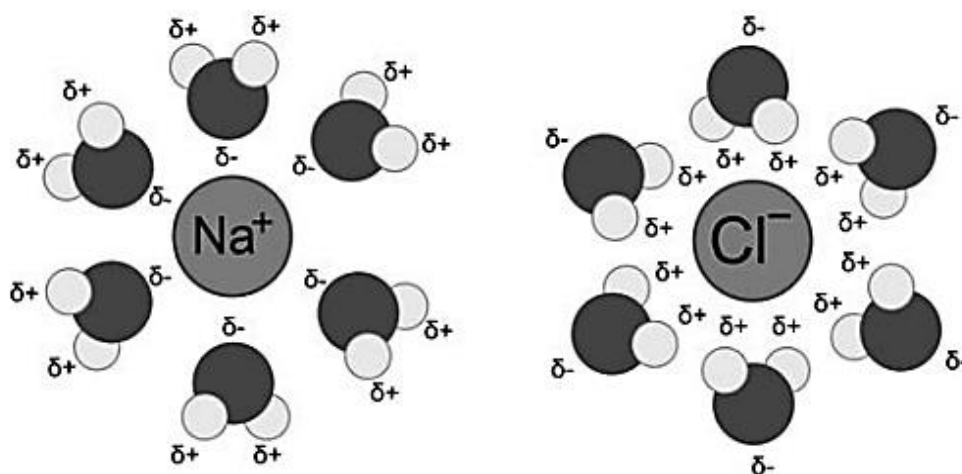
Газдардың кристалдық торлары болмағандықтан:

$$\Delta H_{\text{еру}} = \Delta H_{\text{сол}} \quad (5.5)$$

яғни еру жылуы сольваттану энергиясына тең болады.

Неқұрлым молекулада бөлшектер арасында байланыс энергиясы жоғары, үдерістің экзотермиялығы соғұрлым жоғары болады. Егер еритін заттың полюстігі төмен және еру үдерісінде сольваттану байқалмайтын болса, онда еру үдерісінде жылу эффектісі болмайды. Мысалы, иодты көміртек тетрахлоридінде еру үдерісінде жылу эффектісі болмайды.

Еру үдерісі физика-химиялық үдерістерге жатады. Осыған байланысты ерітіндіде гидратталған (сольваттанған) иондар түзіледі.



Сурет 5.2 – Иондардың гидратациясы

Сольваттану (гидраттану) үдерістер ионды-дипольдық, донорлы-акцепторлық т.б. әрекеттер әсерінен іске асырылады. Бұл әрекеттер нәтижесінде кристалдану үдерісінде кристаллогидраттар (сольваттар) түзіледі.

*Кристалдану – бұл ерітіндіден қатты фазаның бөліну үдерісі.*

*Қайта кристалдандыру үдерісі заттарды тазартуда қолданылады.*

*Бұл жағдайда қатты фазаға ерітіндіден кристаллогидраттар бөлінеді:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .*

*Ерітінділер концентрацияларын өрнектеу әдістері.*

*Сандық есептеулерді орындау үшін ерітінділердің сандық құрамын білу қажет. Ерітіндінің сандық құрамы концентрациямен анықталады.*

*Концентрация – бұл ерітіндінің немесе еріткіштің бір көлем немесе масса бірлігінде еріген заттың мөлшері.*

*Проценттік концентрация немесе массалық үлес – бұл 100 г ерітіндідегі еріген заттың массасын көрсетеді немесе еріген зат массасының ерітінді массасына қатынасы.*

*Массалық үлес:*

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(\text{ер})} \quad (5.6)$$

*Массалық процент:*

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(\text{ер})} \cdot 100\% \quad (5.7)$$

*мұнда:*

*$m(B)$  – еріген заттың массасы г, кг;*

*$m(\text{ер})$  – ерітіндінің массасы, г, кг.*

$$m(\text{ер}) = \rho_{\text{ер}} \cdot V_{\text{ер}} \quad (5.8)$$

*$\rho_{\text{ер}}$  – ерітіндінің тығыздығы, г/см<sup>3</sup>.*

*5.7-теңдікті төмендегідей жазуға болады:*

$$m_{\text{ер}} = \frac{m(B) \cdot 100}{\rho_{\text{ер}} \cdot V_{\text{ер}}} \quad (5.9)$$

*Молярлық (мольдік үлес) – бұл ерітіндінің 100 моліне келетін еріген заттың (B) моль саны немесе еріген зат (B) мөлшерінің*

( $n$ ) ерітінді құрамындағы барлық компоненттерінің жалпы мөлшеріне қатынасы.

$$x(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(A)} = \frac{n(B)}{\sum n_i} \quad (5.10)$$

*Молярлық концентрация (моль/л) – 1,0 л ерітіндідегі еріген зат мөлшерімен ( $v$ ) анықталады.*

- егер 1,0 л ерітіндіде 1,0 моль зат еритін болса, онда ерітіндіні бірмолярлық деп атайды;
- 0,1 моль болса – децимолярлық;
- 0,01 моль/л – сантимольлық болады.

*Нормальды концентрация (моль-экв/л) – 1,0 л ерітіндідегі еріген заттың эквивалент санымен ( $n$ ) анықталады. н. немесе  $N$  әріптерімен белгіленеді.*

- егер 1,0 л ерітіндіде еріген заттың 1-эквиваленті еритін болса, ерітіндіні бірнормальды деп атайды және 1,0 н. (1,0  $N$ ) деп белгілейді.
- 0,1 эквивалент еритін болса, онда ерітінді 0,1 н. (0,1  $N$ ) болады, оны децинормальды деп атайды;
- 0,01 эквивалент ерісе, онда 0,01 н. (0,01  $N$ ) деп белгілеп, сантинормальды дейді.

Барлық заттар өзара эквивалентті мөлшерде әрекеттеседі, сондықтан бір ерітіндінің концентрациясын және көлемін біле тұрып, екінші ерітіндінің концентрациясын немесе көлемін анықтауға болады. Ол үшін төмендегі теңдікті пайдаланады:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad (5.11)$$

мұнда:

$V_1$  және  $N_1$  – көлемі және концентрациясы белгілі ерітінді;  
 $V_2$  және  $N_2$  – концентрациясы белгісіз, концентрациясын немесе көлемін анықтау қажет ерітінді.

*Молярлық концентрация ( $m$ ) – 1000 г (1 кг) еріткіште еріген зат ( $B$ ) мөлшерімен ( $v$ ) анықталады немесе еріген заттың зат мөлшерінің ( $v$ ) еріткіштің 1000 г (1 кг) қатынасы:*

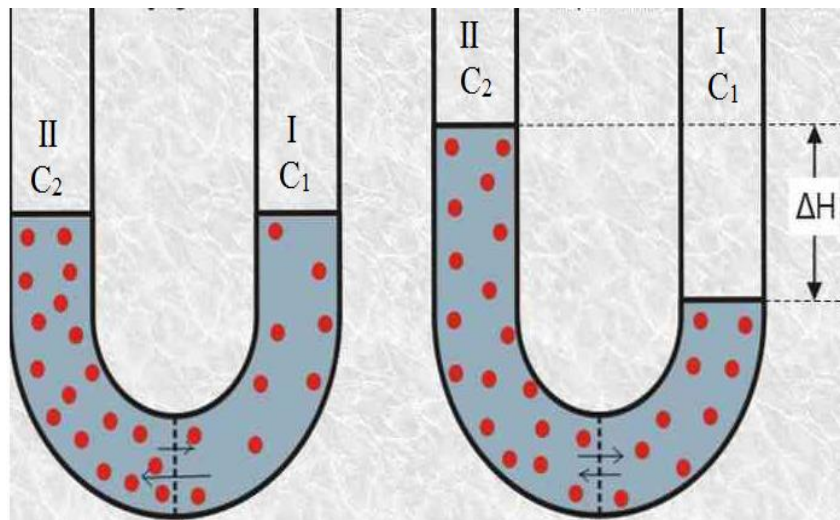
$$m(B) = v/1000 \text{ г еріткіш} \quad (5.12)$$

## 5.2 Молекулярлық ерітінділердің қасиеттері

### 5.2.1 Осмос және осмос қысымы

Еріген зат бөлшектерінің ерітіндіде диффузия үдерісі ерітінді түзілудің молекулярлық-кинетикалық шарты. Диффузия үдерісі мен осмос қысымы да байланысты. Бұл құбылысты түсіну үшін 5.3-суретте көрсетілген қондырғыда жүретін үдерістерді қарастыруға болады.

$U$  – тәрізді ыдыс жартылай өткізгіш қасиеті бар бөгетпен екі бөлімге бөлінген. Бөгет тек еріткіш молекулаларын өткізе алады, бірақ еріген заттың бөлшектерін өткізбейді. Екі бөлімшеге бір заттың екі түрлі концентрациялы ерітінділерін құяды және  $C_2 > C_1$  жоғары болады. Бастапқы уақытта екі бөлімшеде де ерітінділердің деңгейлері бірдей болады.



Сурет 5.3 – Осмос құбылысын зерттейтін қондырғы

Уақыт өте екінші бөлімде сұйықтықтың деңгейі жоғарлайды. Бұл құбылыс еріткіштің бірінші бөлімнен екінші бөлімге ауысуымен түсіндіріледі.

*Жартылай өткізгіш қасиеті бар бөгеттен еріткіштің төмен концентрациялы ( $C_1$ ) ерітіндіден жоғары концентрациялы ( $C_2$ ) бөліміне біржақты диффузиялану үдерісі осмос деп аталады.*

*Осмостың жүру интенсивтігінің өлшемі осмос қысымы ( $\pi$ ).*

*Осмос қысымы ( $\pi$ ) – бұл осмос үдерісінде ерітіндінің деңгейін таза еріткіш деңгейіне келтіруге қажетті қысым*

Еріген заттардың осмос қысымы олардың табиғатына тәуелсіз, тек бір бірлік көлемдегі еріген заттың мөлшеріне тәуелді болады.

1887 ж. Я.Вант-Гофф өте сұйытылған ерітінділерде еріген заттардың қасиеттері газтекес заттар қасиеттеріне өте ұқсас болатындығына көз жеткізген. Бұл жағдай Клапейрон-Менделеев теңдігін осмос қысымын сипататуда пайдаланып, төмендегі теңдікті ұсынған:

$$\pi V = \nu RT \quad (5.13)$$

мұнда:

$\pi$  – осмос қысымы;

$\nu$  – моль саны;

$V$  – көлем, л.

$$\pi = cRT \quad (5.14)$$

мұнда:  $c$  – молярлық концентрация,  $\nu/V$ , моль/л

5.14-теңдікте моляльдық концентрацияны да пайдалануға болады, онда осмос қысымының теңдігі былай жазылады:

$$\pi = 1000 \frac{m}{M} RT \quad (5.15)$$

мұнда:

$m$  – еріген заттың массасы, г;

$M$  – еріген заттың молярлық массасы, г/моль.

## **5.2.2 Ерітінді бетіндегі қанық буының қысымы. Рауль заңы**

Қатты және сұйық заттардың физика-химиялық сипаттамаларына қанық буының қысымы жатады. Ол конденсирленген және газдық фазалар арасындағы тепе-теңдіктерді сипаттайды. Тұрақты температурада әр қатты, сұйық заттың бетіндегі қанық буының қысымы тұрақты шама.

Температураны немесе қысымды өзгерткенде, Ле-Шателье принципіне сәйкес, тепе-теңдік оңға немесе солға қарай ығысады:



Таза еріткіш және ерітінді де өзіне тән қанық буының қысымымен сипатталады.

Мысал ретінде екі компоненттен еріткіш ( $A$ ) және еріген заттан ( $B$ ) тұратын ерітіндіні қарастырса, олардың әр біреуі өзіне сәйкес қанық бу қысымымен сипатталады, яғни  $P_A^0$  және  $P_B^0$ .

Егер  $B$  зат ұшқыш болмаса, онда  $P_B^0 = 0$ . Екеуінің ерітіндіде мольдік үлестері  $X_A$  және  $X_B$  деп алынса, олардың қосындысы  $X_A + X_B = 1$  тең болады.

Онда Рауль заңына сәйкес:

*компоненттің ерітінді бетіндегі қанық буының қысымы ( $P$ ) таза  $A$  компонентінің қанық бу қысымының ( $P_A^0$ ) оның мольдік үлесінің ( $X_A$ ) көбейтіндісіне тең:*

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A \quad (5.16)$$

Егер идеалды ерітінді екі компоненттен ( $A$  және  $B$ ) тұратын болса, онда Дальтон заңына сәйкес, жалпы қысым мына теңдікпен анықталады:

$$P = P_A + P_B \quad (5.17)$$

немесе

$$P = P_A^0 \cdot X_A + P_B^0 \cdot X_B \quad (5.18)$$

Шарт бойынша  $B$  – зат ұшқыш болмағандықтан оның  $P_B^0 = 0$  болады және  $X_A = (1 - X_B)$ , сонда 5.18-теңдікті былай өрнектеуге болады:

$$P = P_A^0 - P_A^0 \cdot X_B \quad (5.19)$$

мұнда:  $P$  – ерітінді бетіндегі қанық бу қысымы.



сонда:

$$\frac{P_A^0 - P}{P_A^0} = X_B \quad (5.20)$$

$(P_A^0 - P)/P_A^0$  – ерітіндінің қанық бу қысымының салыстырмалы төмендеу деп аталады.

5.20-теңдік бұл Рауль заңының математикалық өрнегі. Ол былай оқылады:

*«ерітіндінің қанық буының салыстырмалы төмендеуі еріген заттың мольдік үлесіне тура пропорционал».*

### 5.2.3 Ерітіндінің қайнау және қату температуралары

Кез келген таза зат белгілі қайнау және қату температураларымен сипатталады.

*Ерітінді бетіндегі қанық бу қысымы сыртқы қысымға (101,3 кПа) тең болған күйдегі температураны қайнау температурасы деп атайды.*

Барлық сұйықтық буға айналғанша температура тұрақты болып қалады.

Қысым тұрақты болған жағдайда ерітіндінің қайнау температурасы еріткіштің қайнау температурасынан жоғары болады.

Сұйытылған бейэлектролит ерітінділердің қайнау температурасының жоғарлауы ( $\Delta T_{\text{қай}}$ ) еріген заттың массасына тура пропорционал.

$$\Delta T_{\text{қай}} = K_{\text{эб}} C_m \quad (5.21)$$

$C_m$  – моляльдық концентрация,  $\nu/1000$  г еріткіш;

$K_{\text{эб}}$  – эбуллиоскопиялық тұрақты.

5.4-кестеде кейбір еріткіштердің эбуллиоскопиялық тұрақтылары ( $K_{\text{эб}}$ ) келтірілген.

Кесте 5.4 – Кейбір еріткіштердің эбуллиоскопиялық ( $K_{эб}$ ) және криоскопиялық ( $K_{кр}$ ) тұрақтылары.

Еріткіш	$K_{эб}$	$K_{кр}$
су	0,52	1,86
бензол	2,57	5,12
$CCl_4$	5,30	
сірке қышқылы	3,07	2,77
фенол		7,27
этил спирті	1,17	

Эбуллиоскопиялық тұрақтыны және ерітіндінің қайнау температурасын біле тұра еріген заттың молекулярлық формуласын анықтауға болады. Ол үшін төмендегі шамаларды білу қажет. Ерітіндідегі еріген заттың ( $B$ ) моляльдық концентрациясын, ол төмендегі формуламен анықталады:

$$C_m(B) = \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad (5.22)$$

онда:

$$\Delta T_{қай} = K_{эб} \cdot \frac{m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot M(B)} \quad (5.23)$$

осыдан:

$$M(B) = \frac{K_{эб} \cdot m(B) \cdot 1000}{\Delta T_{қай} \cdot m(A)} \quad (5.24)$$

мұнда:

$M(B)$  – еріген заттың молекулярлық массасы;

$m(B)$  – еріген заттың массасы, г;

$m(A)$  – еріткіштің массасы, г.

Ерітіндінің қату температурасының төмендеуі еріген заттың моляльдық концентрациясына тура пропорционал.

$$\Delta T_{қат} = K_{кр} C_m \quad (5.25)$$

Ерітінді мен еріткіштің қату температураларының айырымы қату температураның төмендеуі деп аталады.

$$\Delta T_{\text{қат}} = T_{\text{ер}} - T_{\text{еріткіш}} \quad (5.26)$$

$K_{\text{кр}}$  – криоскопиялық тұрақты, таза зат үшін тұрақты шама (кесте 5.4).

Қату температураның төмендеуі бойынша еріген заттың молекулярлық масса төмендегі теңдік бойынша анықталады:

$$M(B) = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m(B) \cdot 1000}{\Delta T_{\text{қат}} \cdot m(A)} \quad (5.27)$$

### 5.3 Электролит ерітінділері

#### 5.3.1 Тұздар, қышқылдар және негіздер ерітінділерінің ерекшеліктері

Суда нашар еритін тұздар, қышқылдар және негіздер ерітінділердің эксперименттік түрде анықталған бу қысымының төмендеуі, қайнау температурасының жоғарлауы, қату температурасының төмендеуі алдында келтірілген теңдеулер арқылы есептеулерге сәйкес болмайды, яғни эксперименттік түрде алынған мәндер жоғары болады. Молекулярлық ерітінділерде еріген зат диссоциацияланбайды, сондықтан ерітінді де бөлшек сандар өзгермейді. Ал электролит ерітінділерінде еріген зат диссоциациялануы нәтижесінде ерітіндіде бөлшек саны жоғары болады. Осы қайшылықты жою үшін түзету коэффициенті, яғни *изотоникалық коэффициент* (Вант-Гофф) енгізіліп, оны  $i$  әрпімен белгілеу ұсынылған.

*Изотоникалық коэффициент ерітіндідегі еріген заттан түзілетін бөлшектер санының еріген заттың бастапқы күйдегі бөлшектер санына қатынасын сипаттайды.*

- электролит еместер үшін  $i = 1$ ;
- егер еріген зат диссоциацияланатын болса, онда  $i > 1$ ;
- егер еріген зат жүйеде ассоциацияланатын болса, онда  $i < 1$  болады.

Ерітінділерде жүретін барлық құбылыстарды ескере отырып Рауль, Вант-Гофф теңдіктерін төмендегідей жазуға болады:

$$\pi = icRT \quad (5.28)$$

$$\Delta P/P^0 = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \quad (5.29)$$

$$\Delta T_{\text{қайн.}} = iK_{\text{эб}}C_m \quad (5.30)$$

$$\Delta T_{\text{қату}} = iK_{\text{кр}}C_m \quad (5.31)$$

Эксперименттік түрде анықталған изотоникалық коэффициенттер диссоциация немесе ассоциация дәрежелерін анықтауға мүмкіндік береді.

### 5.3.2 Электролиттік диссоциация

Кристалдық торлы заттарды еріткіште еріткенде екі жағдай байқалуы мүмкін:

1) затты еріткенде ерітіндіде заттар тек молекулалар түрінде болады. Мысалы кристалдық қантты еріткенде электр тогын өткізбейтін (*бейэлектролит*) ерітінді түзіледі;

2) еріген заттар еру үдерісінде иондарға (катион, анион) ыдырап және электр тогын өткізетін ерітінді түзеді. Бұл ерітінділерді *электролиттер* деп атайды. Мысалы, NaCl, KCl т.б.

*Электролиттер – бұл балқыған және еріген күйде иондарға ыдырап, сұйық фаза түзіп электр тогын өткізетін заттар.*

*Электролиттік диссоциация – бұл заттардың балқымаларында немесе ерітінділерінде құрамдас иондарына ыдырау үдерісі.*

Электролиттік диссоциация теориясының негізін қалаған швед ғалымы Сванте Аррениус (1884-1887). Бұл классикалық теория ерітінділер мен балқымаларда жүретін химиялық реакцияларды және электрөткізгіш үдерістерді түсіндіруге мүмкіндік берді. Бұл теория И.А.Каблуков (1891) еңбектерінде

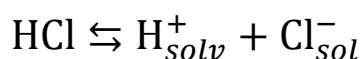
жалғасын тапты. Электродиттерге иондық кристалдық торы бар немесе полюстігі жоғары заттар жатады. Мысалы, KF, NaCl – иондық кристалдық торы бар қосылыстар; HF, HCl – полюстігі жоғары молекулалар.

Электродитті еріткіште, мысалы суда, еріткенде еріткіш молекулалары бағытталған немеес ион-дипольдік әрекеттер әсерінен полюсті молекулаларға немесе иондарға тартылады.

Еріткіш молекулалардың әрекетінен еріген заттың полюсті молекулалары поляризацияланып, ионданады.

Иондану үдеріс қайтымды үдерістерге жатады. Еріген заттың молекулалары еріткіштің әсерінен иондарға ыдырап, ал иондар жүйеде қайта қосылып молекулалар түзе алады.

Нәтижесінде жүйеде диссоциацияланған молекулалар мен диссоциацияланбаған бөлшектер арасында тепе-теңдік орын алады:



Еріткіштің, еріген заттың табиғаттарына байланысты тепе-теңдік не тура, не кері бағытқа ығысуы мүмкін

Электродиттік диссоциация үдерісі диэлектрлік өтімділік жоғары (су, қышқылдар т.б.) еріткіштерде жоғары дәрежемен жүреді. Ерітіндіде әр ион егер еріткіш (спирт, қышқыл т.б.) сольваттық қабықшамен қоршалып тұрады ( $\text{Na}^{+}(\text{solv})$ ), егер еріткіш су бола гидраттық қабықшамен қоршалады ( $\text{Na}_{aq}^{+}$ ). Еріткіштің (бензол, хлороформ) диэлектрлік өтімділігі төмен болса, онда бұл еріткіштерде электродиттік диссоциация үдерісі болмайды. Электродиттік диссоциация үдерісі еріген заттың табиғатына да тәуелді болады. Мысалы, KCl, NaCl сияқты тұздарды су сияқты еріткіштерде еріткенде, олардың иондары ион-дипольдық әрекеттері нәтижесінде полюсті су молекулаларын өздеріне тартып, диссоциация үдерісін жоғарлатады.

Полюсті молекулалар (HF, HCl) су сияқты еріткіште поляризацияланып, тепе-теңдікті иондану үдерісіне қарай ығыстырады.

### 5.3.3 Әлсіз және күшті электролиттер. Сандық сипаттамалары

Электролиттерді күшті және әлсіз деп ажыратады.

*Күшті электролиттер* – бұл еру үдерісінде иондарға толық немесе іс жүзінде толық диссоциацияланатын заттар.

*Бейэлектролиттер* – ерітіндіде диссоциацияланбайтын заттар.

*Әлсіз электролиттер* – бұл электролит пен бейэлектролит аралығында орын алатын қосылыстар.

Электролиттер күшін сипаттау үшін электролиттік диссоциация дәрежесі ( $\alpha$ ) деген ұғым қолданылады.

*Электролиттік диссоциация дәрежесі* ( $\alpha$ ) – бұл иондарға ыдыраған молекулалар санының оның ерітіндідегі молекулалар санына қатынасы.

немесе

( $\alpha$ ) – бұл электролит молекулаларының иондарға ыдыраған үлесі, яғни:

$$\alpha = N_{\text{дис}}/N_{\text{жалпы}} \quad (5.32)$$

немесе

$$\alpha(\%) = N_{\text{дис}} \cdot 100/N_{\text{жалпы}} \quad (5.33)$$

1) егер  $\alpha > 33\%$  жоғары болса, бұл электролиттерді күшті электролиттер деп атайды;

2) егер  $\alpha < 3\%$  – онда бұл электролиттерді әлсіз электролиттерге жатқызады;

3)  $3\% < \alpha < 33\%$  болса, бұл электролиттердің әлсіздігі орташа болады.

*Күшті электролиттерге:*

1) сілтілік және сілтілік-жер металдардың гидроксидтері:

NaOH –  $\alpha = 0,95$ ;

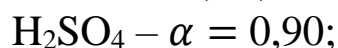
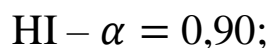
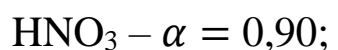
KOH –  $\alpha = 0,90$ ;

Ba(OH)<sub>2</sub> –  $\alpha = 0,77$ .

2) минералды қышқылдар:

HCl –  $\alpha = 0,95$ ;

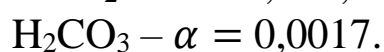
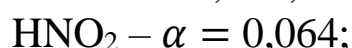
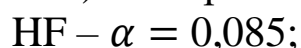
HBr –  $\alpha = 0,90$ ;



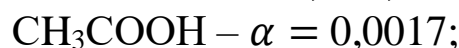
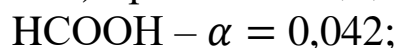
3) суда еритін тұздар ерітінділері ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и др). жатады.

*Әлсіз электролиттерге төмендегі қосылыстарды жатқызуға болады:*

1) кейбір минералды қышқылдарды:



2) органикалық қосылыстарды:



3) көптеген металл гидроксидтерін және  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , оның  $\alpha = 0,014$ ;

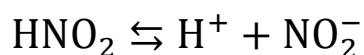
Барлық келтірілген  $\alpha$  – сандары 1,0 л ерітіндіде 1 моль/экв еріген зат мөлшеріне сәйкес келеді.

Электротиттік диссоциация дәрежесі еріген заттың концентрациясына және еріткіштің табиғатына тәуелді. Ерітіндіде еріген заттың концентрациясы төмендеген сайын, яғни сұйылтуы жоғарлағанда, диссоциация дәрежесі жоғарлайды. Мысал ретінде азотты қышқылдың диссоциация дәрежесін қарастыруға болады ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

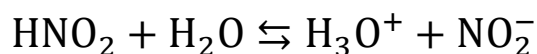
$C$ , моль/л	0,2	0,1	0,05	0,025	0,01
$\alpha$ , %	4,5	6,3	8,9	12,6	20,0

Электролиттік диссоциация дәрежесі температура жоғарлағанда артады, себебі температура жоғарлағанда кинетикалық энергия өсіп, иондарға ыдырау үдерісін арттырады.

Әлсіз электролит ерітінділерінде диссоциацияланған молекулалар мен диссоциацияланбаған молекулалар арасында жүйеде динамикалық тепе-теңдік орналады. Мысалы, азотты қышқыл ерітіндісінде:



немесе



Мұнда тепе-теңдік диссоциациялану (иондану) константасымен сипатталады,  $K_a$  – деп әлісіз қышқылдар,  $K_b$  – әлісіз негіздер үшін белгіленеді.

Әрекеттесуші массалар заңын пайдаланып, азотты қышқылдың диссоциациялану константасының теңдеуін былай жазуға болады:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (5.34)$$

немесе

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (5.35)$$

мұнда:

$K_a$  – қышқылдың диссоциациялану константасы;

$[\text{H}^+]$ ,  $[\text{NO}_2^-]$  – ерітіндіде диссоциацияланған иондардың тепе-теңдік концентрациялары, моль/л;

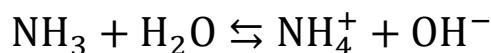
$[\text{HNO}_2]$  – ерітіндідегі қышқылдың молярлық концентрациясы, моль/л.

Диссоциациялану константасы концентрацияға тәуелсіз.

Әлісіз негіздің диссоциациялану константасы төмендегі теңдікпен анықталады:



немесе



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (5.36)$$

мұнда  $K_b$  – негіздің диссоциациялану константасы

Диссоциациялану константасы диссоциациялану дәрежесімен байланысты. Байланысты анықтайтын теңдікті В.Оствальд (1888) ұсынған.



Бұл тәуелділікті сипаттау үшін азотты қышқылдың диссоциация үдерісін қарастыруға болады. Қышқылдың диссоциациялану дәрежесін  $\alpha$  деп белгілеп, жалпы концентрациясын  $C(\text{HNO}_2)$  белгілесе, онда тепе-теңдік күйдегі ерітіндідегі иондардың концентрациясы былай өрнектеледі:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = \alpha \cdot C(\text{HNO}_2),$$

$$[\text{HNO}_2] = C(\text{HNO}_2) - \alpha \cdot C(\text{HNO}_2) = C(\text{HNO}_2)(1 - \alpha)$$

Алынған мәндерді 5.34-теңдікке қойып, 5.37-теңдікті алуға болады.

$$K_a = \frac{\alpha \cdot C(\text{HNO}_2) \cdot \alpha \cdot C(\text{HNO}_2)}{C(\text{HNO}_2)(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C(\text{HNO}_2)}{1 - \alpha} \quad (5.37)$$

Әлсіз электролитер үшін  $\alpha \rightarrow 0$ , сонда  $(1 - \alpha) \rightarrow 1$  тең болады, сондықтан 5.37-теңдікті төмендегідей жазуға болады:

$$K_a = \alpha^2 \cdot C(\text{HNO}_2) \quad (5.38)$$

$$\alpha = \sqrt{K_a / C(\text{HNO}_2)} \quad (5.39)$$

Жалпы түрде былай жазылады:

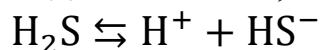
$$\alpha = \sqrt{K_a / C_{\text{жалпы}}} \quad (5.40)$$

5.40-теңдік Оствальдтың сұйылту заңының математикалық өрнегі.

Әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесі ерітіндінің концентрациясына кері пропорционалды жоғарлайды. 5.40-теңдік бинарлы (AB) электролиттерге қолдануға болады.

Электролиттің  $K > 10^{-2}$  жоғары болса, ондай электролитті күшті электролит деп есептейді, себебі ерітінді концентрациясы 0,1 моль/л болғанда  $\alpha = 0,3$  болады. Күшті электролиттер диссоциация константасымен сипатталмайды.

Көпнегізді қышқылдар және көпқышқылды негіздер сатылап диссоциацияланады және әр сатысы өзіне тән диссоциациялану константасымен сипатталады. Мысалы,



$$K'_a = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$



$$K''_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 2,5 \cdot 10^{-13}$$

Егер  $K'_a > K''_a$  жоғары болса, онда ерітіндіде бірінші саты бойынша диссоциациялану нәтижесінде түзілген иондардың мөлшері жоғары болады және жүйе күйі сол иондармен анықталады. Қарастырылып отырған мысалда бірінші сатыда түзілетін  $[H^+]$  және  $[HS^-]$  анықталады.

### 5.3.4 Электродит ерітінділердің активтігі және ерітіндінің иондық күші

Күшті электродит молекулалары сулы ерітіндіде іс жүзінде толық диссоциацияланады. Сондықтан күшті электродит ерітінділерінде бөлшектер саны, әлісіз электродит ерітінділеріне қарағанда, әлде қайда жоғары болады. Сонымен қатар зарядталған бөлшектер арасында электростатикалық күтер әсерінен әр ион өзара шоғырланып «иондық атмосфера» түзеді. Осының нәтижесінде иондардың қозғалғыштығы төмендейді, бұл ерітіндінің физика-химиялық қасиеттерін өзгертеді.

Осы иондар арасындағы күштерді ескеру мақсатында Льюис *активтік* деген ұғымды енгізген.

*Активтік – бұл химиялық реакцияларда орын алатын ионның немесе молекуланың шартты концентрациясы.*

Активтікті  $a$  әрпімен белгілейді, оның мәні жалпы концентрациядан төмен болады, өлшем бірлігі моль/л.

*Активтіктің ( $a$ ) жалпы (аналитикалық) концентрацияға ( $C$ ) қатынасы активтік коэффициент деп аталады және  $\gamma$  немесе  $f$  әрпімен белгіленеді, яғни:*

$$\boxed{a = \gamma \cdot C} \quad (5.41)$$

1) егер  $\gamma < 1$ , онда  $a < C$ , яғни ерітіндіде ион-ион әрекеттер бар болғаны;

2) егер  $\gamma = 1$ , онда  $a = C$ , ерітінді өте сұйытылған, иондар арасында әрекеттесулер байқалмайды.

Ерітіндіні сұйылтқанда активтік коэффициент жоғарлайды, ал активтік ерітіндінің жалпы концентрациясымен теңеседі (кесте 5.5).

Кесте 5.5 – Калий хлориді түрлі концентрациялы ерітіндісінің активтік коэффициенттері мен активтігі

$C$ , моль/л	$\gamma$	$a$ , моль/л
1,0	0,65	0,650
0,1	0,755	0,0755
0,05	0,805	0,040
0,025	0,85	0,021
0,01	0,899	0,009
0,001	0,964	0,00096 $\approx$ 0,001

Кестеде келтірілген сандардан активтік пен жалпы концентрациялар саны арасында айырмашылық болатындығын көруге болады, тек өте сұйытылған ерітінділерде олардың мәндері бір-біріне өте жақын.

Иондардың, молекулалардың активтік коэффициенттері ерітінділердің электрөткізгіштіктері өлшеу арқылы т.б. әдістермен эксперименттік түрде анықталады.

Электролит ерітінділерін сипаттау үшін тағы бір ұғым қолданылады. Ол *ерітіндінің иондық күші (I) немесе ерітіндінің иондығы*.

Ерітіндінің иондық күші ерітіндідегі барлық иондардың өзара әрекеттерін ескереді және оны төмендегі теңдікпен анықтайды:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 \dots) = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (5.42)$$

мұнда:

$C_1, C_2, C_3 \dots$  – иондардың молярлық концентрациясы, моль/л;

$Z_1, Z_2, Z_3 \dots$  – иондардың зарядтары.

Иондардың активтік коэффициенттері ерітіндінің иондық күшіне тәуелді болады және ерітіндінің иондық күші 0,01 кем, яғни  $I < 0,01$ , болғанда Дебай-Хюккель теңдігімен анықталады.

$$\lg \gamma_{+,-} = -0,5Z^2\sqrt{I} \quad (5.43)$$

Ерітіндінің иондық күші неқұрлым төмен болса, активтік коэффициенттің мәні соғұрлым жоғары (кесте 5.6).

Кесте 5.6 – Иондық күші түрлі ерітінділердегі ( $\text{Cl}^-$ ) және ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) иондарының активтік коэффициенттері

	Ерітінділердің иондық күші					
Иондар	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,001
$\text{Cl}^-$	0,755	0,805	0,85	0,899	0,925	0,964
$\text{SO}_4^{2-}$	0,355	0,445	0,545	0,660	0,740	0,867

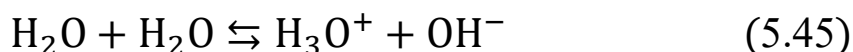
Иондардың активтік коэффициенттерінің шамасы иондардың зарядына да тәуелді болады, яғни неқұрлым ионның заряды жоғары, активтік коэффициенті соғұрлым төмен болады  $I = \text{const}$ .

#### 5.4 Судың иондық көбейтіндісі. Су тек көрсеткіші (pH)

Су әлсіз электролит болғандықтан, оның диссоциациялану дәрежесі жоғары емес:



Сутек иондары су молекулаларымен әрекеттесіп  $\text{H}_3\text{O}^+$  – оксоний иондарын түзеді:



Бірақ жазу үдерісін жеңілдету мақсатында көбіне 5.44-теңдікті қолданады. Су молекулалары әлсіз электролит және

қайтымды диссоциацияланатын болғандықтан, оның диссоциациясы диссоциациялану константасымен сипатталады:

$$K_{\phi} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (5.46)$$

Мұнда,  $K_{\phi}$  – судың диссоциациялану константасы. Оның шамасы эксперименттік түрде анықталған және  $1,8 \cdot 10^{-16}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ ) тең.

Судың диссоциациялану дәрежесі өте төмен болғандықтан, 1,0 л суда диссоциацияланбаған молекулалардың мөлшері:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Осы сандарды 5.46-теңдікке қойса, онда төмендегі теңдік алынады:

$$K_{\phi}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.47)$$

$$K_{\phi} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{\phi} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14}$$

осыдан:

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.48)$$

$K_w$  – судың иондық көбейтіндісі деп аталады.

Тұрақты температура судың  $[\text{H}^+]$  және  $[\text{OH}^-]$  иондарының молярлық концентрацияларының көбейтіндісі тұрақты шама және оны судың иондық көбейтіндісі деп атайды.

Судың иондық көбейтіндісі температураға тәуелді. Түрлі температурадағы судың диссоциациялану константасының мәндері 5.7-кестеде келтірілген.

Кесте 5.7 – Түрлі температурадағы судың диссоциациялану константасы

$t, ^\circ\text{C}$	10	22	25	30	50	60	100
$K_w \cdot 10^{-14}$	0,36	1,00	1,01	1,47	5,60	9,61	14,00

Кестеде келтірілген шамалардан температура жоғарылағанда  $K_w$  мәні өсетіндігін көруге болады.

Таза су диссоциацияланғанда бір молекула судан 1 моль сутек ионы және бір моль гидроксид-ионы түзіледі, сондықтан олардың концентрациялары бір-біріне тең болады, яғни:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

демек 1,0 л суда  $1 \cdot 10^{-7}$  моль сутек және  $[OH^-]$  - иондары болады немесе  $1 \cdot 10^{-7}$  г сутек ионы және  $17 \cdot 10^{-7}$  г  $[OH^-]$ -ионы.

Егер таза суға қышқыл қосса, онда ерітіндіде  $H^+$ -иондарының мәнделері жоғарылайды, яғни  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л, ал  $[OH^-]$ -иондардың мөлшері төмендейді, яғни қышқыл ерітінділерде мына қатынастар орын алады:

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л және } [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Егер таза суға сілті қосылса, онда ерітіндіде  $[OH^-]$ -иондардың мөлшері артады, жүйеде мына қатынастар орын алады:

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Бейтарап ортада  $[H^+] = [OH^-]$ , сондықтан:

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Дат ғалымы физика-химик Серенсен концентрациялардың орнына *сутек көрсеткішін* (рН) пайдалануды ұсынған.

*Сутек көрсеткіші – теріс таңбамен алынған сутектің молярлық концентрациясының ондық логарифмы:*

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[H_3O^+] \quad (5.49)$$

рН-тың шамасы ерітіндінің қышқылдығын немесе сілтілігін (негіздігін) сипаттайды.

- ❖ Қышқылдық ортада:  $pH < 7$
- ❖ Сілтілік ортада:  $pH > 7$
- ❖ Бейтарап ортада:  $pH = 7$

pOH-тың шамасын дәл осылай анықтауға болады:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Судың иондық көбейтіндісінің көрсеткіші:

$$pK_w = -\lg 10^{-14} = 14$$

болғандықтан:

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (5.50)$$

5.50-теңдікті пайдаланып кез келген ерітіндінің pH немесе pOH есептеуге болады.

Ерітінділердің pH-ын анықтаудың қарапайым әдісі ол *индикаторлар* пайдалану.

*Индикатор* – ол өзінің түсін белгілі бір pH ауданында өзгерте алатын органикалық қышқылдар немесе негіздер.

Химияда әмбебап индикаторлар қолданылады, олар бірнеше қосылыстар қоспасынан тұрады және өз түсін pH-мәнінің үлкен ауданында өзгертеді. Өндірісте pH өлшеуде арнайы приборлар қолданылады, оларды pH – метрлер деп атайды, олар ерітінді pH жоғары дәлдікпен анықтайды. Ерітінділер pH есептеулерді орындау арқылы анықтауға болады.

Әр индикатор өз түсін тек белгілі pH ауданында өзгертеді (кесте 5.8). Оны индикатор *ауысу ауданы* немесе *интервалы* деп атайды.

Кесте 5.8 – Кейбір қышқыл-негіздік индикаторлар

Индикатор	Түс өзгергендегі pH интервалы	Түстің өзгеруі
Фенолфталеин	8,2 – 10	түссіз – қызыл
Лакмус	5,0 – 8,0	қызыл – көк
Метил қызғылт-сары	3,0 – 4,4	қызыл – сары
Метил - қызғылт	4,4 – 6,2	қызыл – сары

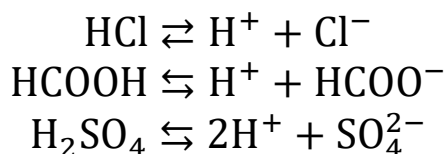
## 5.5 Электродиттік диссоциация тұрғысынан қышқылдар, негіздер мен тұздар

Қышқылдар деген ұғым олардың қышқыл дәмінің болуымен байланысты.

Электродиттік диссоциация теория тұрғысынан:

*қышқылдар – бұл сулы ерітінділерде диссоциация нәтижесінде сутек – иондарын ( $H^+$ ) түзетін қосылыстар.*

Мысалы:



Қышқылдарды былай ажыратады:

оттекті –  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$  және т.б.

оттексіз –  $HF$ ,  $HI$ ,  $H_2S$  және т.б.

Барлық қышқылдар көбіне электродиттер болып келеді (күшті және әлсіз). Құрамындағы сутек атомына сәйкес оларды былай бөледі:

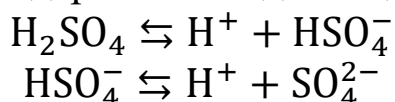
бірнегізді:  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HF$ ,  $HNO_3$

екінегізді:  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$

үшнегізді:  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$

көпнегізді:  $H_4P_2O_7$

Көпнегізді қышқылдар сатылап диссоциацияланады:

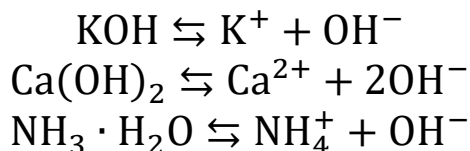


Алғаш негіздер деп қышқылдармен әрекеттесіп тұздар түзетін қосылыстарды атаған.

Электродиттік диссоциация теориясы тұрғыдан:

*негіздер – бұл сулы ерітінділерде диссоциация нәтижесінде гидроксид  $OH^-$  - тобын түзетін қосылыстар.*

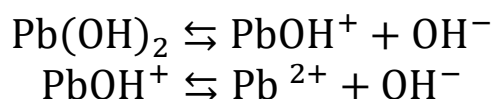
Мысалы:



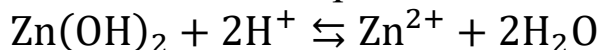
Негіздер күшті электродиттер ( $NaOH$ ,  $Ba(OH)_2$ ) және әлсіз электродиттер ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) болуы мүмкін.

Негіздер бірқышқылды болуы мүмкін, олар бір сатыда диссоциацияланады, ал көпқышқылды негіздер сатылап диссоциацияланады:

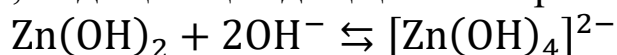




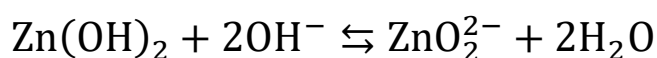
Кейбір негіздер, көбіне суда нашар еритін негіздер ( $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ), жағдайға байланысты қышқылдық немесе негіздік қасиет көрсете алады. Мысал ретінде  $\text{Zn(OH)}_2$  қарастыруға болады. Ол қышқылмен әрекеттесе алады, бұл жағдайда ол негіздік қасиет көрсетеді:



Егер құрамында  $\text{Zn(OH)}_2$  бар жүйеге артық мөлшерде сілті ерітіндісін қосса, онда қышқылдық қасиет көрсетеді:



немесе



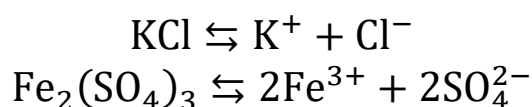
Қышқылдармен және негіздермен әрекеттесе алатын қосылыстарды *екідайлы (амфотерлі)* деп атайды. Ал электролиттер - *амфолиттер* деп аталады.

Негіздердің қасиеттері ерітіндіде  $\text{OH}^-$  иондарының болуымен анықталады, осы иондарының болуына негізделіп оларды сулы ерітінділерінен анықтайды. Оларды анықтау үшін фенолфталеин, лакмус индикатордарын пайдаланады.

Электролиттік диссоциация теория бойынша:

*тұздар – бұл сулы ерітінділерінде негіздің катионымен қышқыл қалдығына диссоциацияланатын қосылыстар.*

Мысалы:



*Барлық суда еритін тұздар электролиттер.*

## 5.6 Протолиттік (протонды) теория тұрғысынан қышқылдар мен негіздер

Протолиттік (протонды) теорияның негізін қалаған дат физика-химигі Бренстед және ағылшын химигі Лоури. Бұл теория сутек-ионының ауысу үдерісін ұстам етеді. Теорияның протонды

деп аталуының себебі қышқыл мен негіздерге анықтамалар бергенде сутек-иондарына негізделеді.

Бұл теорияға сәйкес:

*қышқыл – бұл құрамындағы сутек ионын (протон) бере алатын сутекті қосылыс, яғни сутек ионының доноры.*

Мысалы:



HCl – қышқыл



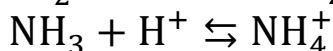
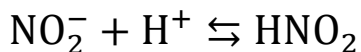
$\text{NH}_4^+$  – қышқыл

*Қышқыл бола алатын заттар:*

- бейтарап молекулалар:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_3$  және т.б.
- оң зарядталған бөлшектер:  $\text{NH}_4^+$
- теріс зарядталған бөлшектер:  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HS}^-$ , яғни сутек иондарының доноры бола алатын заттар.

*Негіздер – сутек ионын қосып ала алатын қосылыстар, яғни протондар акцепторы.*

Мысалы,



*Негіз бола алатын заттар:*

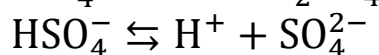
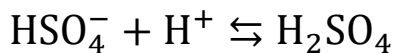
- бейтарап молекулалар:  $\text{NH}_3$
- оң зарядталған бөлшектер:  $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]^+$
- теріс зарядталған бөлшектер:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$

Протолиттік теорияда қышқылдар мен негіздерді «протолиттер» деген бір ұғыммен сипаттайды.

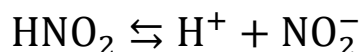
*Протолиттер – бұл сутек иондарын қосып немесе бере алатын қосылыстар.*

Сонымен қатар сутек-иондарын беріп те, қосып та алатын қосылыстар бар, оларды *амфолиттер* деп атайды.

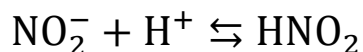
Мысалы,



Әр қышқыл сутек-ионын беріп жіберіп, өзіне сәйкес негізге ауысады:

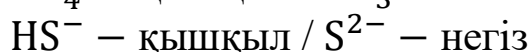


ал түзілген негіз сутек-ионын қосып алып қышқылға айналады:

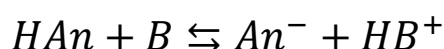


Қышқылмен оған сәйкес негіз қосарланған қышқыл-негіздік жұп түзеді ( $\text{HNO}_2$  – қышқыл/  $\text{NO}_2^-$  – негіз).

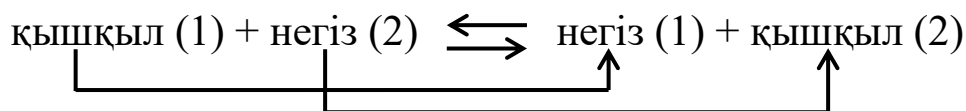
Мысалы,



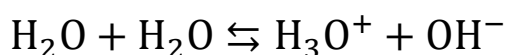
Егер  $\text{HAn}$  – қышқыл мен  $\text{B}$  – негіз қосарланған қышқыл-негіздік жұпты бір-бірімен араластырса, онда қосылыстар арасында протондармен алмасу реакциясы, яғни *протолиз* реакциясы жүруі мүмкін. Протолиз жүретін химиялық реакцияны *протолиттік реакция* деп атайды.



яғни:



Жүйеде орналған тепе-теңдікті *протолиттік тепе-теңдік* деп атайды. Протолиттік теорияға сәйкес су бұл амфолит, яғни ол сутек ионын беріп те жібере алады, қосып та алаады.



Бұл құбылыс судың *автопротолизи* деп аталады.

Қосарланған қышқыл мен негіздің, қышқылдық және негіздік константаларының көбейтіндісі судың автопротолиз константасына тең, яғни

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

Бұл теңдік кез келген қосарланған қышқыл-негіздік жұптың  $K_a$  немесе  $K_b$  есептеуге мүмкіндік береді.

Мысал ретінде  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  қышқыл/негіздік жұпты қарастыруға болады. Сірке қышқылының  $K_a$  анықтамаларда беріледі, оның шамасы  $1,74 \cdot 10^{-5}$  тең, судың  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$  тең. Сонда қосарланған негіздің константасы:

$$K_b = K_w/K_a = 1 \cdot 10^{-14}/1,74 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Алынған шама қосарланған негіздің оған сәйкес қышқылға қарағанда, әлсіз протолит екенін көруге болады.

## 5.7 Иондық реакциялар. Гидролиз

*Ерітінділерде немесе балқымаларда иондар арасында жүретін химиялық реакцияларды иондық реакциялар деп атайды.*

Француз химигі Бертолле 1803 ж. химиялық реакциялардың жүру ережесін тұжырымдаған. Бұл ережеге сәйкес реакция нәтижесінде тұнба, әлсіз электролит немесе газ бөлінген жағдайда реакция аяғына дейін жүреді.

Иондық реакциялардың теңдеулері екі теңдеу жүйесі күйінде жазылады:

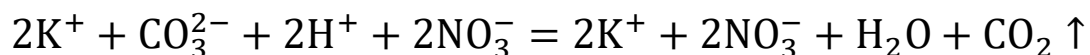
- 1) молекулярлық;
- 2) иондық.

Мысалы,

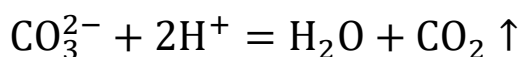


Бұл молекулярлық теңдеу.

Иондық химиялық теңдеулерге күшті электролиттердің формулалары иондар күйінде, ал әлсіз электролиттер мен газтекес қосылыстардың формулалары молекулярлық түрде жазылады:



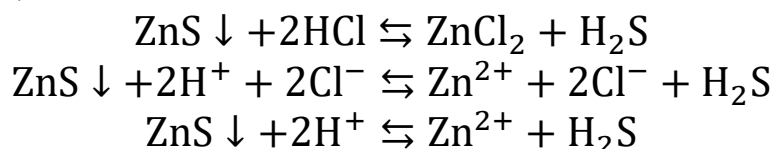
$\text{K}^+, \text{NO}_3^-$  иондары реакцияға дейін және кейін өз күйін өзгертпейді, яғни олардың реакцияда атқаратын ролі өте төмен, сондықтан *қысқартылған иондық теңдеу* жазғанда оларды ескермейді:



Қысқартылған иондық теңдеу жүйеде жүретін үдерісті сипаттайды.

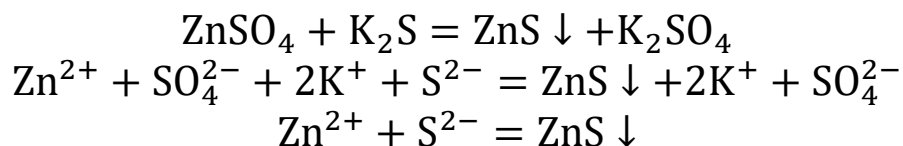
Егер химиялық реакцияға қатты зат қатысатын болса (еру үдерісі), онда иондық теңдеуде бұл қосылыс молекулярлық түрде жазылады:

Мысалы,



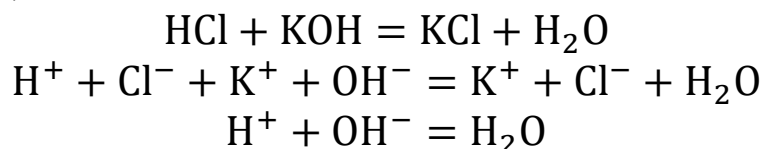
Иондық реакцияларға *тұндыру* реакциялары да жатады, яғни суда нашар еритін қосылыстар түзілу реакциялары.

Мысалы,



Электролиттік диссоциация теориясына сәйкес қышқылдар мен негіздер арасында жүретін реакциялар *бейтараптану* реакциялар деп аталады.

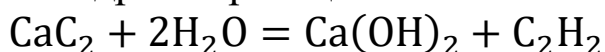
Мысалы,



яғни *бейтараптану* реакция бұл сутек-ионы мен гидроксид-ионы арасындағы химиялық реакция, нәтижесінде су молекуласы түзіледі.

Иондық реакциялардың маңызды түрлерінің бірі бұл *гидролиз* реакциялары. Бейорганикалық химияда гидролизге тұздар және тұз тәрізді қосылыстар ұшырайды (NaH, CaH<sub>2</sub> және т.б.).

Мысалы, CaC<sub>2</sub> гидролиз реакциясы:



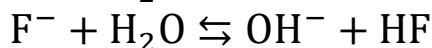
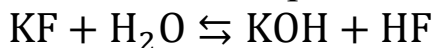
бұл гидролиз реакциясы қайтымсыз үдеріс.

*Тұздар гидролизі* – бұл тұздар иондарының су молекулаларымен әрекеттесіп әлсіз электролит түзу және ортаның рН өзгеруімен жүретін үдеріс.

*Гидролизге үш түрлі тұздар ұшырайды:*

1. *Күшті негізбен әлсіз қышқылдардан түзілген тұздардың гидролиздену реакциясы.* Мысал ретінде KF, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> тұздарын келтіруге болады.

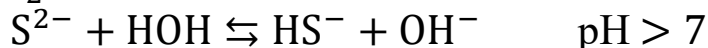
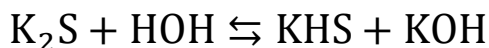
Ерітіндіде төмендегідей теңдік орын алады:



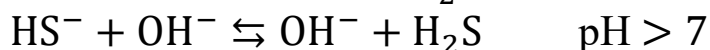
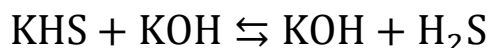
Орта сілтілік болады, pH > 7.

Көпнегізді қышқылдың тұзын қарастырса, онда гидролиз реакциясы сатылап жүреді. Мысалы калий сульфидінің гидролизі:

Бірінші саты:



Екінші саты:



*Бұл теңдеулерден мынадай қорытынды жасауға болады:*

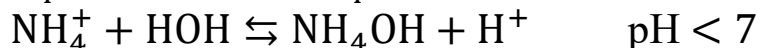
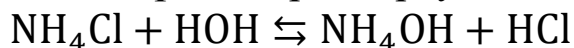
1) өзгеріске анион ұшырайды, сондықтан гидролиз анион бойынша жүреді;

2) көпнегізді қышқылдың тұзының гидролизі сатылап жүреді; аралық өнім – қышқылдық тұздар;

3) орта сілтілік болады (pH > 7).

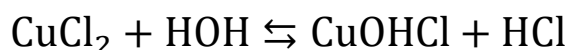
2. *Күшті қышқылмен әлсіз негізден түзілген тұздардың (NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> және т.б.) гидролиздену реакциясы катион бойынша жүреді.*

Мысал ретінде NH<sub>4</sub>Cl тұзын қарастырауға болады.



Өзгеріске катион ұшырайды, теңдеуде бос H<sup>+</sup> - катионы қалады. Бұл жағдайда орта қышқылдық болады.

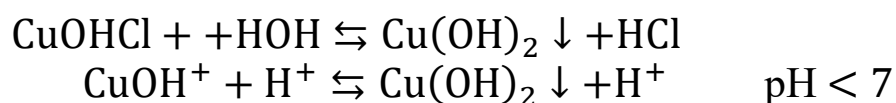
Келесі мысал ретінде көп қышқылды негіздің тұзы қарастырылады, мысал ретінде CuCl<sub>2</sub> тұзын қарастыруға болады. Cu(OH)<sub>2</sub> көп қышқылды негіз болғандықтан гидролиз сатылап жүреді.





Орта қышқылдық.

Түзілген негіздік тұз әрі қарай сумен алмасу реакциясына қатысады:



*Бұл теңдеулерден мынадай қорытынды жасауға болады:*

1) өзгеріске катион ұшырайды, сондықтан гидролиз катион бойынша жүреді;

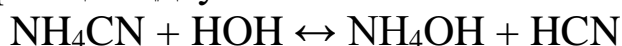
2) көпқышқылды негіздің тұздарының гидролизі сатылап жүреді; аралық өнім – негіздік тұздар болады;

3) орта қышқылдық, яғни  $\text{pH} < 7$ .

*3. Әлсіз негізбен және әлсіз қышқылдардан түзілген тұздардың гидролиздену реакциялары.*

Бұл тұздар түріне  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$  т.б. тұздарды мысал ретінде келтіруге болады. Алдымен  $\text{NH}_4\text{CN}$  тұзының гидролиздену реакциясын қарастырамыз:

молекулярлық теңдеуі:



иондық теңдеуі:



Реакция нәтижесінде әлсіз негізбен әлсіз қышқыл түзіледі, оларды молекулалық күйде қалдыралы.

Жалпы ерітінділердің ортасы қышқылмен негіздің диссоциациялану қабілетіне байланысты. Егер негіздің диссоциациялануы жоғары болса онда орта сілтілік болады немесе керісінше. Диссоциациялану қабілеті сандық жағынан диссоциациялану константасымен сипатталады, оның шамасы анықтамаларда беріледі.

Келтірілген мысалда  $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) > K_a(\text{HCN})$ , сондықтан  $\text{pH} > 7$  болады.

Мысалы,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  тұзының гидролизін қарастырса, онда:



Бұл реакцияда  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_4\text{OH})$ , сондықтан орта бейтарап болады.

Кейбір әлсіз негізбен және әлсіз қышқылдардан түзілген тұздар қайтымсыз гидролизденеді, себебі, реакция нәтижесінде тұнба немесе газ бөлінеді.

*Мысалы,*



реакция аяғына дейін жүреді.

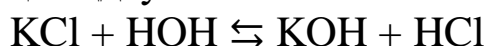
*Қорытынды:*

- 1) орта көбіне бейтарап болады;
- 2) гидролиз катион және анион бойынша жүреді.

4. *Күшті қышқылмен және күшті негізден түзілген тұздар гидролизденбейді.*

Оның себебі катионда, анионда су молекуласымен әрекеттеспейді. Оны төмендегі реакциялармен дәлелдеуге болады.

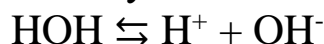
Молекулярлық теңдеуі:



Толық иондық теңдеуі:



Қысқартылған иондық теңдеуі:



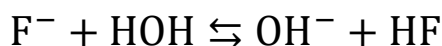
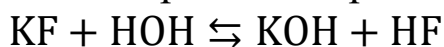
яғни ерітінді тек су молекуласының диссоциациялану реакциясымен сипатталады, сондықтан  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  және  $\text{pOH} = \text{pH} = 7$ , орта бейтарап.

*Гидролиз үдерісін сипаттауда төмендегі ұғымдар қолданылады:*

1) *гидролиз дәрежесі (h)* – гидролизденген молекулалардың ( $n_{\text{гидр}}$ ) жүйедегі еріген молекулалар санына ( $N_{\text{жалпы}}$ ) қатынасы:

$$h = n_{\text{гидр}}/N_{\text{жалпы}} \quad \text{немесе} \quad h = n_{\text{гидр}} \cdot 100/N_{\text{жалпы}}$$

2) *гидролиз константасы.* Гидролиз константа ұғымын сипаттау үшін KF тұзының гидролизін қарастыруға болады, яғни





$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$$

$K_h$  – гидролиз константасы.

3) гидролиз константасы мен гидролиз дәрежесі арасындағы тәуелділік Оствальдтың сұйылту заңына ұқсас теңдікпен анықталады, яғни:

$$h = \sqrt{K_h / C_{\text{соли}}}$$

*Гидролиз үдерісіне түрлі жағдайлардың әсері.*

Гидролиз үдерісінің жүруі түрлі жағдайларға байланысты:

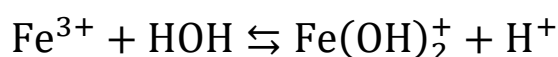
1) Оствальдтың сұйылту заңына сәйкес ерітіндіде тұздың концентрациясы төмендеген сайын, гидролиздену дәрежесі жоғарлайды. Мысал ретінде калий фториді ерітіндісін қарастыруға болады.

$C(\text{KF}), \text{ моль/л}$	0,2	0,1	0,005	0,025	0,01	0,001
$h, \%$	1,0	1,4	2,0	2,8	4,5	14,0

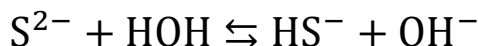
2) гидролиздену дәрежесіне температура әсер етеді, яғни температура жоғарлаған сайын гидролиздену дәрежесі артады. Мысал ретінде хром (III) хлориді ерітіндісінің сулы ерітіндіде гидролиздену дәрежесі түрлі температурада келтірілген.

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
$h, \%$	4,6	9,4	17,0	28,0	40,0

3) гидролиздену үдерісі көбіне қайтымды үдерістерге жататын болғандықтан, оларды оңға не солға ығыстыруға болады. Сондықтан гидролизді болдырмау үшін тұздың табиғатына байланысты ерітіндіге қышқыл немесе сілті қосады. Мысалы,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  ( $\text{pH} < 7$ ) сияқты тұздардың гидролизін болдырмау үшін аттас аниондары бар күшті қышқыл қосу қажет, себебі жүйеде төмендегі тепе-теңдік орын алады:



Тұз күшті негізбен және әлсіз қышқылдан түзілсе,  $K_2S$ ,  $Na_2CO_3$  т.б. тұздар сияқты  $pH > 7$ , онда төмендегі теңдеуге сәйкес:

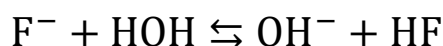
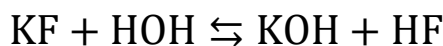


сілті қосу қажет. Гидролиз үдерісін болдырмау үшін ерітіндіні көп сұйылтпау қажет және температура төмен болған дұрыс.

*Протолиттік теория тұрғысынан гидролиз үдерісі.*

С.Аррениус теориясы тұрғысынан гидролиз деп аталатын үдерістер, Бренстед-Лоури теориясы бойынша бұл қышқыл-негіздік әрекеттесулер, яғни протолит реакциялары.

Мысалы, KF тұзының гидролизі:



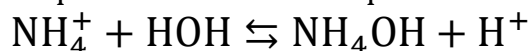
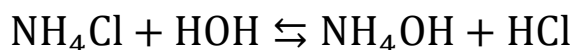
Протолиттік теория бойынша:

$F^-$  – негіз,  $H_2O$  – қышқыл, екі бөлшек арасындағы қышқыл-негіздік әрекеттесуі байқалады, нәтижесінде жаңа қышқыл (HF) және жаңа негіз ( $OH^-$ ) түзіледі. Жүйеде тепе-теңдік орналады, ол тепе-теңдік константамен сипатталады, қарастырып отырған жағдайда бұл гидролиз үдерісін сипаттайтын константа, сонымен қатар протолиттік теория бойынша бұл егіздік константа, сонда:

$$K_h = K_b = \frac{[OH^-][HF]}{[F^-]}$$

$$K_b = K_w / K_a$$

Егер әлсіз негізден және күшті қышқылдан түзілген тұздың гидролизін қарастырса, мысалы  $NH_4Cl$ , онда гидролиз үдерісі протолиттік теория тұрғысынан төмендегі реакциялармен сипатталады:



$NH_4^+$  – қышқыл;  $H_2O$  – негіз;  $NH_4OH$  – жаңа негіз;  $H^+$  – жаңа қышқыл.

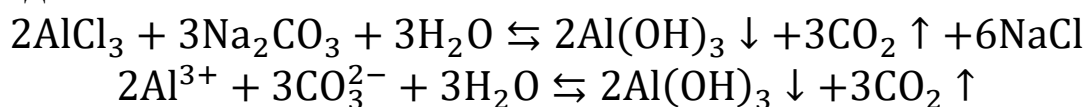
Тепе-теңдік константасы, яғни гидролиз константасы төмендегі теңдікпен сипатталады:

$$K_h = K_a = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

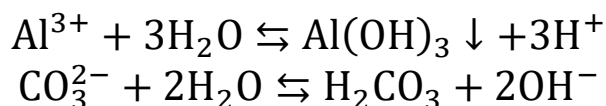
Бренстед-Лоури теориясы қышқыл-негіздік әрекеттесулерді тек сулы ерітінділерді жақсы түсіріп қоймай, ол сулы емес ерітінділерде де қышқыл-негіздік әрекеттесулерді жақсы түсіндіре алады.

Химиялық практикада басқа да әрекеттесулерде гидролиз үдерісі кездеседі. Ондай реакцияларға  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  иондарының  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  карбонаттарымен;  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  - иондарының  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  сульфидтерімен әрекеттесу реакцияларны жатқызуға болады.

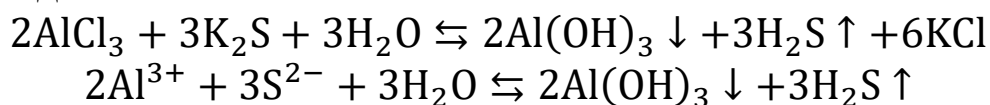
Бұл әрекеттесулерді төмендегі реакциялармен сипаттауға болады:



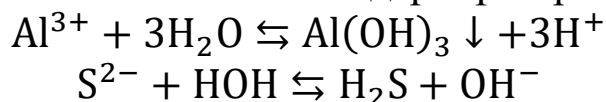
Реакция нәижесінде екі ион  $\text{Al}^{3+}$  және  $\text{CO}_3^{2-}$  гидролизге ұшырайды:



Дәл осы құбылыстар  $\text{K}_2\text{S}$  – тұздарымен әрекеттесуде де байқалады:



Гидролизге  $\text{Al}^{3+}$  және  $\text{S}^{2-}$  - иондары ұшырайды:



## 5.8 Есептер шығару мысалдары

*Ерітінділер, ерітінділердің концентрациясы тақырыбына есептер шығару мысалдары.*

*Мысал 1.* Көлемі 250 мл суды 25,0 г тұз ерітілген. Дайындалған ерітіндіде тұздың массалық үлесін анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) ерітіндінің массасы:

$$m_{\text{ер}} = m_{\text{су}} + m_{\text{т}}$$
$$m_{\text{ер}} = 250 + 25 = 275 \text{ г}$$

2) массалық үлесі:

$$\begin{array}{r} 275 \text{-----} 25 \\ 100 \text{-----} x \end{array}$$
$$x = 25 \cdot 100 / 275 = 9,09 \approx 9,1\%$$

немесе

$$\omega(\%) = m_{\text{су}} \cdot 100 / m_{\text{ер}} = 25 \cdot 100 / 275 = 9,1\% \text{ тең болады.}$$

*Мысал 2.* Массасы 150,0 г 12% ерітінді даярлау үшін неше грамм тұз алу қажет?

*Шешуі.*

1) есеп мазмұны бойынша 12% ерітінді берілген, сонда:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ г ерітіндіде -----} 12 \text{ г тұз бар} \\ 150,0 \text{ г ерітіндіде -----} x \end{array}$$
$$x = 12 \cdot 150 / 100 = 18 \text{ г}$$

немесе

$$\omega(\%) = m_{\text{су}} \cdot 100 / m_{\text{су}}$$
$$m_{\text{су}} = \omega \cdot m_{\text{су}} / 100 = 12 \cdot 150 / 100 = 18 \text{ г}$$

*Мысал 3.* Көлемі 0,5 л массалық үлесі 10,2% ерітінді даярлау үшін натрий карбонатының қандай массасы қажет? Ерітіндінің тығыздығы 1,05 г/мл.

*Шешуі.*

1) даярлауға қажетті ерітіндінің массасы:

$$m_{\text{ер}} = V \cdot \rho$$

ЯҒНИ

$$m_{\text{ер}} = 500 \cdot 1,05 = 525 \text{ г}$$

2) ерітіндідегі еріген заттың массасы:

$$\text{в } 100 \text{ г} \text{-----} 10,2 \text{ г}$$

$$525 \text{ г} \text{-----} x$$

$$x = 525 \cdot 10,2/100 = 53,55 \text{ г}$$

немесе

$$m_{\text{ер}} = \omega \cdot V_{\text{ер}}/100 = 10,2 \cdot 500 \cdot 1,05/100 = 53,55 \text{ г}$$

*Мысал 4.* Ерітінді 216 г судан және 14,0 г КОН-тан тұрады. Осы ерітіндідегі КОН-тың мольдік үлесін ( $x_2$ ) анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) судың молярлық массасы  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$ , КОН-тың молярлық массасы  $M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$ .

2) әрбіреуінің мөлшері:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 216/18 = 12 \text{ моль};$$

$$n(\text{KOH}) = 14/56 = 0,25 \text{ моль};$$

3) КОН-тың мольдік үлесі:

$$x_2 = n(\text{KOH})/n(\text{KOH}) + n(\text{H}_2\text{O})$$

$$x_2 = 0,25/12,25 = 0,02$$

*Мысал 5.* Көлемі 500,0 мл суда 672 мл (қ.ж.) аммиак ерітілген. Түзілген ерітіндіде аммиактың массалық үлесін анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) аммиактың мөлшерін анықтау қажет:

$$\nu(\text{NH}_3) = 0,672/22,4 = 0,03 \text{ моль}$$

2) аммиактың массасы:

$$m(\text{NH}_3) = \nu \cdot M(\text{NH}_3) = 0,03 \cdot 17 = 0,51 \text{ г}$$

3) ерітіндінің массасы:

$$500 + 0,51 = 551 \text{ г}$$

4) массалық үлесі:

$$\omega(\%) = 0,51 \cdot 100/551 = 0,09\%$$

*Мысал 6.* Көлемі 500 мл тығыздығы 1,15 г/мл 30,1% тұз қышқылы ерітіндісіне 50,0 мл су қосылған. Түзілген ерітіндідегі тұз қышқылының массалық үлесін анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) ерітіндінің массасы:

$$m_{\text{ер}} = V \cdot \rho = 500 \cdot 1,15 = 575 \text{ г}$$

2) ерітіндідегі HCl массасы:

$$m(\text{HCl}) = \omega \cdot m_{\text{ер}}/100 = 30,1 \cdot 575/100 = 173 \text{ г}$$

3) су қосылғанда ерітіндінің массасы:

$$m_{\text{ер}} = 575 + 50 = 625 \text{ г}$$

4) түзілген ерітіндінің массалық үлесі:

$$\omega(\%) = m_{\text{cy}} \cdot 100/m_{\text{ер}} = 173 \cdot 100/625 = 27,6\%$$

*Мысал 7.* Массасы 250 г суда 21,0 г натрий сульфатының кристаллогидраты ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ерітілген. Түзілген ерітіндіде сусыз тұздың массалық үлесін анықтаңыз.

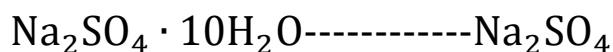
*Шешуі.*

1) кристаллогидрат құрамындағы сусыз тұздың массасын анықтау қажет:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$$

Сәйкесінше::



$$322 \text{-----} 142$$

$$21 \text{-----} x$$

$$x = 21 \cdot 142/322 = 9,26 \text{ г}$$

2) ерітінді массасы:

$$m_p = 250 + 21 = 271 \text{ г}$$

3) ерітіндінің массалық үлесі:

$$\omega(\%) = 9,26 \cdot 100/271 = 3,4\%$$

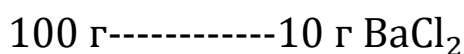
*Мысал 8.* Көлемі 500,0 мл тығыздығы 1,09 г/мл 10% -ті  $\text{BaCl}_2$  ерітінді даярлау үшін неше  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  грамм алу қажет?

*Шешуі.*

1) алдымен даярлау үшін қажет ерітіндінің массасы есептеледі:

$$m = V \cdot \rho = 500 \cdot 1,09 = 545 \text{ г}$$

2) даярланған ерітіндінің массалық үлесу 10% сондықтан:



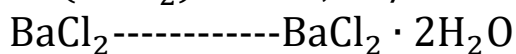
$$545 \text{ г-----} x$$

$$x = 10 \cdot 545/100 = 54,5 \text{ г}$$

3) тұзбен оның кристаллогидраты арасындағы сәйкестікті анықтау қажет:

$$M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244,2 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{BaCl}_2) = 208,4 \text{ г/моль}$$



$$208,4 \text{-----} 244,2$$

$$54,5 \text{-----} x$$

$$x = 54,5 \cdot 244,2 / 208,4 = 64,0 \text{ г}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Көлемі 310 мл ( $\rho = 1,0$  г/моль) суда 62,0 г тұз ерітілген. Түзілген ерітіндідегі тұздың массалық үлесін анықтаңыз.
2. Массасы 250 г суда 30 г натрий гидроксиді ерітілген. Ерітіндідегі натрий гидроксидінің массалық үлесін анықтаңыз.
3. Массасы 500,0 г ерітіндіде 60,0 г еріген зат бар. Осы ерітіндідегі еріген заттың массалық үлесін анықтаңыз.
4. Массасы 250 г 8% натрий хлориді ерітіндісін даярлау үшін неше грамм тұз алу қажет?
5. Көлемі 300 мл тығыздығы 1,11 г/мл 10,1% натрий гидроксиді ерітіндісін даярлау үшін судың және натрий гидроксидінің қандай массасын алу қажет.
6. Массасы 500 г 12% бор қышқылы ерітіндісін даярлау үшін судың және бор қышқылының қандай массасын алу қажет?
7. Көлемі 0,350 л тығыздығы 1,19 г/мл 20,4% калий гидроксиді ерітіндісін даярлау үшін қанша калий гидроксиді қажет?
8. Ерітінді 219,6 г судан және 31,8 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  тұрады. Осы ерітіндідегі  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  мольдік үлесін анықтаңыз.
9. Массасы 200 г суда 4,48 л (қ.ж.)  $\text{H}_2\text{S}$  ерітілген. Осы ерітіндідегі  $\text{H}_2\text{S}$  массалық үлесін есептеңіз.
10. Көлемі 250 мл тығыздығы 0,88 г/мл бензолда массасы 2,2 г күкірт ерітілген. Күкірттің бензолдағы массалық үлесін есептеңіз.
11. Көлемі 250 мл суда 560 мл (қ.ж.) хлорсутек ерітілген. Ерітіндідегі хлорсутектің массалық үлесін есептеңіз.
12. Массасы 250 г 15%-ды  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ерітіндісіне 50,0 г су қосылған. Түзілген ерітіндідегі  $\text{K}_2\text{SO}_4$  массалық үлесін есептеңіз.
13. Көлемі 500 мл ( $\rho = 1,1$  г/моль) 15% - ды күкірт қышқылы ерітіндісіне 80 г су қосылған. Түзілген ерітіндідегі күкірт қышқылының массалық үлесін есептеңіз.

14. 15% ерітінді алу үшін массасы 200,0 г 20% ерітіндісіне қанша су қосу қажет?
15. 15% раствор  $K_2CO_3$  ерітіндісін алу үшін, 400 г суға 40% - ды  $K_2CO_3$  ерітіндісінің қандай массасын қосу қажет?
16. 20% - ды тұз қышқылы ерітіндісінен 1 кг 10% ерітінді даярлау қажет. Осы ерітіндіні даярлау үшін 20% ерітіндімен судың қандай массаларын алу қажет?
17. Көлемі 200 мл 50,0% тығыздығы 1,335 г/мл фосфор қышқылынан 20% қышқыл алу үшін қанша су қосу қажет?
18. Көлемі 2,0 л 20,4% ( $\rho = 1,1$  г/мл) ерітінді даярлау үшін 30,1% ерітіндінің қандай көлемі қажет?
19. Массасы 350,0 г суда 30,0 г мырыш сульфатының кристаллогидраты ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ерітілген. Түзілген ерітіндіде мырыш сульфатының массалық үлесін анықтаңыз.
20. 15% натрий карбонаты ерітіндісін алу үшін 700 г суда натрий карбонатының кристаллогидратының ( $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ ) қандай массасын еріту қажет?
21. Көлемі 1,0 л тығыздығы 1,109 г/мл 10%  $NiSO_4$  ерітіндісін даярлау үшін ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) – кристаллогидратының қандай массасы қажет?
22. Массалық үлесі  $CuSO_4$  бойынша 10% көлемі 1,0 л ерітінді даярлау үшін судың және ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) қандай массаларын алу қажет? 10%  $CuSO_4$  ерітіндісінің тығыздығы 1,107 г/мл.
23. 8% мырыш сульфатының ерітіндісін даярлау үшін 500,0 г суда мырыш сульфатының кристаллогидратының ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) қандай массасын алу керек?
24. Массасы 300 г суда 50,0 г ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) ерітілген. Осы ерітіндіде сусыз тұздың және кристаллогидраттың массалық үлестерін есептеңіз.
25. 15% мырыш сульфаты ерітіндісін алу үшін массасы 28,75 г  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  судың қандай массасында еріту қажет?

*Молярлық концентрацияны есептеуге арналған тапсырмалар.*

*Мысал 1.* Көлемі 300,0 мл ерітіндіде 14,15 г калий гидроксиді бар. Ерітіндінің молярлық концентрациясын есептеңіз.

*Шешуі.*

1) молярлық концентрацияны анықтау үшін еріген заттың мөлшерін анықтау қажет:



$$v(\text{KOH}) = m(\text{KOH})/M(\text{KOH})$$

$$v(\text{KOH}) = 14,15/56 = 0,255 \text{ моль}$$

2)

$$\begin{array}{l} 300 \text{ мл ерiтiндiде} \text{-----} 0,255 \text{ моль бар} \\ 1000 \text{ мл ерiтiндiде} \text{-----} x \\ x = 0,255 \cdot 1000/300 = 0,84 \text{ моль/л} \end{array}$$

бұл ерiтiндiнiң молярлық концентрациясы. Есептi былай да шығаруға болады:

$$C(\text{KOH}) = m(\text{KOH})/M(\text{KOH}) \cdot V = 14,15/56 \cdot 0,3 = 0,84 \text{ моль/л}$$

*Мысал 2.* Көлемi 250 мл суда 10,6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ерiтiлген. Түзiлген ерiтiндiнiң тығыздығы 1,04 г/мл тең. Ерiтiндiнiң молярлық концентрациясын есептеңiз.

*Шешуi.*

1) ерiтiлген  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - тың мөлшерi:

$$\begin{array}{l} v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,6/106 = 0,1 \text{ моль} \end{array}$$

2) ерiтiндiнiң массасы:

$$m_p = 250 + 10,6 = 260,6 \text{ г}$$

3) ерiтiндiнiң көлемi:

$$V = m_p/\rho = 260,6/1,04 = 250,6 \text{ мл}$$

4) концентрация:

$$\begin{array}{l} 250,6 \text{ мл} \text{-----} 0,1 \text{ моль} \\ 1000 \text{ мл} \text{-----} x \end{array}$$

$$x = 1000 \cdot 0,1/250,6 = 0,4 \text{ моль/л}$$

*Мысал 3.* Зертханада көлемi 250,0 мл тығыздығы 1,185 г/мл 16,9% натрий гидроксидi ерiтiндiсi даярланған. Ерiтiндiнiң молярлық концентрациясын анықтаңыз.

*Шешуi:*

1) ерiтiндiнiң массасы:

$$m_{ep} = V \cdot \rho = 250 \cdot 1,185 = 296,25 \text{ г}$$

2) осы ерiтiндi құрамында:

$$\begin{array}{l} 100 \text{-----} 16,9 \\ 296,25 \text{-----} x \\ x = 16,9 \cdot 296,25/100 = 50,07 \text{ г} \end{array}$$

NaOH бар.

3) мөлшері:

$$\nu(\text{NaOH}) = 50,07/40 = 1,25 \text{ моль}$$

4) осыдан:

$$\begin{array}{l} \text{в } 250 \text{ мл} \text{-----} 1,25 \\ \text{1000 мл} \text{-----} x \\ x = 1000 \cdot 1,25/250 = 5,0 \text{ моль/л} \end{array}$$

немесе:

$$\begin{array}{l} C(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH}) \cdot V \\ m(\text{NaOH}) = V \cdot \rho \cdot \omega/100 \end{array}$$

сонда:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{V \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 100}$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{250 \cdot 1,185 \cdot 16,9}{250 \cdot 40 \cdot 100} = 0,005 \text{ моль/мл немесе } 5,0 \text{ моль/л}$$

*Мысал 4.* Концентрациясы 3,03 моль/л тұз қышқылы ерітіндісінің тығыздығы 1,05 г/мл тең. Осы ерітіндідегі HCl-дың массалық үлесін есептеңіз.

*Шешуі.*

1) бір литр ерітіндінің массасын анықтап алу қажет:

$$m_p = 1000 \cdot 1,05 = 1050 \text{ г}$$

2) қышқылдың массасы:

$$\begin{array}{l} m(\text{HCl}) = \nu(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \\ m(\text{HCl}) = 3,03 \cdot 36,5 = 110,6 \text{ г} \end{array}$$

3) HCl-дың массалық үлесі::

$$\begin{array}{l} \omega(\%) = m(\text{HCl}) \cdot 100/m_p \\ \omega(\%) = 110,6 \cdot 100/1050 = 10,5\% \end{array}$$

*Мысал 5.* Көлемі 500,0 мл 0,5 моль/л фосфор қышқылы ерітіндісін даярлау үшін 50,07% тығыздығы 1,335 г/мл фосфор қышқылының қандай көлемін алу қажет?

*Шешуі.*

1) көлемі 1,0 л-де фосфор қышқылының массасы:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \nu \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5 \cdot 98 = 49 \text{ г}$$

2) 500,0 мл-де:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 24,5 \text{ г}$$

3) Бастапқы ерітіндіде:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} \text{ ----- } 50,07 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4 \\ x \text{ ----- } 24,5 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4 \\ x = 100 \cdot 24,5 / 50,07 = 48,95 \text{ г} \end{array}$$

4)

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = m_p / \rho = 48,95 / 1,335 = 36,7 \text{ мл}$$

*Мысал 6.* Көлемі 100,0 мл тығыздығы 1,13 г/мл 4,0 моль/л азот қышқылы ерітіндісінің 400,0 мл-не су қосылған. Осы ерітіндінің молярлық концентрациясын және  $\text{HNO}_3$  массалық үлесін есептеңіз.

*Шешуі.*

1) ерітіндінің көлемі артты:

$$V = 100,0 + 400,0 = 500,0 \text{ мл}$$

сондықтан концентрация төмендеді, яғни:

$$\begin{array}{l} V_1 C_1 = V_2 C_2 \\ 100,0 \cdot 4,0 = 500,0 \cdot C_2 \\ C_2 = 0,8 \text{ моль/л} \end{array}$$

3) ерітіндіде азот қышқылының массалық үлесін анықтау үшін төмендегі есептеулерді орындау қажет:

бастапқы ерітіндінің массасын:

$$m_p = V \cdot \rho = 100 \cdot 1,13 = 113 \text{ г}$$

еріген заттың зат мөлшерін:

$$\begin{array}{l} \text{в } 1000 \text{ мл} \text{ ----- } 4 \text{ моль} \\ 100 \text{ мл} \text{ ----- } x \\ x = 0,4 \text{ моль} \end{array}$$

азот қышқылының массасын:

$$m(\text{HNO}_3) = \nu \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,4 \cdot 63 = 25,2 \text{ г}$$

ерітіндінің массасы:

$$m_p = 400 + 113 = 513 \text{ г}$$

бұл массада 25,2 г  $\text{HNO}_3$  бар, яғни:

$$\begin{array}{l} 513 \text{ ----- } 25,2 \\ 100 \text{ ----- } x \\ x = 25,2 \cdot 100 / 513 = 4,9\% \end{array}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Көлемі 250 мл ерітіндіде массасы 27,6 г  $K_2CO_3$  бар. Ерітіндінің молярлық концентрациясын есептеңіз.

2. Көлемі 500,0 мл суда 93,1 г КОН ерітілген. Түзілген ерітіндінің молярлық концентрациясын есептеңіз. Ерітіндінің тығыздығы 1,145 г/мл.

3. Көлемі 250,0 мл 10% - ты ерітінділер берілген:

1)  $CdSO_4$  тығыздығы 1,102 г/мл;

2)  $KCl$  тығыздығы 1,063 г/мл;

3)  $NH_4Cl$  тығыздығы 1,028 г/мл.

Осы ерітінділердің молярлық концентрацияларын анықтаңыз.

4. Концентрациялары 3,0 моль/л және тығыздықтары белгілі ерітінділер берілген:

1) КОН,  $\rho = 1,140$  г/мл;

2) NaOH,  $\rho = 1,115$  г/мл;

3)  $H_3PO_4$ ,  $\rho = 1,150$  г/мл.

Осы ерітінділерде еріген заттың массалық үлестерін анықтаңыз.

5. Көлемі 300,0 мл суда:

1) 18,9 г  $HNO_3$  ерітілген, түзілген ерітіндінің тығыздығы 1,03 г/мл;

2) 9,8 г  $H_2SO_4$  ерітілген, түзілген ерітіндінің тығыздығы 1,02 г/мл;

3) 11,2 г КОН ерітілген, түзілген ерітіндінің тығыздығы 1,03 г/мл.

Түзілген ерітінділердің молярлық концентрацияларын есептеңіз.

6. Төмендегі ерітінділер берілген:

1) 30,0%  $HNO_3$  ерітіндісі, тығыздығы 1,18 г/мл;

2) 40,25%  $H_2SO_4$  ерітіндісі, тығыздығы 1,305 г/мл;

3) 20,4%  $HCl$  ерітіндісі, тығыздығы 1,10 г/мл.

Концентрациясы 2,0 моль/л 250,0 мл ерітінділер даярлау үшін әр ерітіндіден неше мл алу қажет?

7. Берілген ерітінділерге 250,0 мл су қосылған:

1) концентрациясы 8,0 моль/л 250,0 мл натрий гидроксиді ерітіндісіне,  $\rho = 1,275$  г/мл;

2) концентрациясы 5,08 моль/л 500,0 мл калий гидроксиді ерітіндісіне,  $\rho = 1,22$  г/мл;

3) концентрациясы 2,02 моль/л 400,0 мл HClO<sub>4</sub> ерітіндісіне,  $\rho = 1,115$  г/мл;

Түзілген ерітінділердің молярлық концентрацияларын және еріген заттардың массалық үлестерін есептеңіз.

8. Көлемі 1,0 л 0,2 моль/л KOH ерітіндісін даярлау үшін, құрамында таза KOH массалық үлесі 90% бар үлгіден неше грамм алу қажет?

9. Көлемі 500,0 мл 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ерітіндісін даярлау үшін, құрамында 5% қоспа бар үлгіден неше грамм алу қажет?

10. Көлемі 250,0 мл 0,25 моль/л KCl ерітіндісін даярлау үшін 5,0 моль/л ерітіндісінен неше мл алу қажет?

*Бейэлектролит тақырыбына есептер шығару мысалдары.*

*Мысал 1.* Температура 65°C, 7% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ерітіндінің қанық буының қысымын анықтаңыз. Осы температурада судың буы қысымы  $2,5 \cdot 10^4$  Па тең.

*Шешуі.*

1) ерітінді 93 г H<sub>2</sub>O және 7 г NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> тұрады.

2) олардың мөлшері:

$$n_1(\text{H}_2\text{O}) = 93/18 = 5,167$$
$$n_2(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 7/83 = 0,084$$

3) судың мольдік үлесі:

$$n_1(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})/n_1 + n_2$$
$$(\text{H}_2\text{O}) = 5,167/5,251 = 0,984$$

4) қанық будың қысымы:

$$P_1 = n_1 P = 0,984 \cdot 2,5 \cdot 10^4 = 2,46 \cdot 10^4$$

*Мысал 2.* Температура 25°C 250 г судың құрамында 4,6 г спирт (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) бар. Осы ерітіндінің осмос қысымын есептеңіз. Ерітіндінің тығыздығы 1 тең.

*Шешуі.*

1) осмос қысымы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$P_{\text{осм}} = C_M RT$$

сондықтан еріген заттың молярлық концентрациясын есептеп алу керек:

$$C_M = m/MV$$
$$V = m(\text{ер})/\rho$$

$$m_{\text{ер}} = 250 + 4,6 = 254,6 \text{ г}$$

$$V = 254,6 \text{ мл} = 0,255 \text{ л}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 46$$

сонда:

$$C_M = 4,6/46 \cdot 0,255 = 0,39 \text{ моль/л}$$

2) осмос қысымы:

$$P = 0,39 \cdot 8,314 \cdot 298 = 966,3 \text{ кПа}$$

*Мысал 3.* Массасы 350 г суда 2,24 г белгісіз бейэлектродит ерітілген. Ерітінді – 0,2°C қатады. Еріген заттың молекулалық массасын анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) заттың молекулалық массасы мына теңдікпен анықталады:

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_m = K_{\text{кр}} m/M \quad (1)$$

Судың  $K_{\text{кр}}$  1,86 тең, моляльдық концентрациясы төмендегі қатынаспен анықталады:

$$\begin{array}{r} 350 \text{ г еріген} \text{ -----} 2,24 \text{ г} \\ 1000 \text{ г} \text{ -----} x \end{array}$$

$$x = 2,24 \cdot 1000/350 = 6,4 \text{ г}$$

сәйкесінше:

$$C_m = 6,4/M$$

мұнда  $M$  – молекулалық масса

2) алынған мәліметтерді 1-теңдікке қою қажет, сонда:

$$M = K_{\text{кр}} 6,4/\Delta T_3 = 1,86 \cdot 6,4/0,2 = 59,5$$

*Мысал 4.* Массасы 80 г бензолда 6,54 г күкірт еріткенде, ерітіндінің қайнау температурасы 0,82°C жоғарлаған. Күкірт молекуласы ерітіндіде неше атомнан тұрады?

*Шешуі.*

1) қайнау температурасының өзгеруі бойынша еріген заттың молекулалық массасы төмендегі теңдік бойынша анықталады:

$$M = K_{\text{эб}} m/\Delta T_k \quad (1)$$

Бензолдың  $K_{\text{эб}} = 2,57$  тең;

$m$  – 1000 г еріткіштегі еріген заттың массасы, сондықтан:

$$\begin{array}{r} 80 \text{ г} \text{ -----} 6,54 \text{ ериді} \\ 1000 \text{ г} \text{ -----} x \end{array}$$

$$x = m = 1000 \cdot 6,54/80 = 81,75 \text{ г}$$

2) алынған шамаларды 1-теңдікке қою қажет, сонда:

$$M = 2,57 \cdot 81,75/0,82 = 256,2$$

$$n = 256,2/32 = 8 \text{ атомнан}$$

*Мысал 5.* Қанттың судағы ерітіндісінің қату температурасы  $-0,44^\circ\text{C}$ . Осы ерітіндіде қанттың массалық үлесін есептеңіз.

*Шешуі.*

1) қанттың массасы төмендегі теңдіктерден анықталады:

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} m/M$$

$$m = \Delta T_3 \cdot M/K_{\text{кр}}$$

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342;$$

$$K_{\text{кр}} = 1,86;$$

$$\Delta T_3 = 0 - (-0,44) = 0,44$$

осыдан:

$$m = 0,44 \cdot 342/1,86 = 80,9 \text{ г}$$

2) ерітіндінің массалық үлесі төмендегі теңдіктерден есептеледі:

$$m(\text{ер}) = 1000 + 80,9 = 1080,9 \text{ г}$$

$$1080,9 \text{ г} \text{-----} 80,9 \text{ г}$$

$$100 \text{ г} \text{-----} x$$

$$x = 100 \cdot 80,9/1080,9 = 7,48\% \approx 7,5\%$$

*Мысал 6.* Бейэлектролит ерітіндісі  $100,215^\circ\text{C}$  қайнау үшін массасы  $15,2 \text{ г}$  молекулярлық массасы  $88$  бейэлектролитті судың қандай көлемінде еріту қажет?

*Шешуі.*

1) мына теңдіктен:

$$\Delta T_k = K_{\text{эб}} \cdot C_m$$

ерітіндінің моляльдық концентрациясын анықтап алу қажет:

$$C_m = \Delta T_k/K_{\text{эб}}$$

$$\Delta T_k = 100 - 100,215 = 0,215^\circ\text{C}; \quad K_{\text{эб}} = 0,52,$$

онда:

$$C_m = 0,215/0,52 = 0,4 \text{ моль/1 кг } \text{H}_2\text{O}$$

яғни

$$1 \text{ кг } \text{H}_2\text{O} \text{-----} 0,4 \text{ моль келеді,}$$

сондықтан:

$$m = 0,4 \cdot 88 = 35,2 \text{ г}$$

2) судың көлемі:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ мл} \text{-----} 35,2 \\ x \text{ мл} \text{-----} 15,2 \text{ г} \\ x = V = 1000 \cdot 15,2 / 35,2 = 432 \text{ мл} \end{array}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Массасы 300 г суда 12 г сахароза ерітілген. Ерітіндінің осмос қысымын есептеңіз. Ерітіндінің тығыздығы 1-ге тең.

2. Температура  $25^\circ\text{C}$  ерітіндінің осмос қысымы 24,7 кПа болу үшін 1,0 л ерітіндіде неше моль бейэлектролит болуы керек?

3. Массасы 100 г су құрамында 4,57 г сахароза бар. Осы ерітіндінің:

1) температура  $20^\circ\text{C}$  осмос қысымын;

2) қату температурасын;

3) қайнау температурасын;

4) температура  $20^\circ\text{C}$  ерітінді бетіндегі қанық буының қысымы 2,337 кПа. Ерітіндінің тығыздығы бірге тең және  $K_{эб} = 0,52$ ;  $K_{кр} = 1,86$ .

4. Массасы 100 г суда 2,3 г глицерин бар. Осы ерітіндінің:

1)  $t = 25^\circ\text{C}$  осмос қысымын;

2) қату температурасын;

3) қайнау температурасын;

4)  $t = 25^\circ\text{C}$  ерітінді бетіндегі қанық буының қысымын есептеңіз. Температура  $25^\circ\text{C}$  су бетіндегі қанық буының қысымы 2,5 кПа. Ерітіндінің тығыздығы бірге тең және  $K_{эб} = 0,52$ ;  $K_{кр} = 1,86$ .

5. Массасы 2000 г су құрамында 60 г бейэлектролит бар ерітіндісі температура  $-1,86^\circ\text{C}$  қатады. Осы қосылыстың молекулярлық массасын есептеңіз.

6. Бейэлектролит ерітіндісі  $-0,93^\circ\text{C}$  қатады. Массасы 2000 г суда еріген бейэлектролиттің массасын есептеңіз.

7. Массасы 500 г суда 4 г бейэлектролит ерітілген. Ерітіндінің қайнау температурасы  $100,052^\circ\text{C}$  болса, бейэлектролиттің молекулярлық массасы нешеге тең болғаны?



8. Молекулярлық массасы 32 г/моль қосылыстың 0,5 грамы суда ерітілген. Ерітіндінің қату температурасы  $-1,45^{\circ}\text{C}$ . Қосылыс судың қандай массасында ерітілген?

9. Массасы 100 г метанол мен 9,2 г иодтан тұратын ерітінді  $65^{\circ}\text{C}$  қайнайды. Спирттің қайнау температурасын  $64,7^{\circ}\text{C}$ . Иод молекуласы неше атомнан тұрады?

10. Антифриз ерітіндісін даярлау үшін 30,0 л суға 9,0 л тығыздығы 1,26 г/мл глицерин қосылған. Даярланған ерітіндінің қату температурасын анықтаңыз.

*Ерігіштік тақырыбына арналған есептерді шығару мысалдары.*

*Мысал 1.*  $20^{\circ}\text{C}$  50 г суда 18 г NaCl ериді. Түзілген ерітіндінің тығыздығы 1,2 г/мл. Осы ерітіндінің көрсетілген температурада ерігіштігін г/л есептеңіз.

*Шешуі.*

1) ерітіндінің массасы:

$$m_{\text{ер}} = 50 + 18 = 68 \text{ г}$$

2) ерітіндінің көлемі:

$$V = m/\rho = 68/1,2 = 56,67 \text{ мл}$$

3) сонда ерітіндінің 1 л:

$$56,67 \text{ мл} \text{-----} 18 \text{ г}$$

$$1000 \text{ мл} \text{-----} x$$

$$x = 18 \cdot 1000/56,67 = 317,6 \text{ г}$$

*Мысал 2.*  $25^{\circ}\text{C}$  тұздың ерігіштігі 185 г/л. Осы ерітіндінің 200 мл буландырғанда неше грамм тұз бөлінеді?

*Шешуі.*

$$1000 \text{ мл ерітіндіде} \text{-----} 185 \text{ г тұз ериді}$$

$$200 \text{ мл ерітіндіде} \text{-----} x \text{ г}$$

$$x = 200 \cdot 185/1000 = 37 \text{ г}$$

Буландырғанда 37 г тұз бөлінеді.

*Мысал 3.*  $80^{\circ}\text{C}$  200 г суда неше грамм калий хлоридін ерітуге болады?  $80^{\circ}\text{C}$  KCl-дың ерігіштігі 50 г.

*Шешуі.*

$$100 \text{ г суда} \text{-----} 50 \text{ г}$$

$$200 \text{ г суда} \text{-----} x$$

$$x = 200 \cdot 50/100 = 100 \text{ г}$$

яғни 100 г ериді.

*Мысал 4.* 100 г суда 80°C қанықтырылған KCl ерітіндісін 20°C салқындатқанда неше грамм KCl тұнбаға түседі?

*Шешуі.*

80°C – 100г суда ----- 50 г ериді

20°C -100 г суда ----- 35 г ериді

Салқындатқанда: 50 – 35 = 15 г тұнады.

*Мысал 5.* 20°C KCl-дың қаныққан ерітіндісінің массалық үлесі нешеге тең. Егер 20°C оның ерігіштігі 35 г тең болса.

*Шешуі.*

1) ерітіндінің массасы:

$$m(\text{ер}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{B})$$

$$m(\text{ер}) = 100 + 35 = 135 \text{ г.}$$

2) Массалық үлесі:

$$\omega = m(\text{B})/m(\text{ер})$$

$$\omega = 35/135 = 0,25 \text{ немесе } 25\%$$

*Мысал 6.* 0°C судың 100 көлемінде 4,8 көлем оттегі және 2,4 көлем азот ериді. Осы газдардың ерігіштігін г/л есептеңіз.

*Шешуі.*

1) азоттың және оттектің массалары:

$$2,4/22,4 \cdot 28 = 3,0$$

$$4,8/22,4 \cdot 32 = 6,86$$

2) судың 1 л:

$$100 \text{ мл} \text{-----} 3,0 \text{ г}$$

$$1000 \text{ мл} \text{-----} x$$

$$x = 30 \text{ г азот ериді}$$

3) судың 1 л:

$$x = 68,6 \text{ г оттек ериді}$$

*Мысал 7.* 460 г K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> қанық ерітіндісін 50°C буландырғанда 60 г тұз тұнған. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 50°C ерігіштігін есептеңіз.

*Шешуі.*

1) ерігіштік 100 г еріткіштегі еріген заттың массасымен анықталады.

460 г ерітіндіде 60 г тұз болған, сонда судың массасы:

Сонда:  $460 \text{ г} - 60 \text{ г} = 400 \text{ г}$   
 $400 \text{ г} \text{ ----- } 60 \text{ г еридi}$   
 $100 \text{ г} \text{ ----- } x \text{ г еридi}$   
 $x = 15 \text{ г. Бұл тұздың ерігіштігі}$

*Мысал 8.*  $90^{\circ}\text{C}$  қаныққан калий нитраты ерітіндісінің  $500 \text{ г}$   $30^{\circ}\text{C}$  салқындатқанда  $\text{KNO}_3$  қандай массасы ерітіндіден кристалланады?

$\text{KNO}_3$  ерігіштігі:

$90^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г суда } 200 \text{ г}$

$30^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г суда } 46\text{г}$

*Шешуі.*

1)  $90^{\circ}\text{C}$  температурада ерітіндінің массасы:

$$m(\text{ер}) = 100 + 200 = 300 \text{ г}$$

сәйкесінше,  $500 \text{ г}$  құрамында:

$300\text{-----}200$

$500 \text{ г} \text{-----} x$

$$x = 200 \cdot 500 / 300 = 333 \text{ г } \text{KNO}_3$$

2) судың массасы:

$$500 - 333 = 167 \text{ г}$$

3)  $30^{\circ}\text{C}$  ерітіндінің массасы:

$$m(\text{ер}) = 100 + 46 = 146 \text{ г}$$

4)  $30^{\circ}\text{C}$  температура  $167 \text{ г}$  суда еритін  $\text{KNO}_3$  массасы:

$\text{в } 100\text{-----} 46$

$167 \text{ г} \text{-----} x$

$$x = 167 \cdot 46 / 100 = 76,8 \text{ г}$$

5) салқындатқанда:

$$333 - 76,8 = 256,2 \text{ г } \text{KNO}_3 \text{ тұнады.}$$

*Мысал 9.* Температура  $90^{\circ}\text{C}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  қанық ерітіндісінің массалық үлесі  $45,2\%$ . Осы температурада калий дихроматының ерігіштік коэффициентін есептеңіз.

*Шешуі.*

1) алдымен қанық ерітіндідегі судың массасы анықталады:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 45,2 = 54,8 \text{ г}$$

2) сәйкесінше:

$$54,8 \text{ г суда} \text{ ----- } 45,2 \text{ г еридi}$$

$$100 \text{ г суда} \text{ ----- } x \text{ г ериді}$$

$$x = 100 \cdot 45,2/54,8 = 82,5 \text{ г}$$

Бұл осы тұздың ерігіштігі.

*Мысал 10.* Массасы 200 г 32%  $\text{KClO}_3$  ерітіндісін  $0^\circ\text{C}$ -қа дейін салқындатқанда  $\text{KClO}_3$  қандай массасы тұтанады және қалған ерітіндіде  $\text{KClO}_3$  массалық үлесі нешеге тең болады?  $0^\circ\text{C}$   $\text{KClO}_3$ -тің ерігіштік коэффициенті 3,3 г тең.

*Шешуі.*

1) берілген ерітіндідегі  $\text{KClO}_3$  массасын анықтау қажет:

$$100 \text{ г} \text{ -----} 32 \text{ г}$$

$$200 \text{ г} \text{ -----} x$$

$$x = 200 \cdot 32/100 = 64 \text{ г}$$

2) берілген ерітіндідегі судың массасы:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 - 64 = 136 \text{ г}$$

3)  $0^\circ\text{C}$ :

$$100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ -----} 3,3 \text{ г KClO}_3$$

$$136 \text{ г H}_2\text{O} \text{ -----} x$$

$$x = 3,3 \cdot 136/100 = 4,49 \text{ г}$$

4)  $\text{KClO}_3$  тұнбаға түседі:

$$m = 64 - 4,49 = 59,51 \text{ г}$$

5) қалған ерітіндінің массасы:

$$m(\text{ер}) = 136 + 4,49 = 140,49 \text{ г.}$$

б) ерітіндінің массалық үлесі:

$$140,49 \text{ г} \text{ -----} 4,49 \text{ г}$$

$$100 \text{ -----} x$$

$$x = 100 \cdot 4,49/140,49 = 3,19 \%$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1.  $t = 20^\circ\text{C}$  545 г суда 45 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ерітілген. Тұздың осы температурада ерігіштігін есептеңіз.

2. Жоғары температурда 300 г суда 180 г аммоний хлориді ерітілген. Осы ерітіндіні  $50^\circ\text{C}$ -ға дейін салқындатқанда неше грамм аммоний хлориді тұнады?

$$t = 50^\circ\text{C}: 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ --- } 50 \text{ г NH}_4\text{Cl ериді.}$$

3. Калий нитратын қайта кристалдандыру үшін  $t = 80^{\circ}\text{C}$  200 г суда оны қаныққан ерітінді түзілгенше еріткен. Содан кейін ерітіндіні  $0^{\circ}\text{C}$  салқындатқан. Кристалданған тұздың массасын есептеңіз.  $\text{KNO}_3$ -тың ерігіштік коэффициенті::

$80^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г суда } 170 \text{ г};$

$0^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г} - 170 \text{ г}$

4. Қорғасын (II) нитратының қаныққан ерітіндісін даярлау үшін 200 мл суда тұз ерітілген. Осы қаныққан ерітіндіні  $60^{\circ}\text{C}$ -дан  $10^{\circ}\text{C}$ -ға дейін салқындатқанда қанша  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  таза тұзы алынады және қалған ерітіндіде оның массалық үлесі нешеге тең болады?  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ерігіштігі:

$t = 60^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ ----- } 90 \text{ г тұз}$

$t = 10^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ ----- } 46 \text{ г тұз}$

5. Мыс (II) сульфатының ерігіштік коэффициенті  $30^{\circ}\text{C}$  100 г суда 25 г тең. Осы температурада 18%  $\text{CuSO}_4$  ерітіндісі қаныққан болады ма?

6. Массасы 120 г калий хлоратының  $70^{\circ}\text{C}$  қаныққан ерітіндісін  $30^{\circ}\text{C}$  салқындатқанда неше грамм тұз тұнады?  $\text{KClO}_3$  ерігіштігі:

$t = 70^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ ----- } 30,2 \text{ г тұз}$

$t = 30^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ ----- } 10,1 \text{ г тұз}$

7. Калий сульфатының ерітіндісінің  $0^{\circ}\text{C}$  125 г құрамында 8,6 г калий сульфаты бар. Осы ерітіндіде калий сульфатының массалық үлесін және ерігіштік коэффициентін есептеңіз.

8. Никель (II) хлориді ерітіндісінің 400 грамында ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ ) 138,4 г тұз бар. Осы ерітіндіде никель (II) хлоридінің массалық үлесін және оның ерігіштік коэффициентін есептеңіз.

9. Массасы 500 г мыс (II) сульфаты ерітіндісін  $100^{\circ}\text{C}$ -дан  $20^{\circ}\text{C}$ -ға дейін салқындатқан мыс (II) сульфатының қандай массасы тұнбаға түседі.  $\text{CuSO}_4$  ерігіштігі:

$t = 100^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ ----- } 77 \text{ г}$

$t = 20^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ ----- } 20,2 \text{ г}$

10. Температура  $100^{\circ}\text{C}$  массасы 600 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  қаныққан ерітіндісін  $0^{\circ}\text{C}$  дейін салқындатқанда калий карбонатының қандай массасы тұнбаға түседі?  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ерігіштігі:

$t = 100^{\circ}\text{C} : 100 \text{ г} \text{ ----- } 155 \text{ г}$

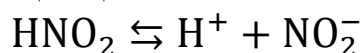
$t = 0^{\circ}\text{C} : 0^{\circ}\text{C} \text{ ----- } 111 \text{ г}.$

Әлсіз электролиттердің константалары мен диссоциациялану дәрежесін есептеуге арналған мысалдар.

*Мысал 1.* Азотты қышқылдың ( $\text{HNO}_2$ ) 0,1 моль/л ерітіндісінде сутек-иондардың концентрациясы 0,0068 моль/л тең. Осы қышқылдың диссоциациялану константасын есептеңіз.

*Шешуі.*

1) қышқылдың диссоциациясы:



2) диссоциациялану константасы:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

3) тепе-теңдік концентрациялары:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = 0,0068 \text{ моль/л}$$

$$[\text{HNO}_2] = C_{\text{ж}} - [\text{H}^+] = 0,1 - 0,0068 = 0,0932 \text{ моль/л}$$

сонда:

$$K_a = 0,0068 \cdot 0,0068 / 0,0932 = 4,96 \cdot 10^{-4}$$

*Мысал 2.* Капрон қышқылының  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  0,1 моль/л ерітіндісінде диссоциациялану дәрежесін анықтаңыз.  $K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$ .

*Шешуі.*

1) есептеу үшін мына теңдікті пайдалануға болады:

$$\alpha = \sqrt{K_a / C}$$

$$\alpha = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ немесе } 1,14\%$$

*Мысал 3.* 0,1 моль/л бромлылау қышқыл ( $\text{HBrO}$ ) ерітіндісінде сутек иондардың концентрациясын анықтаңыз.  $K_a = 2 \cdot 10^{-9}$

*Шешуі.*

1) сұйылтылу заңдылық теңдігін пайдаланып  $\alpha$  – есептеуге болады:

$$\alpha = \sqrt{K_a / C}$$

$$\alpha = \sqrt{2 \cdot 10^{-9} / 0,1} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

Сутек-иондарының концентрациясы тең болады:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

немесе

$$C(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot C_k}$$
$$C(\text{H}^+) = \sqrt{2 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

*Мысал 4.* Құмырсқа қышқылының (НСООН) ерітіндісінің концентрациясын моль/л және г/л есептеңіз.  $\alpha = 0,6\%$ ,  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .

*Шешуі.*

Теңдік бойынша қышқылдың жалпы концентрациясын анықтауға болады:

$$\alpha = \sqrt{K_a/C}$$

яғни:

$$\alpha^2 = K_a/C$$
$$C = \alpha^2/K_a$$

сонда:

$$C = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-3} / 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,2 \text{ моль/л}$$
$$C = 0,2 \cdot M(\text{НСООН}) = 0,2 \cdot 46 = 9,2 \text{ г/л}$$

*Мысал 5.* Бромлылау қышқылы ерітіндісінің концентрациясы 0,002 моль/л және  $\alpha = 0,1\%$  тең. Қышқылдың диссоциациялану константасын есептеңіз.

*Шешуі.* Есепті шешу үшін Оствальдтың сұйылту заңын пайдалануға болады:

$$K_a = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

сонда:

$$K_a = 0,002 \cdot 0,001 \cdot 0,001 / 1 - 0,001 = 2 \cdot 10^{-9}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. 0,1 моль/л сірке қышқылы ерітіндісінде  $[\text{H}^+] = 0,00132$  моль/л тең. Қышқылдың диссоциациялану константасын есептеңіз.
2. Хлорлылау қышқылының (НСІО)0,03 моль/л ерітіндісінде  $\alpha = 0,1\%$  тең. Қышқылдың диссоциациялану константасын анықтаңыз.
3. Мышьяқты қышқылының (НAsO<sub>2</sub>) қандай концентрациясының диссоциация дәрежесі 0,1% тең болады?  $K_a = 5,9 \cdot 10^{-10}$ .
4. Циансутек қышқылының төмендегі концентрацияларында:
  - 1) 0,05 моль/л

- 2) 0,01 моль/л  
 3) 0,005 моль/л  
 $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$

Диссоциациялану дәрежесін есептеңіз. Қышқылдың концентрациясы диссоциациялану дәрежесіне қалай әсер етеді?

5. Азотты қышқылдың диссоциация дәрежесі  $\alpha = 1,2\%$ ,  $K_a = 4,6 \cdot 10^{-4}$ . Қышқылдың концентрациясын есептеңіз.

6. Иодтылау қышқылының (НЮ) диссоциациялану константасы  $2,3 \cdot 10^{-11}$  тең.

Осы қышқылдың:

1) 0,05 моль/л ерітіндісінде  $[H^+]$  – иондарының концентрациясын есептеңіз;

2) 0,01 моль/л және 0,001 моль/л ерітінділерінде  $\alpha$  есептеңіз;

3)  $\alpha = 4\%$  тең болғанда НЮ қышқылының концентрациясын (моль/л) есептеңіз.

7. Аммоний гидроксидінің диссоциациялану константасы  $1,76 \cdot 10^{-5}$  тең. Осы негіздің:

1) 0,1 моль/л ерітіндісінде  $[OH^-]$  - моль/л есептеңіз;

2) 0,05 моль/л және 0,005 моль/л ерітіндісінде  $\alpha$  есептеңіз;

3)  $\alpha = 0,8\%$  болғанда  $NH_4OH$ -тың концентрациясын (моль/л) есептеңіз.

8. Бензойды қышқылдың ( $C_6H_5COOH$ ) қандай концентрациясында диссоциациялану дәрежесі 1% тең болады?  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$ .

9. Анилиннің ( $C_6H_5NH_3 \cdot H_2O$ ) қандай концентрациясында диссоциациялану дәрежесі 0,1% тең болады.  $K_a = 4,3 \cdot 10^{-10}$ .

*Судың иондық көбейтіндісіне және сутектік көрсеткіш тақырыбына есептер шығару мысалдары.*

*Мысал 1.* Ерітіндіде сутек иондарының концентрациясы 0,003 моль/л. Ерітіндінің рН-ын анықтаңыз.

*Шешуі.* Сутек иондарының концентрациясы:

$$[H^+] = 0,003 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 3 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,48 = 2,52$$

$$pH = 2,52$$



*Мысал 2.* Ерітіндінің  $\text{pH} = 5,0$ . Осы ерітіндіде сутек-иондарының концентрациясын моль/л және г/л есептеңіз.

*Шешуі.* Ерітінді  $\text{pH} = 5,0$  тең болғандықтан, төмендегі теңдікке сәйкес:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] \\ -\lg[\text{H}^+] &= 5 \\ \lg[\text{H}^+] &= -5 \\ [\text{H}^+] &= 10^{-5} \text{ моль/л}\end{aligned}$$

атомдық массаны көбейтіп г/л концентрациясын алуға болады:

$$10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ г/моль} = 10^{-5} \text{ г/л}$$

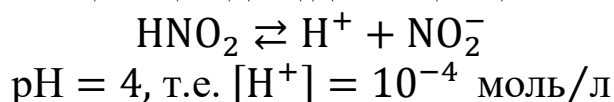
*Мысал 3.* Ерітінді  $\text{pH} = 5,6$  тең. Осы ерітіндіде сутек-иондарының концентрациясын анықтаңыз.

*Шешуі.*  $\text{pH} = 5,6$  болғандықтан:

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,6} \text{ моль/л} \text{ немесе } [\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

*Мысал 4.* Азотты қышқыл ерітіндісінің  $\text{pH} = 4$ , ал диссоциациялану дәрежесі  $\alpha = 2\%$ . Қышқылдың молярлық концентрациясын есептеңіз.

*Шешуі.* Азотты қышқылдың диссоциациясы:



$[\text{H}^+]$  концентрациясы тең болады:

$$[\text{H}^+] = C \cdot \alpha$$

сонда:

$$C = [\text{H}^+]/\alpha = 10^{-4}/0,02 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

*Мысал 5.* Ерітіндінің  $\text{pH} = 9,2$  тең. Осы ерітіндіде гидроксид – иондардың концентрациясын есептеңіз.

*Шешуі.*

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

осыдан:

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= 14 - \text{pH} = 14 - 9,2 = 4,8 \\ -\lg[\text{OH}^-] &= 4,8 \quad \text{немесе} \quad \lg[\text{OH}^-] = -4,8\end{aligned}$$

сондықтан:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

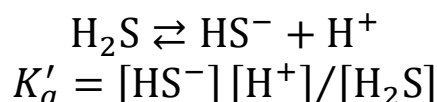
*Мысал 6.* Концентрациясы 0,01 моль/л рН = 5 тең күкіртсутек ерітіндісінде  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  концентрацияларын анықтаңыз.  $K'_a = 1,0 \cdot 10^{-7}$ ;  $K''_a = 2,5 \cdot 10^{-13}$ .

*Шешуі.*

1) рН-ты біле тұрып ерітіндідегі сутек-иондырының концентрациясын анықтауға болады:

$$C(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

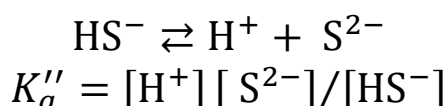
2) бірінші саты бойынша күкіртсутек қышқылы былай диссоциацияланады:



осыдан:

$$[\text{HS}^-] = K'_a[\text{H}_2\text{S}]/[\text{H}^+] \\ [\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}/10^{-5} = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

3) екінші саты бойынша:



осыдан:

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{HS}^-] \cdot K''_a/[\text{H}^+] \\ [\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-4}/10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

сонымен:

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ моль/л}; \\ [\text{HS}^-] = 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ [\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Сұрақ белгісімен анықталған шамаларды моль/л және г/л есептеңіз:

- 1)  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{OH}^-] = ?$
- 2)  $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л;  $[\text{OH}^-] = ?$
- 3)  $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $[\text{H}^+] = ?$
- 4)  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-10}$  моль/л;  $[\text{H}^+] = ?$

2. Төменде берілген ерітінділердің рН және рОН есептеңіз:

- 1)  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  моль/л;
- 2)  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 3)  $[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-2}$  моль/л;
- 4)  $[\text{OH}^-] = 7 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

3. Сұрақ белгісімен анықталған шамаларды есептеңіз.  
Концентрацияларды моль/л және г/л белгілеңіз:
- 1)  $pH = 4$ ;  $pOH = ?$ ;  $[H^+] = ?$ ;  $[OH^-] = ?$ ;
  - 2)  $pH = 8,2$ ;  $pOH = ?$ ;  $[H^+] = ?$ ;  $[OH^-] = ?$ ;
  - 3)  $pOH = 5,8$ ;  $pH = ?$ ;  $[H^+] = ?$ ;  $[OH^-] = ?$ ;
  - 4)  $pOH = 10,2$ ;  $pH = ?$ ;  $[H^+] = ?$ ;  $[OH^-] = ?$ .
4. Төменде берілген ерітінділердің  $pH$  есептеңіз:
- 1) 0,02 моль/л  $HNO_3$ ,  $\alpha = 0,90\%$ ;
  - 2) 0,5 моль/л  $HCl$ ,  $\alpha = 95\%$ ;
  - 3) 0,05 моль/л  $KOH$ ,  $\alpha = 0,85\%$ ;
  - 4) 0,75 моль/л  $NaOH$ ,  $\alpha = 96\%$ .
5. Төменде берілген ерітінділердің  $pH$  есептеңіз:
- 1) 0,1 моль/л  $HNO_2$ , ( $K_a = 4,6 \cdot 10^{-4}$ )
  - 2) 0,02 моль/л  $CH_3COOH$ , ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )
6. Төменде берілген қышқылдар ерітінділерінің молярлық концентрациясын анықтаңыз:
- 1)  $pH = 5$  және  $\alpha = 1\%$  сірке қышқылының;
  - 2)  $pH = 6,5$  және  $\alpha = 0,01\%$  құмырысқа қышқылының.
7. Төменде берілген электролит ерітінділерінің диссоциациялану дәрежесін есептеңіз:
- 1) 0,05 моль/л  $HCl$ ,  $pH = 1,36$ ;
  - 2) 0,01 моль/л  $NaOH$ ,  $pH = 11,97$ .
8. Концентрациясы 0,01 моль/л  $pH = 6$  тең селенсутекті қышқыл ерітіндісінде  $HSe^-$ ,  $Se^{2-}$  - иондарының концентрациясын есептеңіз.  $K'_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $K''_a = 1 \cdot 10^{-11}$ .
9. Концентрациясы 0,05 моль/л  $pH = 7$  тең көмірқышқыл ерітіндісінде  $HCO_3^-$  және  $CO_3^{2-}$  иондарының концентрациясын есептеңіз.  $K'_a = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K''_a = 4,8 \cdot 10^{-11}$ .

*Алмасу реакциялардың ионды-молекулярлық реакция теңдеулерін құрастыру мысалдары.*

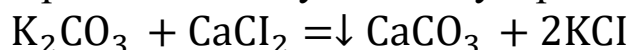
*Мысал 1.* Төменде берілен қосылыстардың өзара әрекеттесу реакцияларын молекулярлық және ионды-молекулярлық теңдеулерін жазыңыз:

- 1)  $K_2CO_3$  және  $CaCl_2$ ;
- 2)  $K_2SO_3$  және  $HCl$ ;
- 3)  $Ca(OH)_2$  және  $HNO_3$ ;

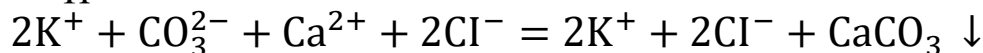
4)  $Zn(OH)_2$  және  $KOH$ .

*Шешуі.*

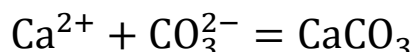
1) химиялық реакция теңдеуін молекулярлық түрде жазу:



$CaCO_3$  – суда нашар еритін қосылыс, сондықтан ол ионды-молекулярлық теңдеуде молекулярлық түрде, ал қалғандары иондық түрде жазылады:

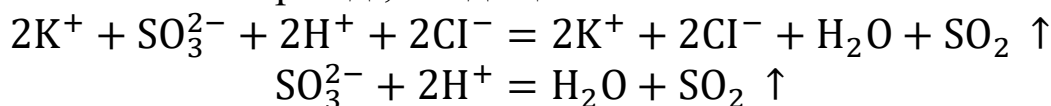


немесе:



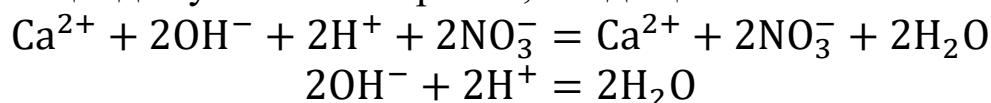
2)  $K_2SO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2O + SO_2 \uparrow$

Бұл реакцияда  $SO_2$  газ және  $H_2O$  нашар диссоциацияланатын қосылыс екені ескеріледі, сондықтан:



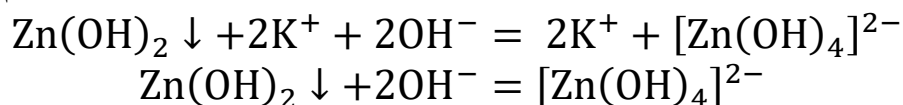
3)  $Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$

Бұл реакцияда су әлсіз электролит, сондықтан:

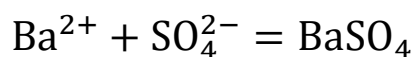


4)  $\downarrow Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$

Бұл реакция комплекстүзу реакциясы және  $Zn(OH)_2$  – тұнба, осыған байланысты ионды-молекулярлық реакция былай жазылады:



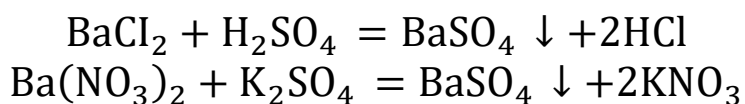
*Мысал 2.*



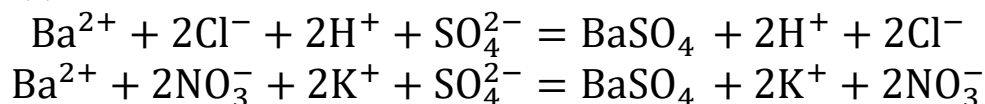
қысқартылған ионды-молекулярлық теңдеу берілген. Осы теңдеуге сәйкес барлық мүмкін бола алатын молекулярлық және толық ионды-молекулярлық реакция теңдеулерін жазыңыз.

*Шешуі.* Реакцияның сол жағында иондарына сәйкес мына қосылыстар болуы мүмкін:  $Ba(NO_3)_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  және т.б.

Сондықтан молекулярлық реакциялар мынадай болуы мүмкін:



Олардың толық ионды – молекулярлық теңдеулері былай жазылады:



*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Төменде берілген қосылыстардың өзара әрекеттесу реакцияларын молекулярлық және ионды – молекулярлық теңдеулерін жазыңыз:

- 1)  $\text{CuSO}_4$  және  $\text{Na}_2\text{S}$ ;
- 2)  $\text{KOH}$  және  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- 3)  $\text{FeS}$  және  $\text{HCl}$ ;
- 4)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  және  $\text{HCl}$ ;
- 5)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  және  $\text{KOH}$ ;
- 6)  $\text{FeCl}_3$  және  $\text{NH}_4\text{OH}$

2. Қысқартылған ионды-молекулярлық теңдеулер берілген:

- 1)  $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ ;
- 2)  $\text{CN}^- + 2\text{H}^+ = \text{HCN}$ ;
- 3)  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$ ;
- 4)  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- 5)  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ ;
- 6)  $\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{2+}$ ;
- 7)  $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$ ;
- 8)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ;

Осы теңдеулерге сәйкес молекулярлық және толық ионды-молекулярлық реакция теңдеулерін жазыңыз.

3. Төменде берілген қосылыстардың өзара әрекеттесу реакцияларын молекулярлық және ионды – молекулярлық теңдеулерін жазыңыз:

- 1) кальций хлориді мен калий карбонаты;
- 2) кальций нитраты мен натрий карбонаты;
- 3) мыс (II) сульфаты мен калий гидроксиді;
- 4) темір (III) хлориді мен калий гидроксиді;

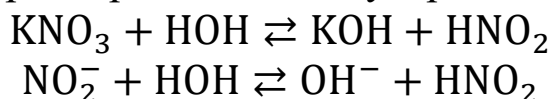
- 5) темір (II) сульфиді мен тұз қышқылы;
  - 6) калий карбонаты мен тұз қышқылы;
  - 7) калий ацетаты мен күкірт қышқылы;
  - 8) хром (III) хлориді мен натрий сульфиді;
  - 9) алюминий нитраты мен натрий карбонаты;
  - 10) хром (III) нитраты мен алюминий сульфиді.
4. Мына қосылыстар бірге бола алатын ерітінді даярлауға болады ма?

- 1)  $K_2CO_3 + KCl$ ;
- 2)  $K_2CO_3 + HCl$ ;
- 3)  $KOH + HCl$ ;
- 4)  $Ba(OH)_2 + HCl$ ;
- 5)  $Ba(OH)_2 + KOH$ ;
- 6)  $ZnSO_4 + ZnCl_2$ . Жауабын түсіндіріңіз.

*Гидролиз тақырыбына есептер шығару мысалдары.*

*Мысал 1.* Концентрация 0,01 моль/л калий нитриті ерітіндісінің гидролиз константасын, дәрежесін, рН-ын есептеңіз.  $K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$ .

*Шешуі.* Алдымен гидролиз үдерісінің молекулярлық және ионды – молекулярлық реакция теңдеулерін жазу қажет:



Бренстед – Лоури теориясына сәйкес бұл тұздың гидролиз константасы негіздік константаға тең, яғни:

$$K_h = K_B$$

$$K_B = K_w / K_a$$

ал  
сонда:

$$K_h = K_B = \frac{[H^+][HNO_2]}{[NO_2^-]} = K_w / K_a$$

$$K_h = 10^{-14} / 5,1 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-11}$$

гидролиз дәрежесі:

$$h = \sqrt{K_h / C_c} = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} / 0,01} = 4,5 \cdot 10^{-5}$$

$[OH^-]$  – концентрациясы:

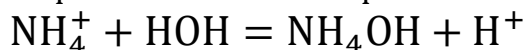
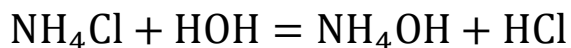
$$C(OH^-) = h \cdot C_c = 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH = -\lg 4,5 \cdot 10^{-7} = 7 - 0,65 = 6,35$$

$$pH = 14 - 6,35 = 7,65$$

*Мысал 2.* Концентрациясы 0,1 моль/л аммоний хлориді ерітіндісінің гидролиз константасын, дәрежесін, pH-ын есептеңіз.  $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

*Шешуі.* Тұздың гидролиз үдерісін сипаттайтын реакция теңдеулерін жазу қажет:



гидролиз константасы:

$$K_h = K_a = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = K_w/K_B$$

$$K_h = 10^{-14}/1,76 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

гидролиз дәрежесі:

$$h = \sqrt{K_h/C_c} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10}/0,1} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

$[H^+]$  – концентрациясы:

$$C(H^+) = h \cdot C_c = 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = -\lg 7,5 \cdot 10^{-7} = 7 - 0,88 = 6,12$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Берілген қосылыстардың қайсысы гидролизге ұшырайтындығын анықтап, гидролиз үдерісінде әр сатысына сәйкес молекулярлық, ионды-молекулярлық теңдеулерін жазып, тұздың сулы ерітіндісінің ортасын анықтаңыз:

- 1)  $ZnCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $AlCl_3$ ;
- 2)  $KCl$ ,  $CuSO_4$ ,  $BaCl_2$ ;
- 3)  $Ba(SO_4)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $NaNO_3$ ;
- 4)  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ;
- 5)  $KNO_3$ ,  $KF$ ,  $CrCl_3$ ;
- 6)  $MnSO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $KNO_3$

2. Төменде берілген ерітінділерде өзара араластырғанда газ және тұнба түзіледі:

- 1) алюминий хлориді мен аммоний карбонатын;
- 2) алюминий хлориді мен аммоний сульфидін;
- 3) хром (III) нитраты мен натрий карбонатын;
- 4) хром (III) хлоридін мен калий сульфидін

Молекулярлық және ионды – молекулярлық химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз. Тұнба мен газдың құрамдарын анықтаңыз. Байқалған құбылыстарды түсіндіріңіз.

3. Төменде берілген тұздар ерітінділерінің гидролиз константасын, дәрежесін, рН есептеңіз:

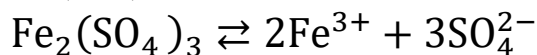
- 1) 0,1 моль/л KCN,  $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$ ;
- 2) 0,05 моль/л KClO,  $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$ ;
- 3) 0,01 моль/л  $K_2CO_3$ ,  $K'_a = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K''_a = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ;
- 4) 0,02 моль/л  $K_2S$ ,  $K'_a = 1 \cdot 10^{-7}$ ;  $K''_a = 2,5 \cdot 10^{-11}$ ;
- 5) 0,05 моль/л  $NH_4NO_3$ ,  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;
- 6) 0,5 моль/л  $NH_4NO_3$ ,  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;
- 7) 0,25 моль/л  $NH_4Cl$ ,  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;
- 8) 0,01 моль/л  $NH_4Cl$ ,  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ;
- 9) 0,01 моль/л  $NH_4CN$ ,  $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$ ;
- 10) 0,01 моль/л  $NH_4ClO$ ,  $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$ ;
- 11) 0,1 моль/л  $NH_4CN$ ,  $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$ ;
- 12) 0,1 моль/л  $NH_4ClO$ ,  $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$ .

*Электролит ерітінділер диссоциация дәрежесі тақырыбына мысалдар.*

*Мысал 1.* Концентрациясы 0,25 моль/л темір (III) сульфаты ерітіндісінің диссоциация дәрежесі 60% тең. Осы ерітіндіде  $Fe^{3+}$  және  $SO_4^{2-}$  - иондарының концентрациясын моль/л және г/л есептеңіз.

*Шешуі.*

1) тұздың диссоциациясы:



2) диссоциация дәрежесін ескергенде иондардың концентрациясы:

$$[Fe^{3+}] = C_{ж} \cdot \alpha \cdot n$$

мұнда,  $C_{ж}$  – тұздың жалпы концентрациясы;

$\alpha$  – электролиттің диссоциация дәрежесі;

$n$  – иондар саны.

Сәйкесінше:

$$[Fe^{3+}] = 0,25 \cdot 0,6 \cdot 2 = 0,30 \text{ моль/л}$$

$$[SO_4^{2-}] = 0,25 \cdot 0,6 \cdot 3 = 0,45 \text{ моль/л}$$

$$[Fe^{3+}] = 0,30 \cdot 56 = 16,8 \text{ г/л}$$



$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,45 \cdot 96 = 43,2 \text{ г/л}$$

*Мысал 2.* Мырыш хлориді ерітіндісінде хлорид-иондарының концентрациясы 0,04 моль/л тең, электролиттің диссоциациялану дәрежесі 0,4. Тұздың жалпы концентрациясын және  $[\text{Zn}^{2+}]$  концентрациясын есептеңіз.

*Шешуі.* Тұздың диссоциациясы:



$\text{Cl}^-$  - иондардың концентрациясы:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{ж}} \cdot \alpha \cdot n$$

$$C_{\text{ж}} = [\text{Cl}^-] / \alpha \cdot n = 0,04 / 0,4 \cdot 2 = 0,05 \text{ моль/л}$$

$[\text{Zn}^{2+}]$ - иондардың концентрациясы:

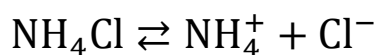
$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{ж}} \cdot \alpha \cdot n$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0,05 \cdot 0,4 \cdot 1 = 0,02 \text{ моль/л}$$

*Мысал 3.* Аммоний хлоридінің 0,1 моль/л ерітіндісінде диссоциациялану дәрежесі 85%. Осы ерітіндінің 50,0 мл-де неше миллиграмм  $\text{NH}_4^+$  болады?

*Шешуі.*

1) алдымен  $\text{NH}_4^+$ -тің концентрациясын моль/л анықтап алу қажет:



$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{ж}} \cdot \alpha \cdot n$$

Есеп мазмұны бойынша:

$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 \cdot 0,85 \cdot 1 = 0,085 \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,85 \cdot 18 = 1,53 \text{ г/л}$$

2) 1000 мл ерітіндіде 1,53 г  $\text{NH}_4^+$  бар, яғни:

$$1000 \text{ мл} \text{-----} 1,53 \text{ г}$$

$$50 \text{ мл} \text{-----} x$$

$$x = 0,0765 \text{ немесе } 76,5 \text{ мг}$$

*Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.*

1. Төменде берілген мәліметтер бойынша сұрақ белгісімен көрсетілген шамаларды есептеңіз:

1)  $C_{\text{ж}}(\text{FeCl}_3) = 0,02 \text{ моль/л}$ ;  $\alpha = 0,75\%$ ;

$[\text{Fe}^{3+}] \text{ моль/л}$ ;  $\text{г/л} = ?$   $[\text{Cl}^-] \text{ моль/л}$ ;  $\text{г/л} = ?$

2)  $C_{\text{ж}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,03 \text{ моль/л}$ ;  $\alpha = 0,70\%$ ;

$[\text{Na}^{3+}]$  моль/л; г/л =?  $[\text{PO}_4^{3-}]$  моль/л; г/л =?

3)  $C_{\text{ж}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,01$  моль/л;  $\alpha = 0,65\%$ ;

$[\text{Al}^{3+}]$  моль/л; г/л =?  $[\text{SO}_4^{2-}]$  моль/л; г/л =?

2. Төменде берілген мәліметтер бойынша сұрақ белгісімен көрсетілген шамаларды есептеңіз:

1)  $[\text{Cl}^-] = 0,5$  моль/л;  $\alpha = 0,85\%$ ;

$C_{\text{ж}}(\text{CaCl}_2)$  моль/л =?  $[\text{Ca}^{2+}]$  моль/л =?

2)  $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,05$  моль/л;  $\alpha = 0,30\%$ ;

$C_{\text{ж}}((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$  моль/л =?  $[\text{NH}_4^+]$  моль/л =?

3)  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,10$  моль/л;  $\alpha = 35\%$ ;

$C_{\text{ж}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)$  моль/л =?  $[\text{SO}_4^{2-}]$  моль/л =?

3. Мынадай ерітінділер берілген:

1) 0,05 моль/л  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ;  $\alpha = 40\%$ ;

2) 0,03 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\alpha = 0,7\%$ ;

3) 0,02 моль/л  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ;  $\alpha = 0,5\%$ .

Осы ерітінділердің 250,0 мл неше мг  $\text{NH}_4^+$  болатындығын анықтаңыз.

4. Төменде берілген ерітінділерде тұздардың диссоциациялану дәрежесін есептеңіз:

1) 1,0 л 0,1 моль/л  $\text{AgNO}_3$  ерітіндісінде 8,64 г бос  $\text{Ag}^+$ -иондары бар;

2) 500 мл 0,01 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ерітіндісінде 0,4025 г  $\text{Na}^+$ -иондары бар;

3) 1,0 л 0,01 моль/л  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ерітіндісінде 1,11 г  $\text{K}^+$ -иондары бар.

## 6 ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКАҒА КІРІСПЕ

### 6.1 Негізгі түсініктер. Термохимия

Химиялық реакциялардың көптеген түрлері жылу ( $Q$ ) бөле немесе сіңіріле жүреді.

*Термодинамика – бұл көптеген бөліктерден тұратын жүйелерде байқалатын жылу ( $Q$ ) эффектілерін зерттейтін химия ғылымының тарауы.*

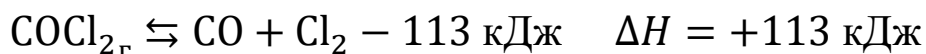
Химиялық үдерістердің энергетикасын зерттейтін тарау химиялық термодинамика деп аталады. Химиялық термодинамиканың тарауларының бірі бұл – *термохимия*.

*Термохимия – химиялық реакциялардың жылу эффектілерін зерттейді.*

Жылу бөле жүретін химиялық реакцияларды *экзотермиялық* деп атайды.



Жылу сіңіре жүретін химиялық реакциялар *эндотермиялық* деп аталады.



Химиялық теңдеуде жылу (энергия) мөлшері көрсетілген теңдеуді *термохимиялық теңдеу* деп атайды.

Химиялық реакция нәтижесінде бөлінген немесе сіңірілген жылу мөлшері химиялық реакцияның *жылу эффектісі* деп аталады. Химиялық реакция реагенттер мен реакция өнімдерінен тұратын жүйеде жүреді. Химиялық реакцияға қатыспайтын заттар еріткіштер немесе бейтарап газдар болуы мүмкін.

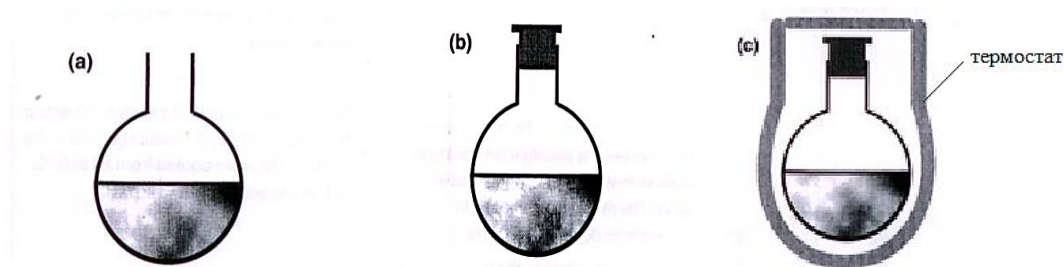
Жүйелерді былай ажыратады:

- *ашық жүйе* – деп қоршаған орта жүйемен энергиямен және затпен алмаса алатын жүйені айтады (ашық колба, ертінді т.б.); (сурет 6.1а).

- *жабық жүйе* – қоршаған ортамен затпен алмаспайтын, бірақ энергиямен алмасатын жүйе (жабық ыдыс,  $T_1 > T_2$  немесе  $T_2 > T_1$ ). Ыстық ерітіндісі бар жабық колбаны мысал ретінде

келтіруге болады. Жылу колбадан ( $T_1$ ) қоршаған ортаға ( $T_2$ ) ауысады немесе керісінше болуы да мүмкін. Қоршаған ортаның температурасы ( $T_2$ ) колба температурасынан жоғары болса, онда жылу колбаға беріледі. Колбадағы ерітінді құрамы өзгермейді (сурет 6.1б).

• *оқшауланған жүйе* – тұрақты көлемі бар қоршаған ортамен, затпен және энергиямен алмаспайтын жүйе. Жүйенің ішінде жылу алмасу үдерісі, энергияның бір түрінен екінші түрге ауысуы, концентрацияның теңесу үдерістері жүруі мүмкін, бірақ ішкі энергия тұрақты болып қалатын жүйелер. Термостатта жүретін химиялық реакцияларды мысал ретінде қарастыруға болады (сурет 6.1с).



Сурет 6.1 – Химиялық жүйелердің түрлері:  
а) ашық жүйе; б) жабық жүйе; с) оқшауланған жүйе

Жүйелер *гомогенді* және *гетерогенді* болады.

*Гомогенді* – бір фазадан тұратын жүйелер. Мысалы, күкірт қышқылы ерітіндісі, су, спирт т.б.

*Гетерогенді* – бірнеше фазадан (қатты-сұйық т.б.) тұратын жүйелерді атайды. Мысалы, су – амил спирті, бұл жүйе амил спирті сумен беттік шекарамен бөлінеді, жоғарғы ауданда спирт болады, төменде су. Бұл жүйені бөлгіш сүзгішпен бөліп алуға болады. Су – мұз жүйесі де гетерогенді жүйеге жатады.

*Фаза* – беттік шекарамен бөлінген гетерогенді жүйенің бір бөлігі, ол барлық нүктелерінде бірдей физикалық қасиеттермен сипатталады.

➤ Агрегаттық күйлеріне байланысты оларды *қатты*, *сұйық* және *газ тектес* де ажыратады.

➤ Фазаның құрамына сәйкес оларды *таза*, яғни тек бір химиялық қосылыстан тұратын фаза (таза су, таза натрий хлориді т.б.);

*Аралас* – бірнеше химиялық заттардан тұратын фаза деп ажыратады.

*Гомогенді жүйелер деп* – бір фазадан тұратын беттік шекарамен бөлінбеген жүйелерді атайды.

Кесте 6.1 – Гомогенді жүйелер

Қоспаның агрегаттық күйі	Қоспаның атауы	Мысалдар
қатты-қатты	құйма	қола
сұйық-қатты	ерітінді	NaCl ерітіндісі
сұйық-сұйық	қоспа	спирт пен су қоспасы
газ-газ	газдар қоспасы	ауа

Беттік ауданмен бөлінген бірнеше фазадан тұратын жүйелер *гетерогенді* деп аталады.

Кесте 6.2 – Гетерогенді жүйелер

Қоспаның агрегаттық күйі	Қоспаның атауы	Мысалдар
қатты-қатты	қоспа	гранит
қатты-сұйық	паста	тіс пастасы
қатты-газтекес	қатты көбік	көбікті полистирол
сұйық-қатты	суспензия, коллоидты ерітінді	шлам (қалдықтар)
сұйық-сұйық	эмульсия	сүт
сұйық-газтекес	көбік	сабын көбігі
газтекес-қатты	түтін	түтін
газтекес-сұйық	тұман	бұлттар

Химиялық жүйелер температура ( $T$ ), қысым ( $P$ ), көлем ( $V$ ) параметрлерімен сипатталады.

Олар жүйенің *термодинамикалық қасиеттері* деп аталады. термодинамикалық қасиеттер жүйенің *термодинамикалық күйін* сипаттайды. Жүйенің кейбір қасиеттері жүйедегі еріген заттың мөлшеріне тәуелді болуы мүмкін.

Жүйе қасиеті еріген зат мөлшеріне тәуелді болса, онда оны *экстенсивті* деп атайды. Оларға *көлем, масса, энергия* жатады. Жүйе қасиеттері массаға тәуелсіз болса, оны *интенсивті* қасиет деп атайды. Оларға *қысым, температура, концентрация* жатады.

Термодинамикалық қасиеттер жүйенің термодинамикалық күйін сипаттайды. Жүйенің күйін сипаттайтын термодинамикалық қасиеттер *тәуелсіз термодинамикалық параметрлер* деп аталады. Мысалы, Клапейрон-Менделеев теңдігінде:

$$pV = \nu RT$$

$R$  – параметрі тәуелсіз болады.

Жүйе параметрінің біреуінің өзгеруі *термодинамикалық үдеріс* деп аталады.

Термодинамикалық үдерістерде параметрлердің біреуі өзгеруі мүмкін, осыған байланысты оларды төмендегідей ажыратады:

*изотермиялық* – тұрақты температурада ( $\Delta T = 0$ ) жүретін химиялық үдерістер;

*изохоралық* – тұрақты көлем жағдайында жүретін химиялық үдерістер, яғни ( $\Delta V = 0$ );

*изобаралық* – тұрақты қысым жағдайында жүретін химиялық үдерістер, яғни ( $\Delta P = 0$ ), бұл жағдайда жұмыс жүйе көлемінің өзгеруіне тәуелді;

*адиабаталық* – қоршаған ортамен жылу алмасу үдерісі болмайды ( $\Delta Q = 0$ );

*изобара – изотермиялық* – химиялық үдерістер тұрақты температурамен қысым жағдайында жүреді, яғни ( $\Delta T = 0, \Delta P = 0$ );

*изохора – изотермиялық* – бұл үдерістер тұрақты көлем мен температурада жүреді, яғни ( $\Delta V = 0, \Delta T = 0$ ).

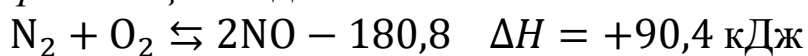
*Температура (T)* – жүйелер арасындағы жылу тепе-теңдігін сипаттайтын қасиет. Егер температуралары әртүрлі екі жүйені

(денені) бір-бірімен контактқа келтірсе, онда жылу температура жоғары денеден, температурасы төмен денеге ауысады.

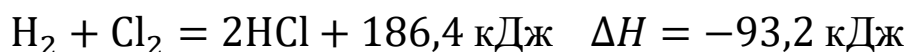
*Жылу* ( $Q$ ) – бұл кинетикалық энергиямен, жүйе бөлшектерінің қозғалысынан (тасымалдануы, айналуы, көлбеуі) анықталатын жүйе энергиясының бір бөлігі. Егер екі дененің температуралары әртүрлі болса, онда жылу бір денеден екінші денеге ауысады. Өлшем бірлігі Дж, кДж, бұрын калориямен (кал, ккал) анықталған:

$$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$$

1) егер термодинамикалық жүйе жылуды қоршаған ортадан алатын болса, оның таңбасы оң болады, яғни  $Q > 0$ , мұндай үдеріс *эндотермиялық* болады.



2) егер жылу жүйеден қоршаған ортаға берілсе, бұл кезде жүйе энергиясы төмендейді, ал жылудың таңбасы теріс болады, яғни, үдеріс *экзотермиялық* болады.



*Жүйенің (дененің) жылу сыйымдылығы* – бұл жүйеге (денеге) берілген жылудың температураға қатынасы:

$$C_x = dQ/dT \quad \text{немесе} \quad C_x = \Delta Q/\Delta T \quad (6.1)$$

Жылу сыйымдылықтардың мына түрлерін ажыратады.

*Меншікті жылу сыйымдылық* деп заттың 1 г (1кг) 1К көтеруге қажетті жылу мөлшері, өлшем бірлігі Дж/г·К.

*Молярлық жылу сыйымдылық* ( $C$ ) заттың 1 моль 1К көтеруге қажетті жылу мөлшері өлшем бірлігі Дж/моль·К

Физика-химиялық, термодинамикалық есептеулерде көбіне молярлық жылу сыйымдылықты пайдаланады. Химиялық үдеріс жүру жағдайына байланысты ( $C_V$ ) – көлем тұрақты болған кезде, қысым тұрақты болғанда – ( $C_P$ ) деп белгілейді.

Идеалды газдар үшін келесі қатынастар орын алады:

1) *біратомды газдар үшін:*

$$\boxed{C_V = 3/2 R; \quad C_P = 5/2 R \text{ и } C_P/C_V = \gamma = 1,67} \quad (6.2)$$

2) *екіатомды газдар үшін:*

$$\boxed{C_V = 5/2 R; \quad C_P = 7/2 R \text{ и } C_P/C_V = \gamma = 1,40} \quad (6.3)$$

Жүйенің энергетикалық күйін, оның өзгеруін, химиялық үдерістерді сипаттау үшін термодинамикалық шамаларды пайдаланады.

*Ішкі энергия* ( $U$ ) – бұл температураға, көлемге қысымға, зат мөлшеріне және оның құрамына, сонымен қатар жүйенің барлық энергияларына (ядролық, химиялық, жылу) тәуелді жүйенің жалпы энергиясы. Жүйенің ішкі энергиясының жалпы қорын анықтау мүмкін емес, сондықтан бір (1) күйден екінші (2) күйге ауысқандағы өзгерісін анықтайды:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (6.4)$$

Жабық жүйеде ішкі энергияның өзгеруі қоршаған ортамен жылумен ( $Q$ ) және жұмыспен ( $W$ ) алмасу болып табылады, яғни термодинамиканың бірінші заңына сәйкес, ол төмендегі теңдікпен анықталады:

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (6.5)$$

Изохоралық-изотермиялық үдеріске қатысты бұл теңдік былай жазылады:

$$Q_V = \Delta U$$

себебі  $\Delta V = 0$ .

Сонымен, егер химиялық реакция тұрақты көлем жүйесінде жүрсе, онда жылу бөліну немесе сіңірілу жүйенің ішкі энергиясының өзгеруімен байланысты болады.

*Жұмыс* ( $W$ ) – бұл химиялық жүйедегі энергияның ауысуы (тасымалдануы). Бұл қысым әсерінен жүйе көлемінің ( $pdV$ ), потенциал айырымының ( $qdE$ ) өзгеру нәтижесінде жүйенің электрлік зарядының т.б. өзгерістері болуы мүмкін. Жұмысты кеңею және пайдалы жұмыс деп ажыратады. Пайдалы жұмысқа жұмыстың (электрлік, тартылыс күштері т.б.), яғни жұмыстың барлық түрлері жатады.

Жұмыс қоршаған ортаға қарсы бағытта орындалса, оны *теріс* деп есептейді. Мысалы, қысымды төмендеткенде көлем үлкейеді, жүйе энергиясы төмендейді, жұмыс ( $-W$ ) болады. Егер жұмыс жүйеге қарсы жасалса, жүйе энергиясын жоғарлатады, бұл кезде жұмыс *оң* болады, яғни ( $+W$ ).

Термодинамикада маңызды роль алатын, ол кеңею жұмысы, яғни:

$$W = -p\Delta V \quad (6.7)$$



## Энтальпия.

Энтальпия ( $H$ ) – бұл ішкі энергияның қысыммен көлем көбейтіндісінің қосындысы, яғни:

$$H = U + pV \quad (6.8)$$

$pV$  – бұл жүйе көлемін бір күйде сақтап тұруға мүмкіндік беретін энергия бөлігі.

Энтальпияның абсолюттік мәнін, ішкі энергия сияқты, анықтау мүмкін емес, сондықтан тек оның бір күйден екінші күйге ауысқан жағдайдағы өзгеруі анықталады:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (6.9)$$

Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес:

$$Q = \Delta U + pV \quad (6.10)$$

және

$$\Delta H = \Delta U + pV \quad (6.11)$$

болғандықтан изобара-изотермиялық үдеріс үшін энтальпияның өзгерісі төмендегі қатынаспен анықталады:

$$Q_p = \Delta H \quad (6.12)$$

Энтальпияны калориметрлік әдіспен анықтауға болады. Ол үшін арнайы қондырғылар қолданылады.

Бір моль затқа қатысты алынған термодинамикалық шамаларды *молярлық шамалар* деп атайды.

*Стандартты молярлық түзілу энтальпиясы* ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) – бұл жай заттардан стандартты жағдайда 1 моль зат түзілу үдерісінің жылу эффектісі. Мысалы,



Энтальпияның өлшем бірлігі Дж/моль немесе кДж/моль.

*Жай заттардың энтальпиясы нольге тең деп алынған. Бұл ( $t = 25^\circ\text{C}$ ) тең жағдайға сәйкес алынған.*

Мысалы, температура  $25^\circ\text{C}$  йодтың энтальпиясын нольге тең деп алынған, бірақ йод бу күйінде болғанда оның  $\Delta_f H_{I_2(c)}^0 = 22$  кДж/моль, ал газ күйде  $\Delta_f H_{I_2(g)}^0 = 62$  кДж/моль тең болады.

*Стандартты молярлық жану энтальпиясы* ( $\Delta_c H_{298}^0$ ) – бұл бір моль зат оттектің артық мөлшерінде жанғанда бөлінген реакцияның жылу эффектісі.



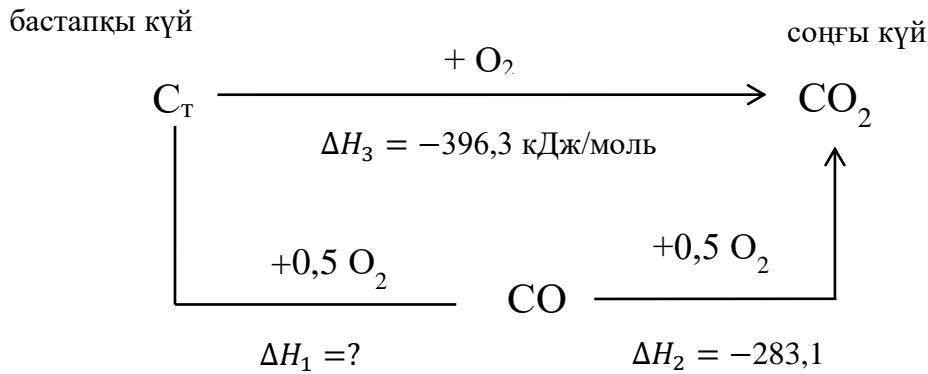
*Термохимияның негізгі заңы. Гесс заңы.*

Термохимияның негізгі заңы бұл Г.И.Гесс заңы (1840). Химиялық реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттармен өнімдердің түрі мен күйіне тәуелді, бірақ ауысу жолына тәуелсіз.

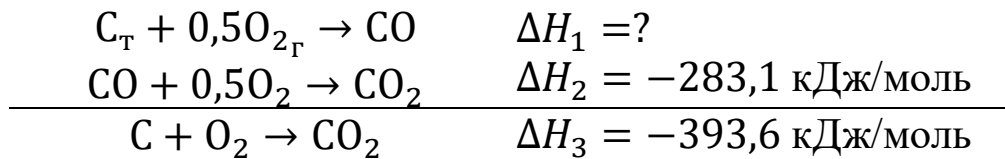
Гесс заңы термодинамиканың I заңының математикалық қағидасы және термодинамиканың негізін қалайды.

Гесс заңының химиядағы маңыздылығы – ол аралық сатыда жүретін реакциялардың жылу эффектісін есептеуге мүмкіндік береді.

*Мысалы.* Көміртек оттеkte жанғанда екі оксид CO және CO<sub>2</sub> түзіледі. Бұл реакцияның жүруін төмендегідей сипаттауға болады.



немесе



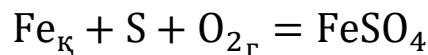
Сонда:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

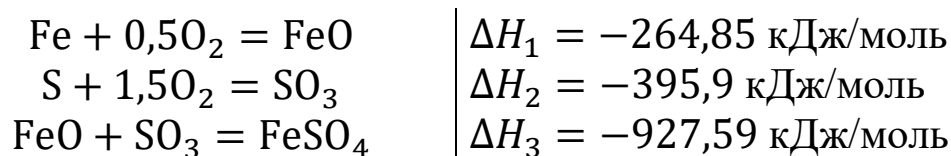
$$\Delta H_1 = (-393,6) - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

Гесс заңын пайдаланып жай заттардан күрделі заттардың түзілу жылуын анықтауға болады. Ол үшін аралық сатылардың жылу эффектілерін қолдануға болады.

*Мысалы.* Темір (II) сульфаты элементтерден түзілуі төмендегі реакциямен анықталады:



Химиялық реакцияның жылу эффектісін бөлек сатыларының түзілу жылу эффектілері арқылы есептеуге болады:



Сонда:

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta_r H^0 = (-264,85) + (-395,9) + (-927,59) = -1588,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0 = -1588,3 \text{ кДж/моль}$$

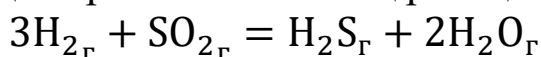
Гесс заңы термохимиялық тендеулерді іс жүзінде жүру жүрмеуіне қарамастан бөлек сатыларға бөліп жазуға мүмкіндік береді.

Химиялық реакцияның жылу эффектісін есептеу үшін Гесс заңының қағидаларын пайдаланады.

*Стандартты жағдайдағы реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылуының қосындысының және бастапқы реакцияға қатысатын заттардың түзілу жылуының олардың стехиометрлік коэффициенттерінің көбейтіндісінің айырымына тең, яғни:*

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \Delta_f H^0)_{\text{өнім}} - \sum (v_i \Delta_f H^0)_{\text{б.з.}} \quad (6.13)$$

*Мысал.* Төменде берілген химиялық реакцияның:



реакцияға қатысатын заттардың түзілу жылулары:

$$\Delta_f H^0(\text{SO}_{2\text{г}}) = -296,90 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{S}_{\text{г}}) = -20,60 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) = -241,81 \text{ кДж/моль тең болса.}$$

*Шешуі.* Химиялық теңдікке сәйкес:

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \Delta_f H^0)_{\text{өнім}} - \sum (v_i \Delta_f H^0)_{\text{б.з.}}$$

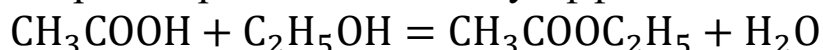
$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= [\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{S}_r) + 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_r)]_{\text{өнім}} - [\Delta_f H^0(\text{SO}_2_r)]_{\text{б.з.}} = \\ &= [(-20,60) + 2 \cdot (-241,81)] - [-296,90] = -207,3 \\ &\text{кДж/моль}\end{aligned}$$

Гесс заңының екінші салдарына сәйкес:

*Стандартты жағдайдағы реакцияның жылу эффектісі – бастапқы заттардың жану жылуларының қосындылары мен реакция өнімдерінің жану жылуларының олардың стехиометрлік коэффициенттеріне көбейтіндісінің айырмасына тең, яғни:*

$$\boxed{\Delta_c H^0 = \sum (v_i \Delta_c H^0)_{\text{б.з.}} - \sum (v_i \Delta_c H^0)_{\text{өнім}}} \quad (6.14)$$

*Мысал.* Берілген реакцияның жылу эффектісін есептеңіз:



Егер заттардың жану энтальпиялары мына шамаларға тең болса:

$$\Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = -874,58 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1370,68 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = -2246,39 \text{ кДж/моль}$$

*Шешуі.* Гесс заңының екінші қағидасына сәйкес:

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \Delta_c H^0)_{\text{өнім}} - \sum (v_i \Delta_c H^0)_{\text{б.з.}}$$

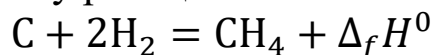
$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= [\Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + \Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_{\text{б.з.}} \\ &\quad - [\Delta_c H^0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)]_{\text{өнім}};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= [(-874,58) + (-1370,68)] - (-2246,39) = +1,13 \\ &\text{кДж/моль}\end{aligned}$$

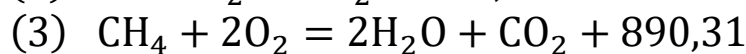
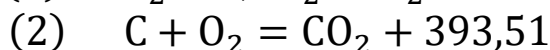
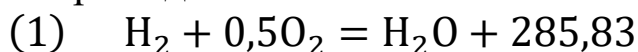
*Мысал.*  $\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{CO}_2$  молекулалардың түзілу жылуы тұрақты қысым мен температура  $25^\circ\text{C}$   $285,83\text{кДж/моль}$  және  $393,51 \text{ кДж/моль}$  сәйкесінше тең. Метанның жану жылуы осы жағдайда  $890,31 \text{ кДж/моль}$  тең. Көлем мен қысым тұрақы жағдайда метанның түзілу жылуын есептеңіз.

*Шешуі.*

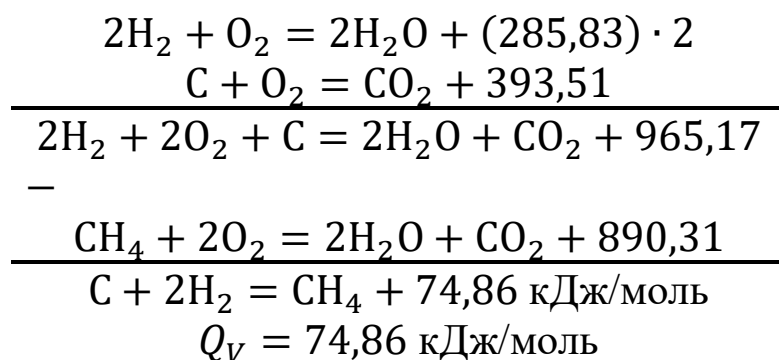
1) алдымен  $\text{CH}_4$  түзілу реакциясын жазып алу қажет:



2) CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>O түзілу және CH<sub>4</sub> жану термохимиялық реакциялары құрастырылады:



Метанның түзілу реакциясында ( $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \Delta_f H^0$ ) 1-теңдеуді 2-ге көбейтіп, (1+2) қосындысынан 3-теңдеуді алып тастау қажет, сонда аяғында қажетті теңдеу алынады:



### Энтропия.

Химиялық үдерістердің өзіндік жүруі мен бағытын анықтау термодинамиканың екінші заңымен шешіледі. Термодинамиканың екінші заңы тағы бір термодинамикалық функциямен – энтропиямен ( $S$ ) сипатталады. Бұл терминді 1865 ж. Р.Клаузиус ұсынған.

Көбіне энтропияны ( $S$ ) реттіліктің (ретсіздіктің) өлшемі немесе жүйенің реттілігі деп атайды. Неғұрлым жүйенің ретсіздігі жоғары болса, соғұрлым энтропияның мәні жоғары.

Зат кристалдық күйден сұйыққа, сұйықтан газға айналғанда энтропияның шамасы жоғарлайды.

Оны мына мысалмен көрсетуге болады:

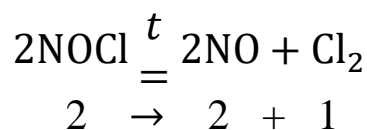
$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{кр}} = 39,33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{с}} = 69,95 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

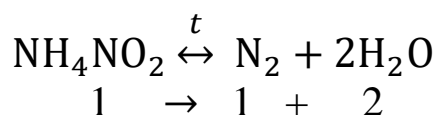
$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{бу}} = 188,72 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Сонымен қатар кристалдық заттарды еріткенде, газдар кеңейгенде, реакция нәтижесінде газтекес заттардың молекулалар саны жоғарлағанда жүйе энтропиясы артады.

Мысалы:



немесе



Көрсетілген реакциялар нәтижесінде жүйе энтропиясы жоғарлайды, себебі молекула саны артады.

Кез келген тепе-теңдік күйдегі жүйенің энтропиясының өзгерісі:

$$dS = Q/T \quad (6.15)$$

үдерістің келтірілген жылуы деп аталады.

Энтропия термодинамикалық ықтималдығының натуральды логарифміне тура пропорционал, яғни:

$$S = R \ln \omega / N_A \quad (6.16)$$

мұнда:

$N_A$  – Авогадро тұрақтысы;

$R$  – эмбебап газдың тұрақтысы.

Абсолюттік ноль ( $T = 0$ ) температурасында барлық қосылыстар үшін тек бір күй болуы мүмкін  $\omega = 1$  және  $S = 0$ . Сондықтан энтропия абсолюттік мәнмен сипатталады. Жай заттардың энтропиясы нольге тең болмайды. Өлшем бірлігі: Дж/моль · К.

Химиялық реакцияның энтропиясының өзгеруі жүйе күйенің соңғы және бастапқы энтропияларының айырымына тең:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (6.17)$$

мұнда:

$S_1$  – жүйенің бастапқы күйінің энтропиясы;

$S_2$  – жүйенің соңғы күйінің энтропиясы;

Егер  $S_2 > S_1$ , онда  $\Delta S > 0$ .

Егер  $S_2 < S_1$ , онда  $\Delta S < 0$ .

Химиялық реакцияның энтропиясын мына теңдік бойынша есептеуге болады:

$$\Delta_r S^0 = \sum (n_i S^0)_{\text{өнім}} - \sum (n_i S^0)_{\text{б.з.}} \quad (6.18)$$

*Гиббс энергиясы (дербес энергиясы).*

Химиялық үдерістер көбіне жабық жүйелерде жүреді, сондықтан қоршаған ортамен тек жылу алмасу үдерісі жүреді. Осыған байланысты реакцияның бағытын, тепе-теңдік күй жағдайын анықтау үшін қосымша термодинамикалық функциялар енгізіледі:

1) температура мен қысым тұрақты болған жағдайда – Гиббс энергия ( $\Delta G$ ), ал энтальпия ( $H$ ) және температура ( $T$ ) сияқты термодинамикалық функциялармен және параметрлермен сипатталады және төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.19)$$

егер үдеріс стандартты жағдайда қарастырылса, онда теңдік мына түрде жазылады:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (6.20)$$

Сонымен қатар Гиббс энергиясын төмендегі теңдік арқылы есептеуге болады:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (\Delta G^0)_{\text{өнім}} - (\Delta G^0)_{\text{б.з.}} \quad (6.21)$$

2) температура мен көлем тұрақты болған жағдайда Гельмгольц энергиясы ( $A, \Delta A$ ) пайдаланылады, оны ішкі энергия ( $U, \Delta U$ ) және температура сияқты термодинамикалық параметрлер арқылы есептейді.

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (6.22)$$

стандартты жағдайда:

$$\Delta A_{298}^0 = \Delta U_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (6.23)$$

Энтальпия ( $H$ ), ішкі энергия ( $U$ ), энтропия ( $S$ ), қысым ( $P$ ), көлем ( $V$ ), температура ( $T$ ) барлығында күй функциялары болғандықтан Гиббс энергиясы мен Гельмгольц энергиясы күй функциясы болады.

Іс жүзінде көбіне Гиббс энергиясын пайдаланады, себебі көптеген үдерістер тұрақты қысым мен температурада жүреді.

Гиббс энергия жабық жүйелерде химиялық реакциялардың өзіндік жүру ықтималдығын анықтауға мүмкіндік береді.

Гиббс энергиясының таңбасы химиялық реакцияның белгілі жағдайда жүруін анықтауға мүмкіндік береді.

Химиялық реакцияның өзіндік жүру критерийі төмендегі теңсіздік:

$$\Delta G < 0$$

яғни химиялық реакция өзіндік жүреді, егер бастапқы күйде Гиббс энергиясы соңғы күйдегі Гиббс энергиясының шамасынан жоғары болса.

Егер  $\Delta G > 0$  болса, онда химиялық реакция өзіндік жүрмейді.

Егер  $\Delta G = 0$  болса, онда жүйе химиялық тепе-теңдікте болады.

➤ *Өзіндік жүретін үдерістер төмендегі термодинамикалық параметрлермен сипатталады:*

$$\Delta S > 0; \Delta H < 0; \Delta G < 0$$

$$\Delta S > 0; \Delta U < 0; \Delta A < 0$$

яғни өзіндік жүретін үдерістер Гиббс энергиясының төмендеуімен сипатталады.

Жүйе тұрақсыз күйден тұратылығы жоғары жүйеге ауысқанда химиялық реакция өзіндік жүре алады. Бұл кезде жүйе энергиясы төмендейді, ал энтропия жоғарлайды. Бұл жағдайда химиялық үдеріске екі қарама-қарсы фактор әсер етеді: энтальпиялық ( $\Delta H$ ), ол төмендейді және энтропиялық ( $T\Delta S$ ), ол керісінше жоғарлайды. Осы екі фактордың қосындысы химиялық реакцияның (қысым ( $P$ ) және температура тұрақты жағдайда) Гиббс энергиясының өзгеруін сипаттайды және реакцияның жүру бағытын анықтайды.

Изобара-изотермиялық үдерісінің өзіндік жүру жағдайын мына термодинамикалық функциялар сипаттайды.

Егер  $\Delta H < 0$  және  $\Delta S > 0$ , онда химиялық реакция ештеңемен шектелмей өзіндік жүреді.

Егер  $\Delta H > 0$  және  $\Delta S > 0$ , онда:

$$|H| < |T\Delta S|$$

Егер  $\Delta H < 0$  және  $\Delta S < 0$ , онда:

$$|H| > |T\Delta S|$$



Жүйе тепе-теңдігі энтропияның максималды шамасымен сипатталады, яғни:

$$\begin{aligned}\Delta S &\gg 0; \Delta H = 0; \Delta G = 0 \\ \Delta S &\gg 0; \Delta U = 0; \Delta A = 0\end{aligned}$$

➤ Егер  $\Delta G > 0$ , онда үдеріс тура бағытта өзіндік жүре алмайды, ал  $\Delta S < 0$ ;  $\Delta H > 0$  болады.

➤ Гиббс энергияның шамасы ( $\Delta G$ ) жүйенің пайдалы жұмыс жасау мүмкіндігін сипаттайды.

*Гиббс энергиясымен тепе-теңдік константа арасындағы тәуелділік.*

Гиббс энергия мен тепе-теңдік константа арасындағы тәуелділікті сипаттап, химиялық реакцияның жүру тереңдігін анықтауға болады. Химиялық реакцияға қатысатын газдардың парциальдық қысымдары 1 атм немесе жүйеде әрекеттесуші заттардың концентрациясы (активтігі) 1 моль/л болғанда Гиббс энергиямен тепе-теңдік константа арасындағы тәуелділік стандартты жағдайда төмендегі теңдікпен сипатталады:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (6.24)$$

немесе

$$\Delta G^0 = -RT 2,3 \lg K_p \quad (6.25)$$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  теңдікті ескеріп, төмендегі теңдікті алуға болады:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6.26)$$

Стандартты термодинамикалық параметрлерді пайдаланып, тепе-теңдік константаны есептеп, химиялық реакцияның бағытын және тереңдігін анықтауға болады.

Гиббс энергиясының шамасын стандартты жағдайда төмендегі теңдік арқылы есептеуге болады:

$$\Delta G^0 = \sum (\nu_i \Delta_f G^0)_{\text{өнім}} - \sum (\nu_i \Delta_f G^0)_{\text{б.з.}} \quad (6.27)$$

Бұл есептеулерді орындау үшін анықтамалардан Гиббс энергиясының молярлық шамаларын алып, есептеулерді орындау қажет. Жай заттардың стандартты молярлық Гиббс энергиялары нольге тең деп алынған.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (6.28)$$

Теңдік 6.28 бір температурада реакцияның  $K_p$  біле тұрып екінші бір температурада  $K_p$  анықтауға мүмкіндік береді. Ол үшін екі температураны ( $T_1 < T_2$ ) сипаттайтын екі теңдік жазылады:

$$\begin{aligned} -RT_1 \ln k_1 &= \Delta H - T_1 \Delta S \\ -RT_2 \ln k_2 &= \Delta H - T_2 \Delta S \end{aligned}$$

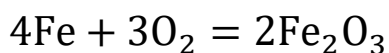
$$R \ln k_1 + \frac{\Delta H}{T_1} = R \ln k_2 + \frac{\Delta H}{T_2} \quad (6.29)$$

$$\ln(k_2/k_1) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (6.30)$$

Бұл теңдік температура  $T_2$  белгілі болған кезде  $k_2$  есептеуге мүмкіндік береді.

## 6.2 Негізгі термодинамикалық түсініктер тарауына арналған есептер шешу мысалдары

*Мысал 1.* Мына:



химиялық реакцияның жылуы  $\Delta_r H^0 = -1644,4$  кДж.  $\Delta_f H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  и  $\Delta_c H^0(\text{Fe})$  анықтаңыз.

*Шешуі.*

1) 2 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  түзілу үшін 1644,4 кДж жұмсалатын болса, онда 1 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  түзілу үшін  $\Delta_f H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1644,4/2 = -822,2$  кДж/моль жұмсалады.

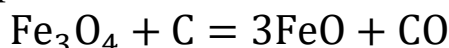
2)

4 моль Fe жанғанда -----1644,4 кДж бөлінеді

1 моль Fe жанғанда ----- x

$x = \Delta_c H^0(\text{Fe}) = -1644,4/4 = -411,1$  кДж/моль.

Мысал 2. Мына реакцияның:



жылу эффектісін есептеңіз, егер қосылыстардың стандартты түзілу жылулары:

$$\Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1117,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0(\text{FeO}) = -266 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0(\text{CO}) = -110 \text{ кДж/моль тең болса.}$$

Шешуі. Гесс заңына сәйкес:

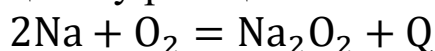
$$\Delta_r H^0 = \sum (\Delta_f H)_{\text{өнім}} - \sum (\Delta_f H)_{\text{б.з.}}$$

сонда:

$$\Delta_r H^0 = 3\Delta_f H^0(\text{FeO}) + \Delta_f H^0(\text{CO}) - \Delta_f H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3(-266) + (-110) - (-1117,1) = -209,1 \text{ кДж.}$$

Мысал 3. Массасы 9,2 г натрий жанғанда 102,64 кДж жылу бөлінген. Натрий пероксидінің түзілу жылуын анықтаңыз.

Шешуі. Натрийдің жану реакциясы былай жүреді:



$$\nu(\text{Na}) = 9,2/23 = 0,4 \text{ моль}$$

Есеп мазмұны бойынша:

$$0,4 \text{ моль Na жанғанда} \text{-----} 102,64 \text{ кДж бөлінеді}$$

$$2 \text{ моль Na жанғанда} \text{-----} x$$

$$x = -2 \cdot 102,64/0,4 = -513,2 \text{ кДж/моль}$$

алынған шама бұл, натрий пероксидінің түзілу жылуы, яғни:

$$\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{O}_2) = -513,2 \text{ кДж/моль.}$$

Мысал 4. Марганецтің мына оксидтері берілген: MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Қай оксидтің энтропиясы жоғары және қайсысының тұрақтылығы жоғары?

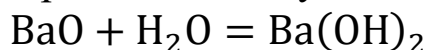
Шешуі. Неқұрлым молекуланың құрылымы жоғары, оның энтропиясы да жоғары болады:

	MnO	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
$S^0$ , Дж/моль · К	61,5	53,1	110,5	154,8
$-\Delta G^0$ , кДж/моль	363,3	466,7	879,9	1282,9

Сондықтан энтропияның шамасы  $Mn_3O_4$  жоғары болады. Неқұрлым  $\Delta G^0$  теріс шамасы жоғары, соқұрлым оның тұрақтылығы жоғары болады, сондықтан  $Mn_3O_4$  – тұрақтылығы да жоғары болады.

*Мысал 5.* Массасы 229,5 г ВаО суда ерігенде 156,2 кДж жылу бөлінген.  $\Delta_f H^0(\text{Ba}(\text{OH})_2)$  анықтаңыз.

*Шешуі.* Химиялық реакция теңдеуін жазу қажет:



$$M(\text{BaO}) = 153 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{BaO}) = 229,5/153 = 1,5 \text{ моль}$$

Суда еріткенде:

$$1,5 \text{ моль еріткенде ----- } 156,3 \text{ кДж бөлінген}$$

$$1,0 \text{ моль еріткенде ----- } x \text{ кДж бөлінген}$$

$$x = -156,3/1,5 = 104,2 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta_f H^0(\text{Ba}(\text{OH})_2)$  анықтау үшін:

$$\Delta_f H^0(\text{BaO}) = -553,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Гесс заңына сәйкес:

$$\Delta_r H^0 = \sum (\nu_i \Delta_f H^0)_{\text{өнім}} - \sum (\nu_i \Delta_f H^0)_{\text{б.з.}}$$

$$-104,2 = \Delta_f H^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) - (-553,5) - (-285,5)$$

$$\Delta_f H^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = -943,2 \text{ кДж/моль}$$

*Мысал 6.* Төмендегі энтальпияның шамаларына сүйеніп:

$$\Delta_c H(\text{НСОН}) = -561,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H(\text{C}) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

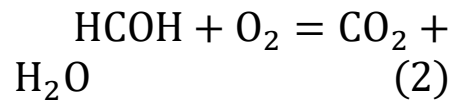
$$\Delta_c H(\text{H}_2) = -258,8 \text{ кДж/моль}.$$

$\Delta_f(\text{НСОН})$  есептеңіз.

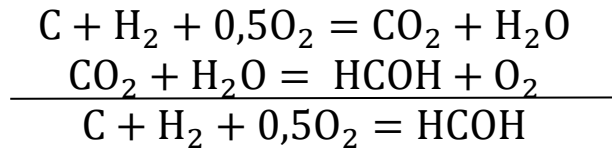
*Шешуі.* Құмырысқа қышқылы элементтерден төмендегі реакция бойынша алынуы мүмкін:



Бұл теңдеуді жану жылуы белгілі реакцияларды түрлендіру арқылы алуға болады:



Теңдеу-1 алу үшін теңдеу-3 теңдеу-4 қосып, теңдеу-2 алып тастау қажет.



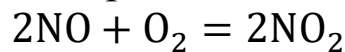
Химиялық реакцияның жылу эффектісі жану жылуы бойынша төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\Delta_f(\text{НСОН}) = \Delta_c H(\text{C}) + \Delta_c H(\text{H}_2) - \Delta_c H(\text{НСОН})$$

сонда:

$$\Delta_f(\text{НСОН}) = -393,5 - 258,8 - (-561,1) = -91,2 \text{ кДж/моль.}$$

*Мысал 7.* Мына реакция үшін:



стандартты жағдайда  $\Delta_r H^0$ ,  $\Delta_r S^0$ ,  $\Delta_r G^0$ ,  $K_p$  есептеңіз.

*Шешуі.* Анықтамалардан төмендегі стандартты шамаларды анықтап алу қажет:

	NO	O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
$\Delta_f H_{298}^0$ , Дж/моль	91,3	0	34,2
$S^0$ , Дж/моль	210,6	205,0	240,0

Реакция үшін:

$$1) \Delta_r H^0 = \sum (v_i \Delta_f H^0)_{\text{өнім}} - \sum (v_i \Delta_f H^0)_{\text{б.з.}}$$

Сонда:

$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot 34,2 - 2 \cdot 91,3 = -114,2 \text{ кДж}$$

$$2) \Delta_r S^0 = \sum (v_i S^0)_{\text{өнім}} - \sum (v_i S^0)_{\text{б.з.}}$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \cdot 240,0 - 2 \cdot 210,6 - 205,0 = -146,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$= -0,146 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$$

$$3) \Delta_r G^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

$$\Delta_r G^0 = -114,2 - 298(-0,146) = -70,7 \text{ кДж}$$

$$4) \Delta G = -RT \cdot 2,3 \lg K_p; \lg K_p = -\Delta G / RT \cdot 2,3$$

$$\lg K = 70,7 \cdot 10^3 / 8,314 \cdot 298 \cdot 2,3 = 12,4$$

$$K = 2,6 \cdot 10^{12}$$

Мысал 8. Мына химиялық реакция үшін:



Температура 1200 K реакция бағытын және қандай температурада химиялық реакцияның бағытын өзгертуге болатындығын анықтаңыз.

*Шешуі.* Есепті шешу үшін реакцияға қатысатын заттардың стандартты жағдайдағы  $\Delta_f H^0$  және  $S^0$  білу қажет.

	MnCO <sub>3</sub>	MnO	CO <sub>2</sub>
$\Delta_f H_{298}^0$ , Дж/моль	-881,7	-385,1	-393,5
$S^0$ , Дж/моль	109,5	61,5	213,7

Температура 298 K:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= [\Delta_f H^0(\text{MnO}) + \Delta_f H^0(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^0(\text{MnCO}_3) \\ &= [-385,1 + (-393,5)] - (-881,7) \\ &= 103,1 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S^0 = (61,5 + 213,7) - 109,5 = 165,7 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$$

Температура 1200 K:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T\Delta S \\ \Delta_r G^0 &= +103,1 - 1200 \cdot 0,166 = -96,1 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

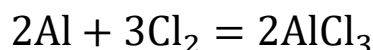
Реакция  $T = 1200 \text{ K}$  тура бағытта жүреді.

Температураны анықтау үшін  $\Delta_r G = 0$  қарастырылады.

Сонда:

$$T = -\Delta H/\Delta S = 103,1/0,166 = 621\text{K} \text{ немесе } 348^\circ\text{C}$$

Мысал 9. Мына реакция:



стандартты жағдайда  $\Delta_f H^0(\text{AlCl}_3) = -704,2 \text{ кДж/моль}$  тең болса, стандартты жағдайда реакция өзіндік жүре алады ма және қандай температурада жүруі мүмкін болмайды?

*Шешуі.* Реакция жүру мүмкіндігін анықтау үшін Гиббс энергия шамасының таңбасын анықтау қажет. Оны төмендегі теңдікпен анықтайды:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$$

$$\Delta_r H = 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{AlCl}_3) = 2(-704,2) = -1408,4 \text{ кДж}$$

$\Delta S$  – шамасын білу керек:

$$\Delta_r S^0 = 2S(\text{AlCl}_3) - [2S(\text{Al}) + 3S(\text{Cl}_2)]$$

$$S^0(\text{AlCl}_3) = 109,3 \text{ Дж/моль};$$

$$S^0(\text{Al}) = 28,3 \text{ Дж/моль};$$

$$S^0(\text{Cl}_2) = 223,0 \text{ Дж/моль}.$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \cdot 109,3 - [2 \cdot 28,3 + 3 \cdot 223,0] = -507,0 \text{ Дж/К}$$

$$\approx -0,507 \text{ кДж/К}$$

$$\Delta G^0 = -1408,4 + 298 \cdot 0,507 = -1257,3 \text{ кДж}$$

алынған  $\Delta G^0 < 0$ , соныдықтан реакция стандартты жағдайда өзіндік жүре алады.

Теп-тендік күйде  $\Delta G^0 = 0$ , сондықтан:

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ онда } T = \Delta H/\Delta S$$

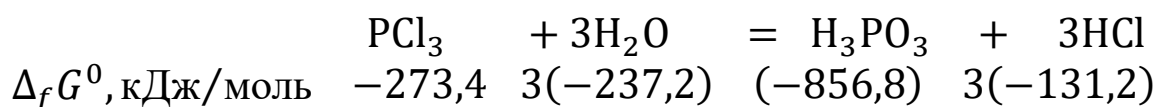
$$T = (-1408,4)/-0,507 = 2777,9 \text{ К}$$

$T > 2777,9 \text{ К}$  тура реакция жүрмейді. Себебі  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  болғанда реакция төмен температурада жүреді.

*Мысал 10.* Анықтамаларда берілген  $\Delta_f G^0$  шамаларды пайдаланып  $\text{PCl}_3, \text{AsCl}_3, \text{BiCl}_3$  – қосылыстарының гидролиз реакцияларын  $\Delta_r G^0$  есептеңіз. Қосылыстардың гидролиз дәрежесі қандай ретпен өседі?

*Шешуі.*

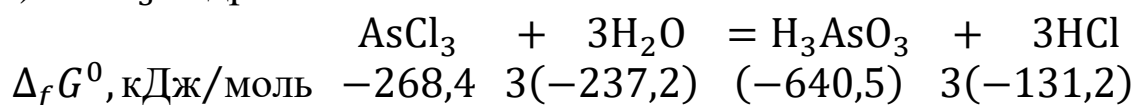
1)  $\text{PCl}_3$  гидролизі төмендегі реакциямен анықталады:



$$\Delta_r G^0 = \sum (\nu_i \Delta G^0)_{\text{өнім}} - \sum (\nu_i \Delta G^0)_{\text{б.з.}}$$

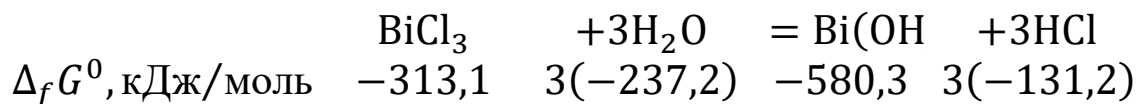
$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= [(-856,8) + 3(131,2)] - [(-273,4) + 3(-237,2)] \\ &= -265,4 \text{ кДж} \end{aligned}$$

2)  $\text{AsCl}_3$  гидролизі:



$$\Delta_r G^0 = [(-640,5) + 3(131,2)] - [(-268,4) + 3(-237,2)] \\ = -54,1 \text{ кДж}$$

3)  $\text{BiCl}_3$  гидролизі:



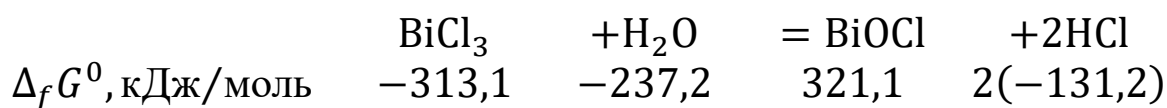
$$\Delta_r G^0 = -973,9 + 1024,7 = 50,8 \text{ кДж}$$

Алынған мәліметтерден мынадай қорытынды жасауға болады:

1)  $\text{PCl}_3$  және  $\text{AsCl}_3$  гидролизге ұшырайды,  $\text{PCl}_3$  гидролиз дәрежесі  $\text{AsCl}_3$  қарағанда жоғары;

2)  $\text{BiCl}_3$  гидролизі көрсетілген реакция бойынша жүрмейді, себебі  $\Delta G^0 > 0$ .

$\text{BiCl}_3$  гидролизі былай жүреді:



сонда:

$$\Delta_r G^0 = -583,5 + 550,3 = -33,2 \text{ кДж}$$

яғни  $\text{BiCl}_3$  – тің гидролизі стандартты жағдайда жоғарыда көрсетілген реакция бойынша жүреді.

### 6.3 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

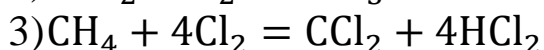
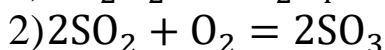
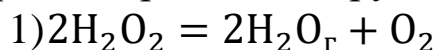
1. Төмендегі қатарларда берілген қосылыстардың стандартты энтропия  $S_{298}^0$  шамаларына сүйеніп ең жұмсақ затты анықтаңыз:

1) Li, Ba, C, B;

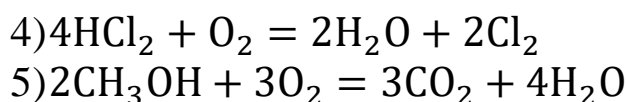
2) Ca, Ra, Be, Li;

3) Mg, Be, Sr, B.

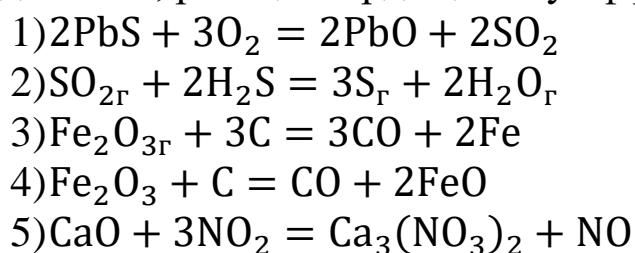
2. Энтропия шамаларын есептемей, төмендегі реакциялардың энтропияларының өзгеруін анықтаңыз:



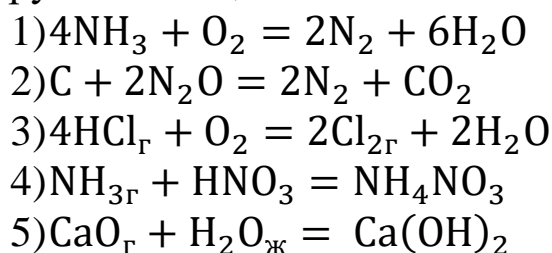




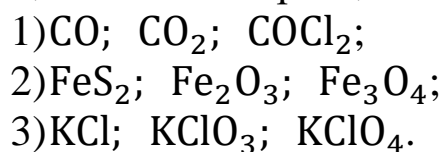
3. Әрекеттесуші заттардың стандартты түзілу жылуларын пайдаланып, реакциялардың жылу эффектілерін есептеңіз:



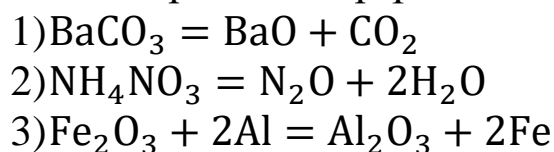
4. Төменде берілген реакциялар үшін стандартты энтропияның өзгеруін есептеңіз:



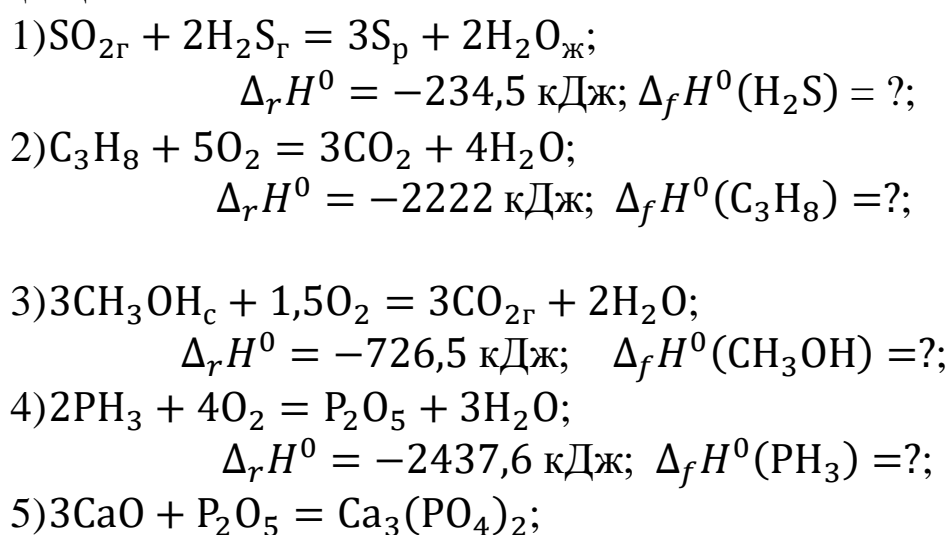
5. Төменде берілген қосылыстар қатарында энтропиясы және тұрақтылығы жоғары қосылысты анықтаңыз:



6. Төмендегі реакциялар үшін температура 1200K  $\Delta_r G^0$  есептеңіз:



7. Төмендегі термохимиялық теңдеулер бойынша сұрақ белгісімен анықталған қосылыстардың стандартты энтальпиясын анықтаңыз:



$$\Delta_r H^0 = -3766 \text{ кДж}; \Delta_f H^0(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = ?.$$

8. Төмендегі реакциялардың  $\Delta_r G^0$  есептеп, стандартты жағдайда жүру мүмкіндігін анықтаңыз:

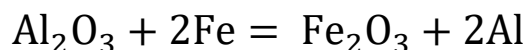
- 1)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- 2)  $\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$
- 3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

9. Төмендегі реакцияларды сипаттайтын  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$  есептеп, тепе-теңдікте болатын температурасын анықтаңыз ( $\Delta H_{298}^0$  және  $\Delta S_{298}^0$  температураға тәуелсіз деп есептеп).

- 1)  $\text{Na}_2\text{O}_T + \text{SiO}_{2K} = \text{Na}_2\text{SiO}_{3K}$
- 2)  $\text{Ca}(\text{OH})_{2T} + \text{CO}_{2Г} = \text{CaCO}_{3T} + \text{H}_2\text{O}_Ж$
- 3)  $\text{CO}_Г + \text{H}_2\text{O}_Г = \text{CO}_{2Г} + \text{H}_{2Г}$
- 4)  $2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

10. Массасы 32 г  $\text{CaC}_2$  суда ерігенде 62,6 кДж жылу бөлінген.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  стандартты түзілу жылуын есептеңіз.

11. Мына реакция бойынша:



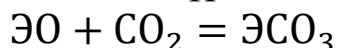
40 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алу үшін 213,25 кДж жылу қажет.  $\Delta_f H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  есептеңіз.

12. Массасы 6,3 г темір күкіртпен әрекеттескенде 11,31 кДж жылу бөлінген. Темір сульфидінің стандартты түзілу жылуын есептеңіз.

13. Төменде берілген реакциялардың стандартты жағдайда  $\Delta_r H^0$ ,  $\Delta_r S^0$ ,  $\Delta_r G^0$ ,  $K_p$  есептеңіз:

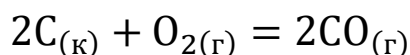
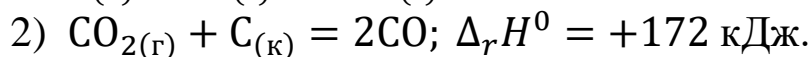
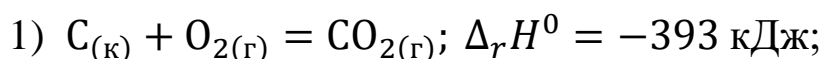
- 1)  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$
- 2)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_Г$
- 4)  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{O} + \text{H}_2\text{O}_Г$
- 5)  $2\text{H}_2\text{S}_Г + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_Г + 2\text{SO}_2$

14. Бериллий, кальций, барий карбонаттарының түзілуі төмендегі реакциялар бойынша жүреді:



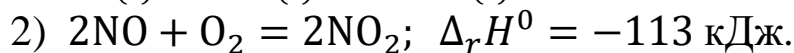
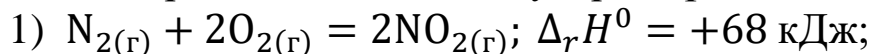
Барлық реагенттердің анықтамаларда берілген  $\Delta_f G_{298}^0$  пайдаланып, реакциялардың  $\Delta_r G^0$  есептеп, қандай ретпен оксидтердің негіздік қасиеттері артатындығын анықтаңыз.

15. Мына реакциялардың мәліметтеріне сүйеніп:



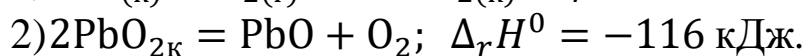
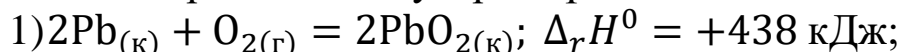
реакцияның жылу эффектісін есептеңіз.

16. Мына термохимиялық теңдеулерге сүйеніп:

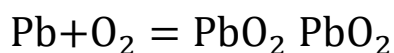


жай заттардан NO түзілу реакциясының стандартты энтальпиясын есептеңіз.

17. Мына берілген теңдеулерге сүйеніп:

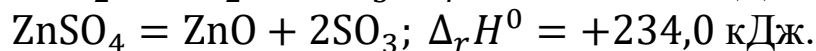
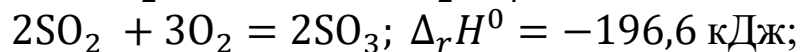


мына реакция бойынша:



стандартты түзілу энтальпиясын анықтаңыз.

18. Төмендегі термохимиялық реакцияларға сүйеніп:



$ZnSO_4 - \Delta_f H^0$  – стандартты түзілу энтальпиясын есептеңіз.

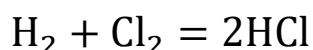
## 7 ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА

### 7.1 Химиялық реакциялардың жылдамдықтары. Негізгі түсініктер

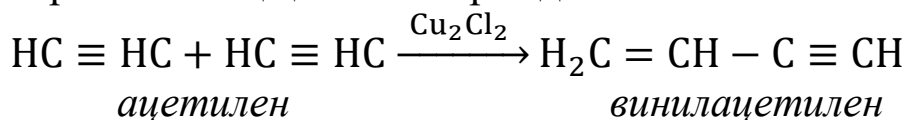
Жалпы химияда химиялық реакцияға қатысатын заттардың табиғатына байланысты химиялық реакциялардың көптеген түрлері кездеседі. Осыған қарамастан олардың жалпы ұқсас қасиеттерінің болуы оларды топтарға бөлуге мүмкіндік береді.

Осындай ұқсас қасиеттерінің бірі ол химиялық реакцияға қатысатын заттардың *агрегаттық күйі*. Реакцияға қатысатын заттардың агрегаттық күйіне байланысты оларды төмендегідей жіктейді:

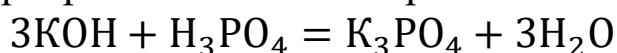
1) *газтекес-фазалық реакциялар*, бұл реакциялар газтекес заттар арасында жүреді. Мұндай реакциялар бейорганикалық қосылыстарға:



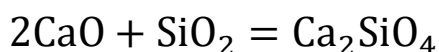
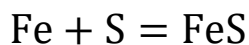
және органикалық қосылыстарға да тән:



2) *сұйық-фазалық реакциялар* – бұл реакциялар сулы және сулы емес ерітінділерде жүреді, реакцияларға иондар қатысады, бұл реакциялар түрлері табиғатта көп таралған:

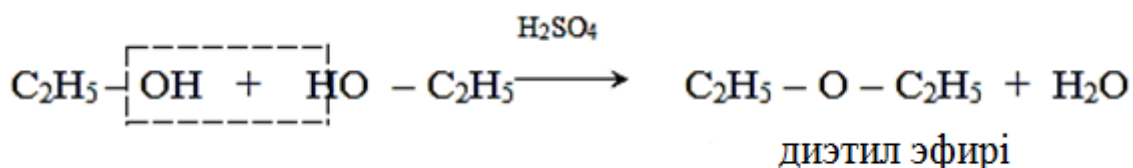


3) *қатты-фазалық реакциялар* – бұл реакциялар қатты заттар арасында жүреді, оларға балқыту, үйкелеу т.б. реакцияларды жатқызуға болады:



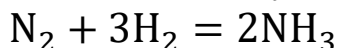
*Әрекеттесуші заттардың түріне байланысты реакцияларды былай жіктейді:*

1) *молекулярлық реакциялар*, бұл реакциялар түрлері органикалық химияда көп кездеседі:

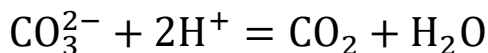
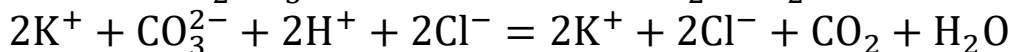
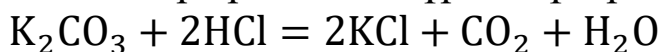


сонымен қатар бейорганикалық химияда да көп кездеседі.

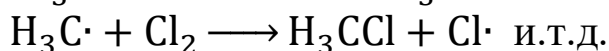
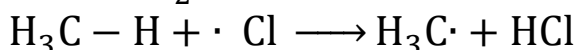
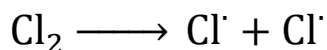
Мысал ретінде аммиактың синтезін алуға болады:



2) *иондық реакциялар* – бұл ерітінділерде немесе балқымаларда дербес иондар арасында жүретін үдерістер:

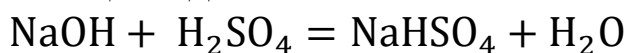


3) *радикалдық реакциялар* – тасымалдаушы рөлін бос радикалдар атқаратын реакциялар, көбіне органикалық реакцияларға тән:

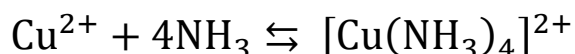


*Тасымалданатын бөлшектерге байланысты былай ажыратады:*

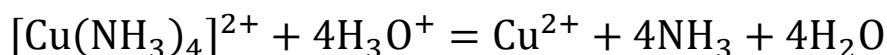
1) *қышқыл-негіздік*, бұл реакциялар протонның тасымалдануымен анықталады:



2) *комплекті (кешенді) қосылыстардың түзілуі немесе бұзылуы*, олар иондардың және молекулалардың тасымалдануымен сипатталады. Мысалы, құрамында  $\text{Cu}^{2+}$  иондары бар ерітіндіге аммиак қосса комплекс түзілу реакциясы нәтижесінде:

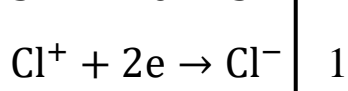
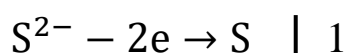
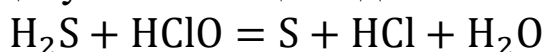


ерітінді қанық көк түске боялады. Егер осы ерітіндіге қышқыл қосса, мына реакция нәтижесінде:



комплекс бұзылып, ерітінді ашық көк түсті болады.

3) *тотығу-тотықсыздану реакциялар*, бұл реакциялар түрлері электрон тасымалдануымен анықталады:

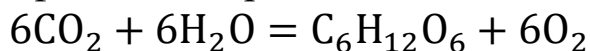


Химиялық реакцияның энергия көзіне байланысты олады төмендегідей жіктейді:

1)термохимиялық реакциялар, жылу бөле немесе жұту арқылы жүретін үдерістер:



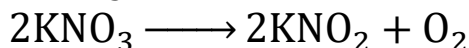
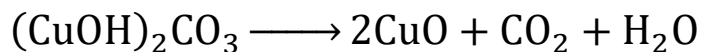
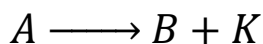
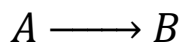
2)фотохимиялық реакциялар, күн сәулесі әсерінен жүретін үдерістер. Мысалы, фотосинтез реакциясы:



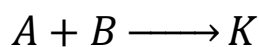
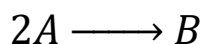
3)электрохимиялық реакциялар, электрлік энергия әсерінен жүретін үдерістер (электролиз) немесе электрлік энергияның көзі болатын (гальваникалық элемент) химиялық реакциялар.

Химиялық реакциялар сонымен қатар реакцияға қатысатын заттар саны бойынша да жіктеледі:

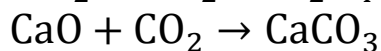
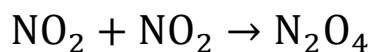
1)мономолекулярлық реакцияда, химиялық айналымға тек бір зат қатысатын үдерістер:



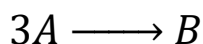
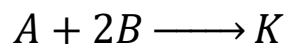
2)димолекулярлық реакциялар, химиялық үдерістерге екі зат қатысатын реакциялар. Оларға реакциялардың мына түрлерін жатқызуға болады:



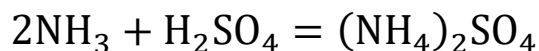
Мысалы



3)үшмолекулярлық реакциялар, бұл үдерісте химиялық айналымдарда үш қосылыс қатысады:



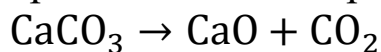
Мұндай реакциялар түрлері сирек кездеседі.



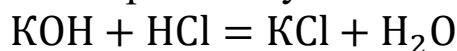
Химиялық реакциялардың жүру механизміне байланысты жай (қарапайым) және күрделі (көп сатылы) реакциялар деп ажыратады.

Жай (қарапайым) бір сатылы реакциялар бір сатыда жүреді.

Мысалы кальций карбонатының ыдырауы:

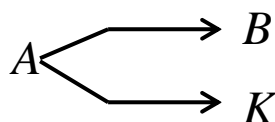


сілтінің тұз қышқылымен әрекеттесуі:

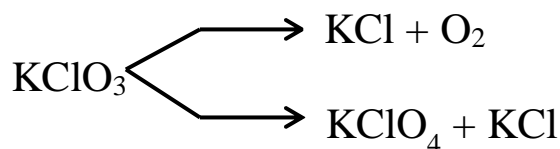


Күрделі реакцияларға мына реакциялар жатады:

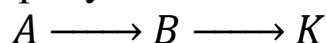
1) параллельді, бастапқы заттар белгілі жағдайда бірнеше бағытта реакцияға түсіп, өнімдер түзу реакциялары.



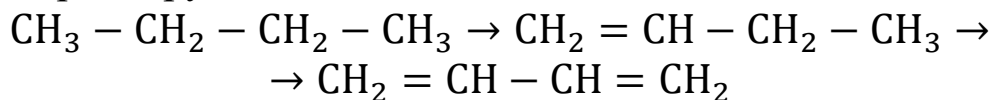
Мысалы,



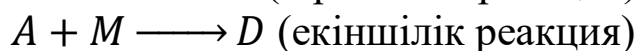
2) тізбектелген реакциялар – бұл өнімнің түзілуі бір немесе бірнеше аралық қосылыс түзілу нәтижесінде өтетін үдеріс.



B – аралық қосылыс. Бұл реакциялар түрлері органикалық химияда жиі кездеседі. Мысал ретінде, бутаннан бутадиен – 1,3 алуды қарастыруға болады:



3) қосарланған реакциялар, бұл реакциялардың түрін былай сипаттауға болады: жүйеде екі реакция жүруі мүмкін:



бірақ екіншілік реакция біріншілік реакция орын алмаған жағдайда өте баяу жүреді немесе жүрмейді.

Мысал ретінде, темір (II) иондарын калий перманганаты ерітіндісімен тұз қышқылы ерітіндісінде титрлеуді қарастыруға болады:

$\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2$  (екіншілік реакция)  
(екіншілік реакция) сулы ерітініде өте баяу жүреді. Бірақ жүйеде мына реакция жүргенде:



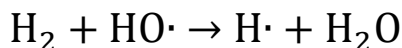
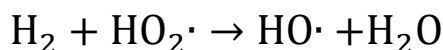
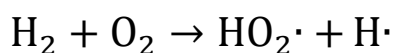
(біріншілік реакция) екіншілік реакцияның жылдамдығы артады, яғни екіншілік реакция біріншілік реакциясыз жүрмейді деп есептеуге болады. Бұл реакциялардың түрінде жаңа терминдер пайда болады, яғни:

$\text{MnO}_4^-$  – *актор*;

$\text{Fe}^{2+}$  – *индуктор*;

$\text{Cl}^-$  – *акцептор*.

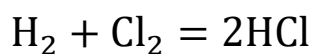
4) *тізбекті реакциялар* – бұл радикалдардың, атомдардың, молекулалардың белсенді бөлшектерінің қатысуымен элементарлық актылар туындайтын тізбектелген реакциялар қатары. Мысал ретінде суды оттектен пен сутектен алу реакциясын қарастыруға болады:



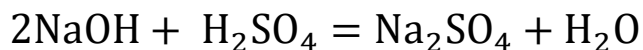
*Химиялық реакцияларды түрлі фазаларда жүруіне байланысты оларды былай ажыратады:*

1) *гомогенді реакциялар* – біртекті фазада (газтекес, сулы) жүретін үдерістер:

газтекес:

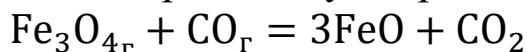


сұйық:

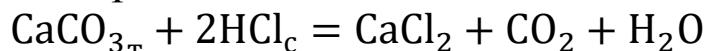


2) *гетерогенді реакциялар*, фазалар шекарасында жүретін химиялық үдерістер. Бұл:

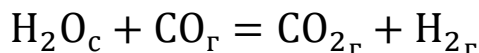
а) қатты зат – газ шекарасы болуы мүмкін:



б) қатты зат – сұйықтық:



в) сұйықтық – газ:





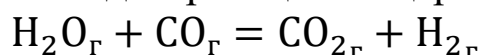
## 7.2 Гомогенді жүйелердегі химиялық реакциялардың жылдамдығы және кинетикасы

Химиялық реакциялардың жылдамдығы жүйедегі реакцияға қатысатын молекулалар санына тәуелді, себебі неқұрлым жүйеде молекула саны жоғары, соқұрлым олардың өзара соқтығысу саны да жоғары болады, бұл жағдай химиялық реакцияның жылдамдығының жоғарлауына келтіреді. Сондықтан:

*химиялық реакцияның жылдамдығы ( $\vartheta$ ) көлем бірлігіндегі ( $V$ ) зат мөлшерінің уақыт бірлігінде ( $t$ ) өзгеруімен сипатталады.*

Химиялық реакцияның жылдамдығы реагенттің біреуінің немесе реакция өнімінің біреуінің концентрациясының уақыт бірлігінде өзгеруімен анықталады, өлшем бірлігі моль/см<sup>3</sup> · мин.

Мысал ретінде төмендегі реакцияны қарастыруға болады:



Мысалы реагенттің бірі СО-ның концентрация  $t_1$  мен  $t_2$  уақыт аралығында  $C_1$ -ден  $C_2$ -дейін өзгертін болса, онда реакцияның орташа жылдамдығы ( $\bar{\vartheta}$ )  $t_1$  мен  $t_2$  уақыт аралығында төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\bar{\vartheta} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (7.1)$$

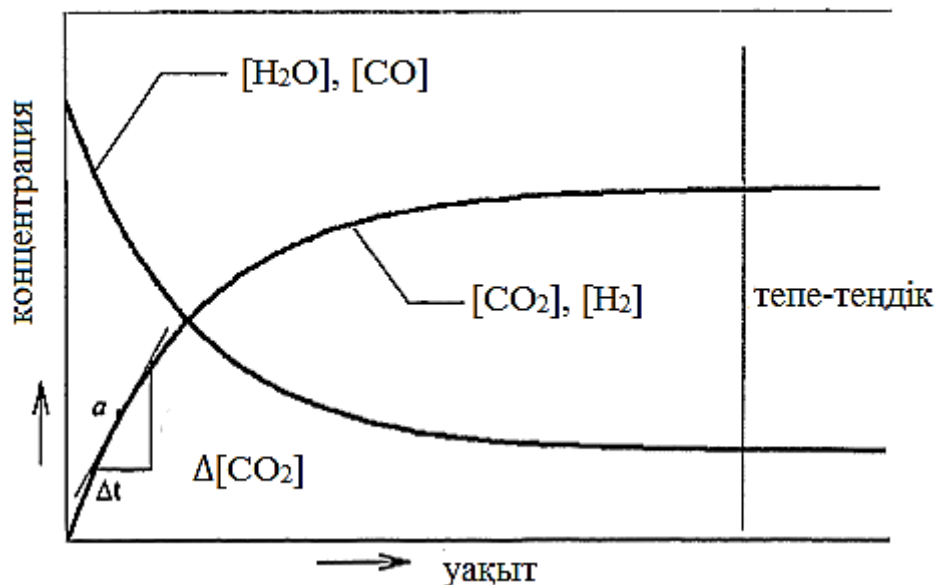
қарастырылып отырған мысал үшін төмендегі теңдікті жазуға болады:

$$\bar{\vartheta} = - \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} \quad (7.2)$$

Химиялық реакцияның жылдамдығы бастапқы зат арқылы анықталатын болғандықтан, реакция жүру мерзімінде оның мөлшері төмендейді, сондықтан химиялық реакцияның жылдамдығының таңбасы теріс мәнге ие болады.

Егер химиялық реакцияның жылдамдығын өнімнің мөлшері арқылы анықталса, жүйедегі оның мөлшері жоғарлайды, ал химиялық реакцияның жылдамдығы оң таңбалы (+) болады:

$$\bar{\vartheta} = + \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (7.3)$$



Сурет 7.1 – Реагент және реакция өнімі концентрация өзгерісінің уақытқа тәуелділігі

Қарастырылып отырған мысалға сәйкес:

$$\bar{\vartheta} = + \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} \quad (7.4)$$

Реакция жүру барысында бастапқы заттар мен өнімдердің концентрациясы үнемі өзгеріп тұрады, осыған байланысты жылдамдықты кез-келген уақытта білу қажеттілігі туындайды. Белгілі уақыттағы химиялық реакцияның жылдамдығын реакцияның *шынайы жылдамдығы* деп атайды және төмендегі теңдікпен өрнектеледі:

$$\bar{\vartheta} = \pm \frac{d[A]}{dt} \quad (7.5)$$

Реакцияның шынайы жылдамдығын сурет 7.1 көрсетілгендей түзу сызықтың бұрышының тангенсінен график түрде анықтауға болады. Қарастырылған мысал үшін реакцияның шынайы жылдамдықтары төмендегі теңдікпен анықталады:

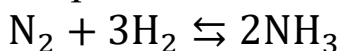
$$\vartheta(\text{CO}) = - \frac{d[\text{CO}]}{dt}$$

$$\vartheta(\text{CO}_2) = + \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

Реакцияның басталуының бір тәулік мерзімінде төмендегі қатынас орын алады:

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = +\frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$

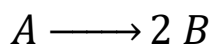
Бұл қатынас реакцияның жылдамдығын реакция теңдеуіндегі коэффициенттер бірдей болған жағдайда дұрыс сипаттайды. Егер төмендегі теңдеуді қарастырып



аммиактың синтезін азот бойынша алынса, онда төмендегі теңдік орын алады:

$$-\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

Жалпы түрде төмендегі химиялық реакция үшін:



реакцияның жылдамдығы мына теңдікпен анықталады:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt} \quad (7.6)$$

Химиялық реакцияның жылдамдығы мен әрекеттесуші заттар арасындағы тәуелділікті анықтау үшін тұрақты температура жағдайында белгілі уақыт аралығында жүйедегі бір заттың концентрациясының өзгеруін анықтайды.

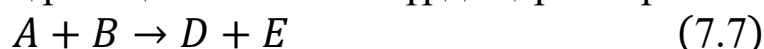
*Химиялық реакцияның жылдамдығына әсер ететін факторлар.*

Химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттардың концентрациясының өзгеруінің *ең баяу сатысымен* анықталады, оны *лимиттеуші саты* деп атайды.

Реакция жылдамдығы заңына сәйкес (Вильгельми-Бекетов) жылдамдық:

*белгілі жағдайда химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал.*

Қарапайым химиялық реакцияны жалпы түрде қарастырса:



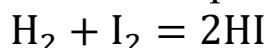
онда химиялық реакцияның жылдамдығы заңға сәйкес төмендегі теңдікпен сипатталады:

$$v = k[A][B] \quad (7.8)$$

бұл теңдік *кинетикалық теңдік* деп аталады:  
мұнда:

$k$  – химиялық реакцияның константасы, ол әрекетесуші заттардың табиғатына және температураға тәуелді;  
 $[A]$  және  $[B]$  – әрекеттесуші заттардың концентрациясы, моль/л.

Мысалы төмендегі реакцияны қарастырса:



бұл реакцияның жылдамдығы төмендегі кинетикалық теңдікпен сипатталады:

$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Күрделі реакция қарастырылса:

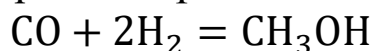


онда оның кинетикалық теңдігі мына теңдікпен сипатталады:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (7.10)$$

Мұнда:  $a$  және  $b$  – реакцияның элементарлық сатысындағы стехиометрлік коэффициенттер.

Мысалы төмендегі реакция үшін:



реакция жылдамдығы төмендегі кинетикалық теңдікпен анықталады:

$$v = k[\text{H}_2]^2[\text{CO}]$$

Сонымен,

*химиялық реакцияның жылдамдығы әрекетесуші заттардың стехиометрлік коэффициенттеріне сәйкес дәрежелерінде алынған концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал.*

Бұл заңды Г. Гульберг және П. Вааге 1867 ж. ұсынған.

Кинетикалық теңдіктегі дәрежелер көрсеткіштерінің қосындысы химиялық реакцияның *реттілігін анықтайды*.

Реакцияның реттілігін дәрежелер көрсеткіштерінің қосындысы арқылы немесе бір әрекеттесуші заттың дәреже көрсеткіші арқылы анықтауға болады.

Алдында келтірілген мысалда: сутек бойынша реакцияның реттілігі 2 тең, көміртект (II) оксиді бойынша – 1 тең, ал қосындысы бойынша 3.

Ракцияның реттілігі бір зат арқылы анықталатын болса, оны *жеке реттілік* деп атайды, ал қосындысы арқылы есептелсе онда *жалпы реттілік* дейді.

Бірнеше сатыда жүретін күрделі реакциялар үшін бұл ереже көбіне сақталмайды. Химиялық реакцияның реттілігі нольге, бүтін санға, бөлшек санға тең болуы мүмкін.

### 7.3 Температураның әсері

Алдында айтылғандай, химиялық реакцияның жылдамдық константасы температураға тәуелді, сондықтан реакцияның жылдамдығы да температураға тәуелді болады. Мысалы, этилацетатының сілтілік гидролизін түрлі температурада зерттеу нәтижесінде төмендегідей нәтижелер алынған.

Температура, °C	Жылдамдық константасы, моль/л·с
0	1,27
20	5,08
30	10,77
40	20,97

Алынған мәліметтерде жүйе температурасы жоғарлағанда, реакцияның жылдамдық константасы жоғарлайтындығын көруге болады.

Вант-Гофф жүйе ортасының температурасын  $10^0$  жоғарлатқанда химиялық реакцияның жылдамдығы 2-4 есе артатындығын эксперимент түрде анықтаған. Бұл санды *температуралық коэффициент* ( $\gamma$ ) деп атаған.

Вант – Гофф ережесіне сәйкес жүйе температурасын  $T_1$ -ден  $T_2$ -ге дейін өзгерткенде, осы температураларға сәйкес жылдамдықтар  $\vartheta_1$  және  $\vartheta_2$  өзара төмендегі теңдікпен байланысады:

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 \gamma^{\Delta T/10} \quad (7.11)$$

мұнда:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (T_2 > T_1);$$

$\vartheta_2$  –  $T_2$ -ге сәйкес реакцияның жылдамдығы;

$\vartheta_1$  –  $T_1$ -ге сәйкес реакцияның жылдамдығы;

$\gamma$  – температурный коэффициент, оның мәні 2-4 аралығында бола алады.

Химиялық реакцияның жылдамдығы жылдамдық константасымен 7.8-теңдікке сәйкес байланысатын болғандықтан 7.11-теңдікті былай жазуға болады:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\Delta T/10} \quad (7.12)$$

немесе

$$k_2/k_1 = \gamma^{\Delta T/10} \quad (7.13)$$

Алдында келтірілген мысалдарға сәйкес 7.13-теңдікті пайдаланып температуралық коэффициенттерді есептесе, онда мынадай нәтижелер алынады:

$$\gamma_1 = 2,00; \gamma_2 = 2,12; \gamma_3 = 1,95; \gamma_{\text{ср}} = 2,02.$$

Яғни химиялық реакция ортасының температурасын  $10^0$  жоғарлатса, оның жылдамдығы екі есе артады.

Кинетикалық теорияға сәйкес жүйе температурасын жоғарлатқанда жүйедегі бөлшектердің қозғалысы жоғарлайды, нәтижесінде реагенттер арасындағы соқтығысу саныда артады. Бірақ, химиялық реакцияның жылдамдығы соқтығысу санына пропорционал болмайды, себебі кез-келген соқтығысу нәтижесінде химиялық әрекеттесу жүрмейді.

Соқтығысулар тек мына жағдайлар орындалғанда нәтижелі болады:

- 1) егер әрекеттесуші заттар біріне оң бағытталған болса;
- 2) жүйедегі басқа молекулаларға қарағанда әрекеттесуші молекулалардың энергиясы жоғарырақ болса.

Максималды энергиясы бар молекулаларды *белсенді молекулалар* деп атайды.

Молекуланы белсенді күйге айналдыруға қажетті қосымша энергияны *активтендіру (белсендіру) энергия* деп атайды.

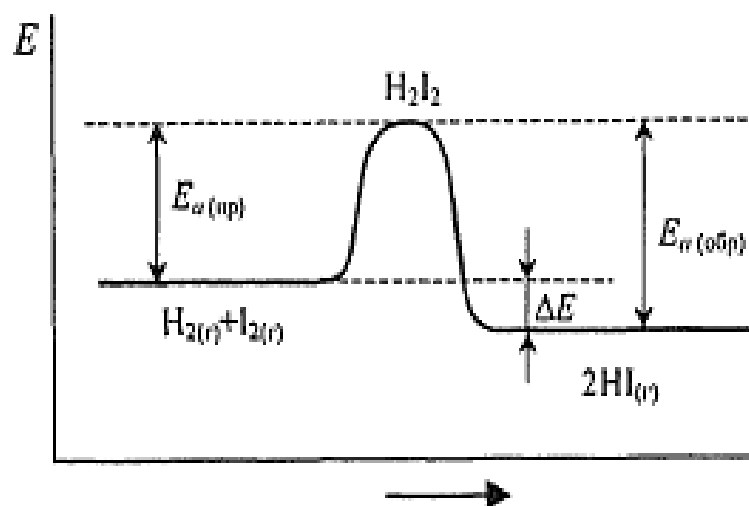
Химиялық реакция тек белсенді молекулалар өзара соқтығысқанда жүруі мүмкін. Жүйенің энергетикалық күйінің өзгеруі нәтижесінде белсенді молекулалардың саны жоғарлап, олар өзара химиялық әрекеттесулері артады. Мысал ретінде,

сутек молекулаларының иод молекулаларымен әрекетесуін қарастыруға болады. Бастапқы уақытта  $H_2$  және  $I_2$  молекулалар белгілі энергияға ие болады және біраз арақашықтықта орналасады. Температураны жоғарлатқанда  $H_2$  және  $I_2$  молекулаларының кинетикалық энергиялары жоғарлау нәтижесінде ядроаралық арақашықтыққа дейін бір-біріне жақындайды, нәтижесінде электрондық бұлттар соқтығысып бір-бірінен тебіседі. Химиялық реакция жүруі үшін сутек және йод молекулаларындағы бұрынғы химиялық байланыстарды бұзу қажет. Ескі байланыстар үзілгеннен кейін, сутек пен йод арасында жаңа байланыстар түзіледі. Бұл үдерістер жүру үшін қосымша энергия қажет, ал молекулаларда тебісу энергияны жеңіу үшін артық энергияны қажет етеді, тебісу энергияны – *энергетикалық тосқау* деп атайды.

Йодтысутек молекуласының түзілуін төмендегі сызбанұсқамен көрсетуге болады:



Алдымен тұрақсыз қосылыс түзіледі, оны *белсенді комплекс (кешен)* деп атайды. Белсенді комплекс түзу реакциясы энергияны қажет етеді, яғни эндотермиялық реакция. Аралық қосылыс (белсенді комплекс) түзуге жұмсалатын энергия – бұл *активтендіру (белсендіру) энергиясы* ( $E_a$ ). Бұл тұрақсыз қосылыс реакция өнімдері түзе ыдырайды. Ыдырау реакция жылу бөле жүреді, жүйенің потенциалдық энергиясы төмендейді. Сутек және йод молекулаларының өзара әрекеттесу үдерісін график түрде төмендегідей сипаттауға болады:



Сурет 7.2 –  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  реакцияның жүру барысында энергия өзгеруінің сызбанұсқасы

Реакцияның жылдамдық константасының температураға тәуелділігі сандық жағынан Аррениус теңдігімен сипатталады:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (7.14)$$

мұнда:

$R$  – әмбебап газ тұрақтысы;

$A$  – экспоненттік коэффициент;

$T$  – абсолюттық температура, К..

Теңдік 7.14 логарифмдік түрде былай бейнелеуге болады:

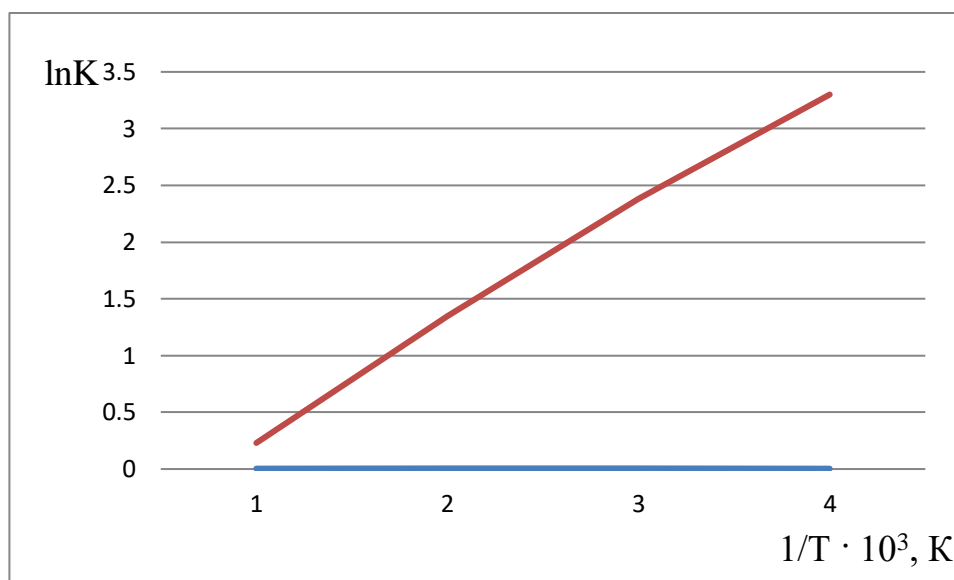
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.15)$$

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.16)$$

Кестеде берілген мәліметтерге сүйеніп,  $\ln k - 1/T$  графикалық тәуелділікті сызып, сызықтың бұрышының тангенсінен белсендіру энергияны есептеуге болады.

$T$	$k$	$1/T$	$\ln k$
273	1,27	0,0037	0,24
293	3,86	0,0034	1,35
303	10,80	0,0033	2,38
313	27,11	0,0032	3,30





Сурет 7.3 -  $\ln k - 1/T$  графикалық тәуелділігінің сызбанұсқасы

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \gamma$$

немесе

$$E_a = 8,314 \cdot 5441,2 = 45237,9 \text{ Дж/моль немесе } 45,4 \text{ кДж/моль}$$

Реакцияның жылдамдық константаларын екі температурадағы біле тұрып, белсендіру энергиясын анықтауға болады.

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.17)$$

немесе

$$\lg(k_2/k_1) = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.18)$$

немесе

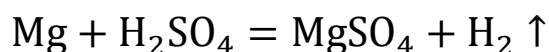
$$E_a = 2,3R \lg(k_2/k_1) \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (7.19)$$

Белсендіру энергияның мәні химиялық реакцияның жүру механизмі және кинетикасы туралы мәлімет береді: неқұрлым реакцияның белсендіру энергиясы төмен, реакцияның

жылдамдығы соқұрлым жоғары. Мысалы, катализатор реакцияның белсендіру энергиясын төмендетеді, ал бұл жағдай реакцияның жылдамдығын арттырады.

#### 7.4 Гетерогенді химиялық реакциялардың кинетикасы

Гетерогенді химиялық реакциялар фазалар шекарасында жүреді. Мысалы, металдарды қышқылдарда еру үдерісі металл бетінде жүреді:



Гетерогенді химиялық реакция жүру үшін төмендегі жағдайлар орындалуы қажет:

1) әрекеттесуші заттар (реагенттер) фазалар шекарасына тасымалдануы қажет, яғни *диффузия* нәтижесінде қатты заттың бетіне тасымалдануы;

2) реагент қатты заттың бетімен әрекеттесуі қажет, яғни химиялық реакция жүруі тиіс;

3) реакция нәтижесінде түзілген өнімдер қатты фаза бетінен ерітінді көлеміне кері тасымалдануы қажет, яғни өнімдердің кері диффузиясы болуы керек.

Сонымен, *гетерогенді реакциялар – бұл фазалар шекарасында жүретін реакциялар.*

Гетерогенді реакциялардың жылдамдығы араластыруға тәуелді, неқұрлым араластыру жылдамдығы жоғары, химиялық реакцияның жылдамдығы соқұрлым жоғары болады. Ерітіндіні араластырғанда жүйеде өнімдер мен реагенттердің концентрациялары жүйе көлемінде бірдей таралып, теңеседі. Бірақ қатты фазаның өте жақын ауданында араласу үдерісіне қатыспайтын қабат қалады. Бұл қабаттағы концентрацияның теңесуі *диффузия* нәтижесінде іске асырылады.

*Диффузия – бұл жүйенің жоғары концентрациялы ауданынан төмен концентрациялы ауданға заттар бөлшектерінің өзіндік тасымалдану үдерісі.*

Араластыру үдерісіне қатыспайтын қабатты *диффузиялық қабат* деп атайды, бұл ауданда ерітінді көлеміне қарағанда концентрация жоғары болады. Егер диффузиялық қабаттағы концентрацияны  $C_0$  деп алса, ерітінді көлемінде концентрацияны  $C$  деп белгілесе, онда неқұрлым  $(C_0 - C)$  айырымы жоғары болса,

бөлшектердің диффузиялық қабаттан диффузия жылдамдығы соғұрлым жоғары болады.

Сандық жағынан гетерогенді реакцияның жылдамдығы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\frac{dC}{dt} = kS(C_0 - C) \quad (7.20)$$

немесе

$$\vartheta = dC/dt = \frac{DS}{\delta dt} (C_0 - C) = K(C_0 - C) \quad (7.21)$$

Бұл теңдікті А.Н. Шукарев еріту үдерісін зерттеу нәтижесінде алған.

Бұл теңдіктерде:

$dC/dt$  – химиялық реакцияның жылдамдығы;

$k$  – еріту коэффициенті, ол  $D$  – диффузия коэффициентіне және диффузиялық қабаттың қалыңдығына ( $\delta$ ), яғни  $D/\delta$  тәуелді;

$S$  – фазалар шекарасының беттік ауданы;

$K = DS/\delta$  – бұл тұрақты жүйенің шамаларына және табиғатына тәуелді.

Гетерогенді химиялық реакцияларды сипаттайтын 7.20, 7.21 – теңдіктер Фик заңдарымен байланысты.

*Фиктің бірінші заңы* стационарлық ағым жағдайындағы концентрация айрымы нәтижесінде беттік ауданның бір бірлігінен өтетін заттың диффузия жылдамдығын сипаттайды.

Математикалық түрде бұл заңдылық былай өрнектеледі:

$$dn/dt = -DSdC/dx \quad (7.22)$$

$dn/dt$  – бір бірлік тәуелділігінде азалар шекарасынан тасымалданатын зат мөлшері (моль).

*Фиктің екінші заңы* бір нүктеге сәйкес концентрацияның уақытқа тәуелділігін сипаттайды:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (7.23)$$

Гетерогенді химиялық реакцияның жылдамдығына әсер ету үшін реакцияның ең баяу сатысын білу қажет, яғни лимиттеуші сатысын және осы сатыға әсер етуі қажет.

Әр реакция үшін лимиттеуші саты әртүрлі болуы мүмкін. Бір реакциялар үшін бұл ерітінді көлемінен беттік шекараға

реагенттің диффузиясы, екінші реакциялар түріне керісінше өнімдерді фазалар шекарасынан көлемге диффузиясы болуы мүмкін. Бұл жағдайда химиялық реакция *диффузиялық режимде (жағдайда)* жүреді деп есептеледі.

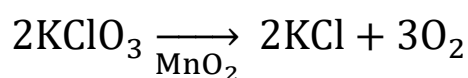
Басқа реакциялар түрлеріне баяу сатысы реагенттердің өзара әрекеттесуі болуы мүмкін, яғни химиялық үдеріс жүру сатысы, бұл кезде химиялық реакция *кинетикалық режимде (жағдайда)* жүреді дейді.

Гетерогенді химиялық реакцияларға төмендегі реакцияларды жатқызуға болады:

1) қатты заттарды сұйық заттарда еріту, реакция қатты заттың бетінде жүреді:



2) топохимиялық реакциялар, бұл реакциялар қатты зат/қатты зат шекарасында жүреді (бастапқы зат және өнімде қатты заттар). Бұл реакцияларға ыдырау (айырылу) реакцияларын жатқызуға болады. Мысалы,



Топохимиялық реакцияларда бастапқы уақытта беттік шекара болмайды, ол тек уақыт өте жүйеде өнімдер түзілгенде пайда болады. Топохимиялық реакциялар беттік шекарада өтетін және оның ауданы уақытқа тәуелді өзгеріп отыратын болғандықтан, бұл реакциялар түрлерінде концентрация ұғымы болмайды. Осыған байланысты химиялық реакцияның жылдамдығы заттың уақытқа тәуелді өзгеру үдерісімен анықталады:

$$\vartheta = d\alpha/dt$$

$\alpha$  – бастапқы заттың көлемдік немесе массалық үлесі.

## 7.5 Катализ. Негізгі түсініктер. Катализатордың химиялық реакция жылдамдығына әсері

*Катализ* – бұл белгілі заттар (катализаторлар) қатысында химиялық реакцияның жылдамдығының өзгеру құбылысы.

*Катализатор (өршіткіш)* – бұл химиялық реакцияның жылдамдығын өзгертетін, бірақ өнім құрамына кірмейтін заттар.

Катализаторлар қатысында жүретін химиялық реакцияларды *катализдік реакциялар* деп атайды.

Катализатор аралық өнімдер құрамына кіруі, химиялық реакцияға бірнеше рет қатысуы мүмкін, бірақ оның мөлшері жүйе құрамында басқа компоненттерге қарағанда төмен болады.

Катализаторлар ролін атомдар, молекулалар, иондар атқара алады.

1. Катализатор химиялық байланыстар (ковалентті, сутекті) әсерінен химиялық реакцияның элементарлық актісіне белсенді қатыса алады. Бұл жағдайда реагенттің біреуімен немесе бірнешеуімен активті (белсенді) комплекс түзуі мүмкін әр әрекеттесуден кейін бөлініп шығып, қайта реакцияға түсе алады.

2. Катализаторлар химиялық реакцияның стехиометрлік коэффициенттеріне әсер етпейді.

3. Катализатор талғағыш (селективті) болады, яғни ол тек бір реакцияның жылдамдығына әсер етеді.

4. Катализатор химиялық реакцияның белсендіру энергиясын төмендетеді.

5. Катализатор тепе-теңдік константаның мәніне әсер етпейді, бірақ тепе-теңдік орнау уақытын жылдамдатады, себебі бірдей дәрежеде тура және кері реакцияның жылдамдықтарына әсер етеді.

6. Катализатор құрамына қосымша қосылыстар қосқанда олардың белсенділігі артады. Қосымша қосылыстарды *промоторлар* деп атайды.

Катализаторлар *оң* болады, олар химиялық реакцияның жылдамдығын арттырады, сонымен қатар *теріс* катализаторларда болады, олар химиялық реакцияның жылдамдығын төмендетеді (ингибиторлар) немесе тежелтеді дейді. Мысалы, өндірісте металдар коррозиясын төмендету үшін түрлі ингибиторлар қолданылады. Бос радикалдардың әсерінен тірі организмдердің клеткаларының бұзылуын тежелту үшін антиоксиданттар қолданылады.

Осыған байланысты *оң катализ* және *теріс катализді* ажыратады.

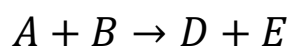
Сонымен қатар катализді *гомогенді* және *гетерогенді* деп бөледі.

Катализатормен әрекеттесуші заттар бір фазада болатын болса, онда оны *гомогенді катализ* деп атайды.

Гомогенді катализдің негізгі қағидасының бірі бұл әрекеттесуші заттар катализатормен әрекеттесіп, тұрақсыз қосылыс түзу нәтижесінде химиялық реакцияның жылдамдығы төмендейді, яғни химиялық реакцияның механизмінің өзгеруі белсендіру энергияның ( $E_a$ ) төмендеуіне келтіреді.

Сызбанұсқа түрінде бұл қағиданы былай сипаттауға болады:

төмендегі реакция жүреді:



Осы реакция ортасына катализатор ( $K$ ) қосылады, бұл катализатор әрекеттесуші заттармен аралық қосылыс түзеді, оның сызанұсқасын төмендегідей өрнектеуге болады:



Түзілген аралық қосылыс ыдырайды, ал катализатор бос күйінде бөлініп шығады.

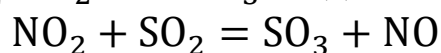
Химиялық реакцияның сатысы көбейгенмен реакцияның жылдамдығы артады. Себебі  $A$  мен  $B$  өзара тура әрекеттесу реакциясына қарағанда аралық қосылыстың түзілуімен ыдырау өте төмен белсендіру энергиялар шамасында жүреді. Белсендіру энергияның шамасының төмендеуі реакцияның жылдамдығын арттырады.

Гомогенді катализдің жүру механизмін күкірт қышқылын нитрозды әдісімен өндіруді мысал ретінде қарастыруға болады. Бұл үдерісте катализатор ретінде  $NO$  (газ) қолданылады. Катализатор қатысында күкірт қышқылының түзілу реакциясы сатылап жүреді:

Бастапқыда  $NO \rightarrow NO_2$  дейін тотығады:



Содан кейін  $NO_2$   $SO_2$  – ні  $SO_3$ -ке дейін тотықтырады:



Реакция нәтижесінде NO – катализатор бос күйінде бөлініп шығады, ал  $SO_2 \rightarrow SO_3$ -ке дейін тотығу реакцияның жылдамдығы реакцияның белсендіру энергиясының төмендету нәтижесінде жоғарлайды.

### *Гетерогенді катализ.*

Гетерогенді катализдік үдерістерге қатты зат/газ, қатты зат/сұйықтық фазалар шекарасында жүретін катализдік реакциялар жатады. Гетерогенді катализ өндірісте кеңінен қолданылады, себебі үздіксіз жүретін өндірістік үдерістерде оларды өзге фазадан бөліп алу қиынға соқпайды.

Гетерогенді катализдік реакциялардың механизмі күрделі үдерістерге жатады. Маңызды сатыларының бірі ол реагенттердің катализаторлардың беттік ауданымен әрекеттесуі. Сондықтан, гетерогенді катализде катализатордың беттік ауданының шамасы, оның күйі, белсенді орталықтар саны маңызды орын алады. Бұл жағдай жүйеде әрекеттесуші заттар катализатордың бетінде әрекеттеседі. Гетерогенді катализ іске асырылудың маңызды жағдайы ол адсорбция.

*Адсорбция – бұл заттардың фазалар шекарасында концентрлену (сіңірілу) құбылысы. Сіңірілетін затты адсорбат деп атайды, ал беттік ауданында адсорбция құбылысы байқалатын затты – адсорбент дейді.*

Адсорбцияны былай ажыратады:

*Физикалық адсорбция – бұл адсорбция жағдайында адсорбат молекулалары адсорбенттің (катализатордың) бетімен әлсіз вандер-ваальс күштерімен байланысады, қайтымды үдеріске жатады және жылу эффектісімен сипатталады, яғни шамасы 40 кДж/моль – ден төмен болады. Мысалы, оттектің көміртегі бетінде температура 68 К физикалық адсорбциясының энергиясы 15,5 кДж/моль-ге тең.*

*Химиялық адсорбция немесе хемосорбция, бұл құбылыс жағдайында адсорбцияланған молекулалар мен катализатор бетіндегі атомдар арасында валенттік күштер пайда болады; хемосорбция қайтымсыз үдерістерге жатады және жылу эффектісі 80 кДж/моль-ден жоғары болады. Мысалы, температура 273 К оттектің көміртегі хемосорбциясының жылу эффектісі 300 кДж/мольге дейін артады.*

Көбіне катализатордың барлық беттік ауданы каталиттік қасиетке ие болмайды, тек оның бетінің бір бөлігі каталиттік қасиет көрсете алады – оларды *белсенді орталықтар* деп атайды.

Катализаторлардың белсенділіктерін жоғарлату мақсатында олардың құрылымына каталиттік қасиеттері жоқ, бірақ катализатордың белсенділігін арттыратын заттар қосады, оларды *промоторлар (модификаторлар)* деп атайды.

Промоторлар катализатордың белсенді орталықтарының санын сақтап және жоғарлатып, катализаторлардың беттік күйіне әсер етеді. Мысалы, темірге промотор ретінде хром немесе торийді қосады.

Катализатордың шығынын төмендету үшін оны жоғары кеуекті бейтарап төсеніш бетіне жұқа қабат етіп салады (пемза, асбест т.б.), оларды *трежер* деп атайды.

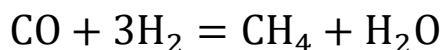
Катализаторлар (өршіткіштер) бетінде химиялық үдерістер жүргенде катализатор бетінде оның *улану құбылысы* байқалады.

Катализаторларды уландыратын заттар *катализдік улар* деп аталады. Катализдік улар болуына байланысты катализдік синтез жүргізуде реагенттерді алдын-ала тазарту қажет. Көп кездесетін катализдік уларға  $H_2S$ ,  $CO$ , су буы т.б. жатады.

Катализатордың құндылығы тек оның белсенділігімен бағаланбайды, оның ерекше, яғни талғағыш қасиеті болуы қажет. Түрлі катализаторлар қолданып реагенттердің бір түрінен әртүрлі өнімдер алуға болады. Мысалы, синтез-газдан ( $CO + H_2$ )  $ZnO/Cr_2O_3$  немесе  $CuO/Cr_2O_3$  катализаторын пайдаланып метанол алуға болады:



Катализатор ретінде никельді қолданғанда  $t = 230 - 450^\circ C$  метан алынады:



Жоғары талғағыш қасиетке *биокатализаторлар – ферменттер* ие, бұл катализ түрін *ферментативті катализ* деп атайды. Ферменттер ақуыздар сияқты макромолекулалардан тұрады. Макромолекулалар (глобулалар) құрамында белсенді орталықтар қалыптасытырылады, олар әрекеттесетін молекула (субстрат) құрамына кіріктіріліп үдерістің жүруін жылдамдатады.



*Гетерогенді-катализдік үдеріс бірнеше сатыда жүреді:*

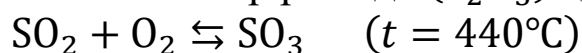
1) катализатор бетіне бастапқы (әрекеттесуші) заттар тасымалданады (диффузияланады);

2) катализатор бетінде бастапқы заттар адсорбцияланады;

3) химиялық реакция катализатор бетінде жүреді;

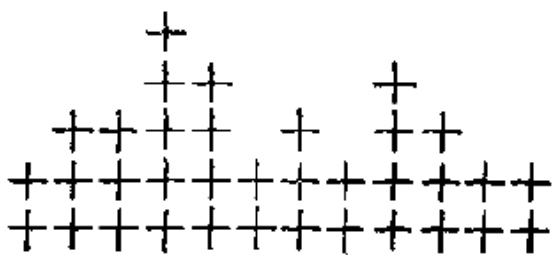
4) катализатордың ішкі бетінен реакция өнімдері десорбцияланады;

5) катализатордың сыртқы бетінен реакция өнімдері десорбцияланып, жүйе көлеміне тасымалданады. Мысал ретінде өндірісте күкірт қышқылын контактты әдісімен алуды қарастыруға болады. Катализатор ретінде ( $V_2O_5$ ) қолданылады.



*Гетерогенді катализді түсіндіретін теориялар.* Гетерогенді катализ теориясы бойынша катализатор бетінде реакция нәтижесінде алдымен аралық қосылыс (белсенді комплекс) түзіліп, кейін ол өнімдер түзе ыдырайды деген көзқарас жатады. гетерогенді катализді түсіндіретін бірнеше теория бар.

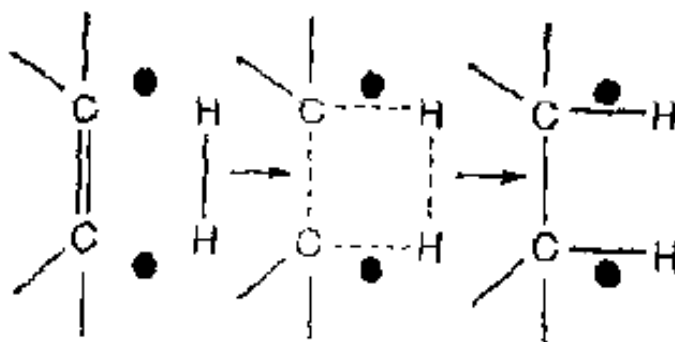
*Мультиплетті теория,* оны А.А.Баландин 1917 ж. ұсынған. Бұл теория бойынша катализатор бетінен шың тәрізді шығып тұратын атомдар немесе атомдар тобы белсенді катализатордың рөлін атқарады.



Сурет 7.4 – Катализатор бетінен шығып тұратын белсенді орталықтар

Суретте қанықпаған органикалық заттың гидрлеу реакциясы көрсетілген.

Бұл суреттен қос байланыспен байланысқан екі көміртек атомы сутек атомдары адсорбцияланған орталықтарда адсорбцияланып, химиялық байланыс түзеді.



Сурет 7.5 – Дуплетті реакцияның сызбанұсқасы (● - белсенді орталықтар)

Н.Н.Кобозев 1939 ж. *белсенді ансамбльдер теориясын* ұсынған. Бұл теория бойынша катализдік үдеріс *белсенді ансамбльдер* деп аталатын атомдар тобында жүреді. *Белсенді орталықтар* кристалдық тордың элементтері емес және олар катализатордың бетінің белгілі көлемінде, яғни *миграция аймағы* деп аталатын ауданда, дербес қозғалыста болады. Миграция аймақтары катализаторда қоспалар, микрожарықтар, беттік ауданның әртекті болуына байланысты потенциалдық тосқаулармен шектеледі.

*Катализдің электрондық теориясы* – бұл теория катализатор белсенділігін оның бетінде дербес немесе әлсіз байланысқан электрондар болуымен түсіндіріледі. Дербес электрондар болғандықтан бос валенттік пайда болады, олар реагенттің адсорбциясына мүмкіндік туғызады, нәтижесінде атомдар және радикалдар пайда болады. Дербес атомдар мен радикалдардың әрекеттесу нәтижесінде реакция өнімдері пайда болады. Бұл теорияның авторлары С.З.Рогинский және Ф.Ф.Волькенштейн (1940). Электрондық теория *d* – элементтердің белсенділігін түсіндіреді.

## 7.6 Химиялық реакция тақырыбына арналған мысалдар мен есептер

*Мысал 1.* Көлемі 2,0 л ерітіндіде жүріп жатқан гомогенді реакцияның бастапқы реагенттің мөлшері 5 секундта 6 мольден

2,5 мольге дейін өзгерген. Осы реакцияның орташа жылдамдығын есептеңіз.

*Шешуі.* Бұл есепті шешу үшін 7.1-теңдікті пайдалану қажет, яғни:

$$\bar{v} = \Delta n / V \Delta t = (6,0 - 2,5) / 5 \cdot 2 = 0,35 \text{ моль/л}$$

*Мысал 2.* Мына  $2\text{SO}_{2\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{SO}_{3\text{г}}$  реакцияның орташа жылдамдығын есептеңіз, егер  $\text{SO}_2$  – бастапқы концентрациясы 10 секунд аралығында 0,2 моль/л ден 0,05 моль/л дейін өзгерсе.

*Шешуі.* Анықтама бойынша орташа жылдамдық мына теңдікпен анықталады:

$$\bar{v} = \pm \Delta C / \Delta t = (0,05 - 0,20) / 10 = 0,015 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

*Мысал 3.* Мына реакцияның:



барысында әрбір бес минутта түзілген  $K$  затының концентрациясы анықталған. Алынған мәліметтер кестеде келтірілген:

Уақыт, минут	0	5	10	15
$K$ затының концентрациясы, моль/л	0,00	0,40	0,70	0,90

$K$  – заты бойынша:

- 1) бірінші және екінші;
- 2) екінші және үшінші уақыт аралығында химиялық реакцияның орташа жылдамдығын есептеңіз.

*Шешуі.* Есепті шығару үшін мына теңдікті пайдаланады:

$$1) \bar{v} = \Delta C / \Delta t = (0,70 - 0,40) / 5 = 0,06 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

$$2) \bar{v} = \Delta C / \Delta t = (0,90 - 0,70) / 5 = 0,04 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

*Мысал 4.* Реакция мына теңдеу бойынша  $A + 2B = 2K$  жүреді.  $A$  – затының бастапқы концентрациясы 0,5 моль/л,  $B$  – ның 1,0 моль/л тең болған. 20 секундтан кейін  $A$  затының концентрациясы 0,2 моль/л-ге дейін кеміген.

Реакцияның орташа жылдамдығын және дәл осы уақыттағы  $B$  – заттың концентрациясын анықтаңыз.

*Шешуі.* Есепті шешу үшін кесте құрылады.



Реакция теңдігі	$A$	$2B$	$2K$
Бастапқы конц., моль/л	0,5	1,0	0
Әрекеттескен, моль/л	-0,3	$2(-0,3)$	$2 \cdot 0,3$
Қалғаны, моль/л	0,2	0,4	0,6

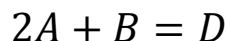
$A$  заты бойынша орташа жылдамдық мына теңдікпен анықталады:

$$\bar{v} = -\Delta C / \Delta t = (0,3 - 0,50) / 20 = 0,01 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

$B$  – заттың концентрациясы:

- 1)  $2 \cdot 0,3 = 0,6$  моль/л әрекеттескен;
- 2) қалғаны  $1,0 - 0,6 = 0,4$  моль/л.

*Мысал 5.* Реакция:



теңдеу бойынша жүреді.  $A$  заттың концентрациясы 1,5 моль/л,  $B$  – заттың 0,4 моль/л тең. Реакцияның жылдамдық константасы  $0,35 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ . Осы реакцияның жылдамдығын бастапқы уақытта және 25%  $B$  зат қалғанда есептеңіз.

*Шешуі.* Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес:

$$v = kC^2(A)C(B)$$

сонда бастапқы уақытқа сәйкес:

$$v_1 = 0,35 \cdot (1,5)^2 \cdot 0,4 = 0,315 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

25%  $B$  зат қалғанда:

$$0,4 \cdot 0,25 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$B$  заттың мөлшері мына шамаға кемиді:

$$0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ моль/л}$$

Теңдеуге сәйкес:

$$\begin{array}{l} 2A \text{-----} B \\ x \text{-----} 0,3 \\ x = 0,6 \text{ моль/л} \end{array}$$

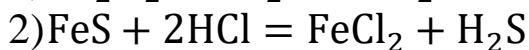
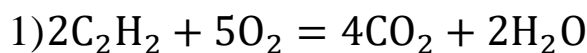
яғни  $A$  заттың концентрациясы мына шамаға кемиді:

$$1,5 - 0,6 = 0,9 \text{ моль/л}$$

Сондықтан:

$$\vartheta_2 = 0,35 \cdot (0,9)^2 \cdot 0,1 = 0,028 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

*Мысал 6.* Мына реакциялар үшін жылдамдық теңдіктерін жазыңыз.



*Шешуі.* Бірінші реакция гомогенді реакцияларға жатады, сондықтан оны сипаттайтын теңдік былай жазылады:

$$\vartheta = kC^2(\text{C}_2\text{H}_2)C^5(\text{O}_2)$$

Екінші реакция гетерогенді, себебі FeS қатты зат, оның мөлшері жылдамдық теңдігіне кіріктірілмейді:

$$\vartheta = kC^2(\text{HCl})$$

*Химиялық реакцияның жылдамдығына түрлі факторлардың әсері тақырыбына арналған мысалдар.*

*Мысал 1.*  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  реакциядағы көміртек (II) оксидінің концентрациясын 3 есе көбейтсе реакцияның жылдамдығы қалай өзгереді?

*Шешуі.* Реакцияның жылдамдығы К. Гульдберг және П. Вааге ережесі бойынша мына теңдікпен анықталады:

$$\vartheta = k[\text{CO}]^2[\text{O}_2]$$

$[\text{CO}]$  – ның концентрациясын 3 есе көбейткенде оның концентрациясы  $[3\text{CO}]$  – тең болады. Осы мәнді алдындағы теңдікке қойып, төмендегі теңдікті алуға болады.

$$\vartheta = k[3\text{CO}]^2[\text{O}_2] = 9k[\text{CO}]^2[\text{O}_2]$$

яғни,  $[\text{CO}]$  – концентрациясын 3 есе көбейткенде реакция жылдамдығы 9 есе артады.

*Мысал 2.*  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  реакциядағы оттектің концентрациясын 2 есе төмендеткенде реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

*Шешуі.* Әрекеттесуші массалар заңы бойынша реакция жылдамдығы:

$$v = k[\text{CH}_4][\text{O}_2]^2$$

Осы жүйеде оттектің концентрациясын 2 есе төмендегенде оның концентрациясы  $[1/2 \text{O}_2]$  тең болады, сонда:

$$v = k[\text{CH}_4][1/2 \text{O}_2]^2 = 1/4 k[\text{CH}_4][\text{O}_2]^2$$

Яғни, реакция жылдамдығы 4 есе кемиді.

*Мысал 3.*  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  реакция жүйесінің көлемін 2 есе көбейткенде тура реакция жылдамдығы қалай өзгереді?

*Шешуі.* Әрекеттесуші массалар заңы бойынша реакцияның жылдамдығы мына теңдікпен анықталады:

$$v = k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$$

Жүйе көлемін көбейткенде жүйеде әр әрекеттесуші заттың концентрациясы (моль/л), яғни бір көлем бірлігіне шаққанда кемиді, бұл мысалда реакцияға қатысушы заттардың концентрациясы 2 есе кемиді, сонда:

$$v = k[1/2 \text{SO}_2]^2[1/2 \text{O}_2] = 1/8k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$$

Яғни, реакция жылдамдығы 8 есе кемиді, себебі концентрация кеміген сайын әрекеттесуші заттардың соқтығысуы төмендейді.

*Мысал 4.*  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  реакция жүйесінің көлемін 3 есе кеміткенде тура реакцияның жылдамдығы қалай өзгереді?

*Шешуі.* Тура реакцияның жылдамдығы мына теңдікпен анықталады:

$$v = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

Жүйе көлемін төмендеткенде жүйедегі әр әрекеттесуші заттың концентрациясы (моль/л) артады, сонда:

$$[\text{N}_2] = [3\text{N}_2], \quad [\text{H}_2] = [3\text{H}_2]$$

ал жылдамдық:

$$v = k[3\text{N}_2][3\text{H}_2]^3 = 81k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

Яғни реакция жылдамдығы 81 есе артады (көлем кішірейеді, соқтығысу жоғарлайды).

*Мысал 5.* Газдық фазада жүретін  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  реакция жүйесінің қысымын 3 есе жоғарлатқанда реакцияның жылдамдығы қалай өзгереді?

*Шешуі.* Жүйе қысымын 3 есе жоғарлатқанда, жүйе көлемі 3 есе төмендейді, ал жүйедегі әрекеттесетін заттың концентрациялары 3 есе артады. Сонда,

$$v = k[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]$$

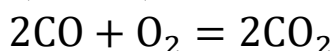
қысымды артырғанда:

$$[\text{HCl}] = [3\text{HCl}], \quad [\text{O}_2] = [3\text{O}_2]$$

$$v = k[3\text{HCl}]^4[3\text{O}_2] = 243k[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]$$

яғни реакция жылдамдығы 243 есе артады.

*Мысал 6.* Мына реакцияның:



қысымын 3 есе жоғарлатса тура және кері реакциялардың жылдамдықтары қалай өзгереді?

*Шешуі.* Қысымды жоғарлатқанда көлем кемиді, осыған сәйкес әрекеттесуші заттардың концентрациясы жоғарлайды, келтірілген мысалда 3 есе. Сонда реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші массалар заңына сәйкес:

$$v_1 = k_1 C^2(\text{CO}) \cdot C(\text{O}_2)$$

есеп мазмұны бойынша:

$$v_1 = k_1 [3C(\text{CO})]^2 \cdot [3C(\text{O}_2)]$$

$$v_1 = k_1 27C^2(\text{CO}) \cdot C(\text{O}_2)$$

Тура реакцияның жылдамдығы 27 есе артады. Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес кері реакцияның жылдамдығы:

$$v_2 = k_2 C^2(\text{CO}_2)$$

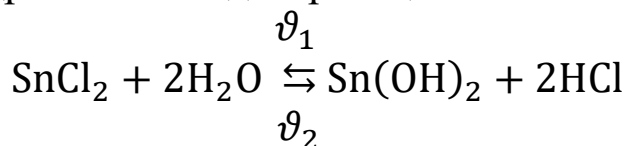
қысымды жоғарлатқанда:

$$v_2 = k_2 [3C(\text{CO}_2)]^2 = 9k_2 C^2(\text{CO}_2)$$

Кері реакцияның жылдамдығы 9 есе артады.

*Мысал 7.*  $\text{SnCl}_2$  сулы ерітіндісін 3 есе сұйылтқанда толық гидролиз үдерісінің тура және кері реакцияларының жылдамдықтары қалай өзгереді?

*Шешуі.* Гидролиз төмендегі реакция бойынша жүреді:



Ерітіндіні сұйылтқанда концентрация кемиді, яғни есеп мазмұны бойынша:

$$[\text{SnCl}_2] = [1/3\text{SnCl}_2]; \quad [\text{HCl}] = [1/3 \text{HCl}]$$

Тура реакция үшін:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= k_1[\text{SnCl}_2] \\ \vartheta_1 &= k_1[1/3\text{SnCl}_2] \end{aligned}$$

яғни тура реакцияның жылдамдығы 3 есе кемиді.

Кері реакцияның жылдамдығы:

$$\vartheta_2 = k_2[1/3\text{HCl}]^2 = 1/9[\text{HCl}]$$

яғни кері реакцияның жылдамдығы 9 есе кемиді. Жалпы гидролиз үдерісінің жылдамдығы жоғарлайды.

*Химиялық реакцияның жылдамдығының температураға тәуелділігі.*

*Мысал 1.* Жүйе температурасын  $30^\circ\text{C}$  – дан  $70^\circ\text{C}$  – ға дейін көтергенде химиялық реакцияның жылдамдығы қалай өзгереді? Температуралық коэффициент 2 тең.

*Шешуі.* Вант – Гофф ережесі бойынша:

$$\vartheta_{T_2} = \vartheta_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 70 - 30 = 40^\circ\text{C}$$

$$\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = 2^{\frac{40}{10}} = 2^4 = 16 \text{ есе артады.}$$

*Мысал 2.* Жүйенің температурасын  $40^\circ\text{C}$  жоғарлатқанда химиялық реакцияның жылдамдығы 81 есе артқан. Температуралық коэффициентті анықтаңыз.

*Шешуі.* Есеп мазмұны бойынша:

$$\Delta T = 40^\circ\text{C}$$

Вант-Гофф теңдігі бойынша:

$$\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

$$\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = 81 = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$



немесе

$$\begin{aligned}81 &= \gamma^{\frac{40}{10}} \\ \gamma^4 &= 81 \\ \gamma &= 3\end{aligned}$$

*Мысал 3.* Температура  $30^{\circ}\text{C}$  болғанда химиялық реакция 25 мин. жүрсе, ал температура  $50^{\circ}\text{C}$  болған кезде реакция 4 мин. жүреді. Реакцияның температуралық коэффициентін есептеңіз.

*Шешуі.* Вант – Гофф ережесі бойынша:

$$\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Температураны жоғарлатқанда реакция жылдамдығы артады, яғни реакция тезірек жүреді, сондықтан:

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{t_1}{t_2} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Мұнда:

$t_1$  – реакцияның төмен температурада жүретін уақыты (мин, с);

$t_2$  – реакцияның жоғары температурада жүретін уақыты.

Сонда:

$$\begin{aligned}\frac{25}{4} &= \gamma^{\frac{20}{10}} \\ 6,25 &= \gamma^2 \\ \gamma &= 2,5 \\ \Delta T &= 50 - 30 = 20\end{aligned}$$

*Мысал 4.* Реакцияның температуралық коэффициенті  $\gamma = 3$  тең. Реакцияның жылдамдығын 27 есе төмендету үшін температураны неше градусқа өзгерту қажет?

*Шешуі.* Вант-Гофф ережесі бойынша:

$$\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Сондықтан:

$$\begin{aligned}27 &= 3^{\frac{\Delta T}{10}} \\ \Delta T &= 30\end{aligned}$$

яғни жүйенің температурасын  $30^{\circ}\text{C}$  төмендету қажет.

*Мысал 5.* Химиялық реакцияның белсендіру энергиясы 191 кДж/моль. Температураны 330 К – нен 400 К – ге дейін арттырғанда химиялық реакцияның жылдамдық константасы қалай өзгереді?

*Шешуі.* Жылдамдық константасымен белсендіру энергиясы арасындағы тәуелділік Аррениус теңдігімен анықталады, яғни:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$2,3 \lg k = 2,3 \lg A - \frac{E_a}{RT}$$

Реакция екі температурада жүреді:

$$2,3 \lg k_2 = 2,3 \lg A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (1)$$

$$2,3 \lg k_1 = 2,3 \lg A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (2)$$

Бірінші теңдіктен екінші теңдікті алып тастаса, онда:

$$2,3 \lg k_2 - 2,3 \lg k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1} \quad (3)$$

немесе

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$R = 8,314$  Дж/моль·К;  $E_a = 191 \cdot 10^3$  Дж/моль. Есепте берілген барлық сандарды (3) – теңдікке қойып, есептің жауабын алуға болады:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{191 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314} \left( \frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 5,6 \cdot 10^5$$

реакцияның жылдамдығы осындай шамаға өзгереді.

*Мысал 6.* Азот (V) оксидінің ыдырауы мына теңдеу бойынша жүреді:



температура 308 К тең болғанда жылдамдық константасы  $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  тең;  $T = 328\text{К}$ ;  $k_2 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  тең болған. Осы реакцияның активтену энергиясын есептеңіз.

*Шешуі.* Есепті шешу үшін Аррениус теңдігін пайдалану қажет. Алдында талқыланған есепте 3-теңдікті пайдаланып  $E_a$  есептеп алуға болады:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\begin{aligned} \lg \frac{1,50 \cdot 10^{-3}}{1,34 \cdot 10^{-4}} &= \frac{E_a}{2,3 \cdot 8,314} \left( \frac{1}{308} - \frac{1}{328} \right) = 1,05 = \\ &= \frac{E_a}{2,3 \cdot 8,314} \cdot 0,0002 \end{aligned}$$

$$E_a = 100391 \text{ Дж/моль} = 100,4 \text{ кДж/моль}$$

*Мысал 7.* Азот (V) оксидінің ыдырауы мына теңдеу бойынша жүреді:



температура 328К жылдамдық константасы  $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , белсендіру энергиясы  $E_a = 100,4 \text{ кДж/моль}$ . Температура  $100^\circ\text{C}$  тең болғандағы реакцияның жылдамдық константасын есептеңіз.

*Шешуі.* Есепті шешу үшін алдындағы теңдікті пайдалануға болады.

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg k_2 - \lg k_1 = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg k_2 = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \lg k_1$$

$$T_2 = 273 + 100 = 373 \text{ К}$$

Сонда

$$\lg k_2 = \frac{100391}{2,3 \cdot 8,314} \left( \frac{1}{328} - \frac{1}{373} \right) + \lg 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg k_2 = 1,57 - 2,82 = -1,25$$

$$k_2 = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$$

## 7.7 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

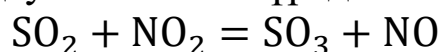
1. Мына реакциялар үшін тура және кері реакцияларының жылдамдықтарын сипаттайтын теңдіктерін жазыңыз:

- 1)  $\text{CO}_r + \text{H}_2\text{O}_r = \text{CO}_{2r} + \text{H}_{2r}$ ;
- 2)  $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ ;
- 5)  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

2. Мына реакциялар үшін химиялық реакцияларының кинетикалық теңдіктерін жазыңыз:

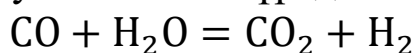
- 1)  $4\text{HCl}_r + \text{O}_{2r} = 2\text{H}_2\text{O}_r + 2\text{Cl}_{2r}$ ;
- 2)  $\text{CaO}_k + \text{CO}_{2r} = \text{CaCO}_{3k}$ ;
- 3)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ;
- 4)  $\text{CO}_{2r} + \text{C}_k = 2\text{CO}_r$ .

3. Реакция мына теңдеу бойынша жүреді:



$[\text{SO}_2]$  -нің бастапқы концентрациясы 1,5 моль/л тең болған, ал 30с кейін оның концентрациясы 0,9 моль/л кеміген. Реакцияның орташа жылдамдығы нешеге тең болғаны?

4. Реакция мына теңдеу бойынша жүреді:



реакция басталғаннан кейін 80 с өткенде сутектің концентрациясы 0,24 моль/л, ал 2 мин 8 с кейін, 0,28 моль/л тең болған. Реакцияның орташа жылдамдығын есептеңіз.

5. Көлемі 0,5 л ыдыста әлдебір гомогенді реакция жүргенде бір реагенттің мөлшері 10 мольден 4 мольге дейін 20 секунд аралығында кеміген. Осы реакцияның орташа жылдамдығын есептеңіз.

6. Көлемі 2,0 л колбаға азот (II) оксиді мен оттегі жіберілген. Реакция нәтижесінде 4 минутта оттектің мөлшері 0,2 мольге кеміген. Реакцияға қатысқан заттар және өнім бойынша жылдамдығын есептеңіз

Ж. 0,025 моль/л·мин; 0,05 моль/л·мин; 0,05 моль/л·мин

7. Көлемі 0,5 л колбаға көміртек (II) оксиді және оттегі жіберілген. Реакция нәтижесінде 20 секундта көміртек (IV) оксидінің мөлшері 0,05 мольге артқан. Реакция жылдамдығын реакцияға қатысқан заттар және өнім арқылы анықтаңыз.

Ж. 0,0025 моль/л·с; 0,005 моль/л·с; 0,005 моль/л·с.

8. Мына реакциялар жүріп жатқан жүйенің қысымын 3 есе арттырса, тура және кері реакциялардың жылдамдықтары қалай өзгереді:

- 1)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ ;
- 2)  $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ;
- 3)  $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ ;
- 4)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ;
- 5)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

9. Мына реакциялар жүріп жатқан жүйенің көлемін 2 есе кішірейтсе тура және кері реакциялардың жылдамдықтары қалай өзгереді:

- 1)  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ ;
- 2)  $2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$ ;
- 5)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ .

10. Берілген тұздардың:

- 1)  $\text{HgCl}_2$ ;
- 2)  $\text{FeCl}_3$ ;

3)  $\text{SnCl}_4$  сулы ерітінділерін 2 есе сұйылтқанда толық гидролиз үдерісінің тура және кері реакцияларының жылдамдықтары қалай өзгереді?

11. Мына реакцияның  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  жылдамдығын 1000 есе артыру үшін қысымды неше есе жоғарлату керек?

12. Реакция нәтижесінде бір көлем бірлігінде 3,4 г аммиак түзілген, дәл осы жағдайда басқа ыдыста 3,4 г фосфин түзілген. Қай реакцияның жылдамдығы жоғары?

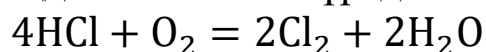
13.  $A + B \rightarrow D$  реакцияның бастапқы уақытта  $A$  мен  $B$  концентрациялары бірдей және  $0,15$  моль/л, ал жылдамдық константасы  $0,95$  л/моль · с тең. Реакцияның бастапқы жылдамдығын есептеңіз.

14. Көлемі  $0,5$  л ыдысқа  $0,35$  моль  $A$  реагент және  $1,05$  моль  $B$  реагенті қосылған.  $A + B \rightarrow D$  реакцияның бастапқы жылдамдығын есептеңіз, егер жылдамдық константасы  $1,1 \cdot 10^{-4}$  л/моль · с.

15. Реакция былай жүреді:  $2A + 3B \rightarrow D$ . Белгілі бір уақытта  $A$  затының концентрациясы  $0,3$  моль/л кеміген.  $B$  затының концентрациясы қалай өзгереді?

16. Көлемі  $2,0$  л ыдыста  $4,5$  моль  $A$  мен  $3,0$  моль  $B$  заттар араластырылған. Олар өзара мына реакция бойынша әрекеттеседі:  $A + B \rightarrow D$ .  $20$  с кейін  $D$  заттың  $2,0$  молі түзілген. Реакцияның орташа жылдамдығын есептеңіз.  $A$  мен  $B$  заттардың реакция аяқталғаннан кейін қандай мөлшері қалған?

17. Реакция мына теңдік бойынша жүреді:



Біраз уақыттан соң реакцияға қатысатын заттардың концентрациялары мына сандарға тең болған.

$[\text{HCl}] = 0,25$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,2$  моль/л;  $[\text{Cl}_2] = 0,1$  моль/л.

Реагенттердің бастапқы концентрацияларын анықтаңыз.

18. Мына реакцияда:  $A + B + C = D$ . Реакцияға қатысатын заттардың бастапқы концентрациялары:  $[A] = 1$  моль/л;  $[B] = 2$  моль/л;  $[C] = 0,8$  моль/л тең.  $A$  заттың концентрациясы  $10\%$  кемігенде реакция жылдамдығы бастапқы жылдамдыққа қарағанда қаншалықты өзгереді?

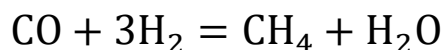
19. Көлемі  $10$  л ыдыста  $3,2$  г күкірт буы және  $6,4$  г оттегі қосылған.  $S + \text{O}_2 = \text{SO}_2$  реакцияда күкірттің  $10\%$  әрекеттескенде реакция жылдамдығы бастапқы жылдамдыққа қарағанда қаншалықты өзгереді?

20. Екі сынауық алынып екеуінеде бірдей мырыш түйіршіктері салынған. Бірінші сынауыққа  $1$  моль/л  $\text{HCl}$  ерітіндісі, екіншісіне  $1$  моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ерітінді құйылған. Қай сынауықта реакцияның жылдамдығы жоғары болады?

21. Екі колбаға концентрациялары бірдей тұз қышқылының бірдей көлемдері құйылып, біреуіне  $0,1$  г мырыш ұнтағы,

екіншісіне массасы 0,1г мырыш пластинасы салынған. Қай колбада реакцияның жылдамдығы жоғары, неліктен?

22. Мына реакцияның:



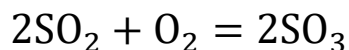
температуралық коэффициенті 2 тең. Осы реакция жүйесінің температурасын:

1) 20 °С;

2) 30°С;

3) 60°С артырғанда тура реакцияның жылдамдығы қалай өзгереді?

23. Мына реакцияның:



температуралық коэффициенті 3 тең. Тура реакцияның жылдамдығын:

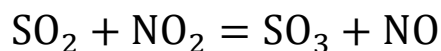
1) 3 есе;

2) 5 есе;

3) 16 есе жоғарлату үшін температураны неше градусқа арттыру қажет?

24. Реакцияның температурасын 20<sup>0</sup>С – қа жоғарылатқанда реакцияның жылдамдығы 3 есе артқан. Реакцияның температуралық коэффициентін есептеңіз.

25. Мына реакцияның:



температуралық коэффициенті 2 тең. Температура 20<sup>0</sup>С реакция 15 минутта аяқталады. Осы реакцияның температурасы:

1) 25°С;

2) 35°С;

3) 55°С тең болғанда реакция қандай уақытта аяқталады?

26. Температураны 10<sup>0</sup>С көтергенде химиялық реакцияның жылдамдығы 3 есе артады. Температура 20<sup>0</sup>С реакция жылдамдығы 0,05 моль/л · с тең. Осы реакцияның жылдамдағын төмендегі температураларда есептеңіз:

1) 40°С;

2) 60°С;

3) 0°С.

27. Әлде бір реакцияның температура 293 К жылдамдық константасы  $4,5 \cdot 10^{-4}$ , ал 303 К –  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  тең. Осы реакцияның активтену (белсендіру) энергиясын есептеңіз.

28. Әлде бір реакцияның температурасын  $400\text{ K}$   $800\text{ K}$ -ге дейін жоғарлатқанда жылдамдық константасы 80 есе артқан. Осы реакцияның активтену энергиясын есептеңіз.

29. Реакцияның активтену энергиясы  $150,5\text{ кДж/моль}$  тең. Температура  $298\text{ K}$  жылдамдық константасы  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$  тең. Температура  $328\text{ K}$  болғанда жылдамдық константасын есептеңіз.

30. Иодсутектің (HI) ыдырау реакциясының температура  $280^\circ\text{C}$  жылдамдық константасы  $7,96 \cdot 10^{-7}$  мин болады, ал  $300^\circ\text{C}$   $3,26 \cdot 10^{-6}$  мин болады. Осы реакцияның активтену энергиясын, температура  $290^\circ\text{C}$  жылдамдық константасын және температуралық коэффициентін есептеңіз.

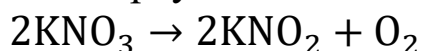


## 8 ХИМИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК

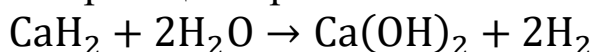
### 8.1 Химиялық тепе-теңдік. Тепе-теңдік константасы

Химиялық реакцияларды жүру бағытына қарай былай ажыратады:

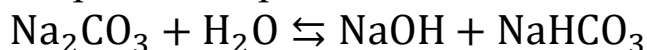
1) *қайтымсыз* – бір бағытта өзіндік жүре алатын реакциялар; Мысалы, нитраттардың ыдырауы:



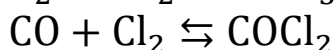
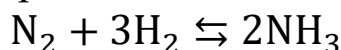
қайтымсыз гидролиз реакциялары:



2) *қайтымды* – тепе-теңдік күйде бола тұрып сырттан әсер етпейде екі бағытта да өзіндік жүре алатын реакциялар. Бұл қайтымды гидролиз реакциялары:

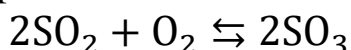


және басқа да реакциялар:

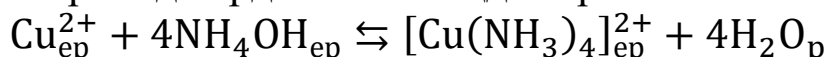


Гомогенді жүйелерде жүретін тепе-теңдіктерді *гомогенді тепе-теңдіктер* деп атайды.

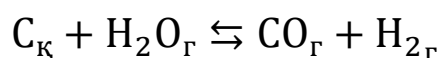
Мысалы, газдық жүйедегі тепе-теңдіктер:



немесе сулы ерітінділердегі тепе-теңдіктер:

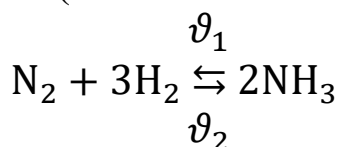


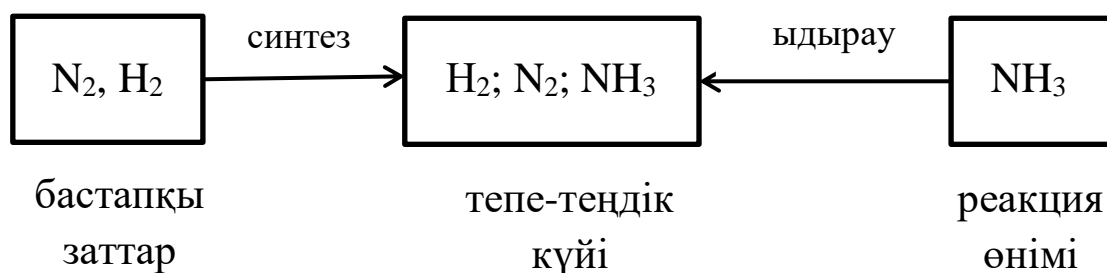
Қайтымды реакциялар гетерогенді жүйелерде де жүруі мүмкін, бұл тепе-теңдіктерді *гетерогенді тепе-теңдіктер* деп атайды. Мысалы,



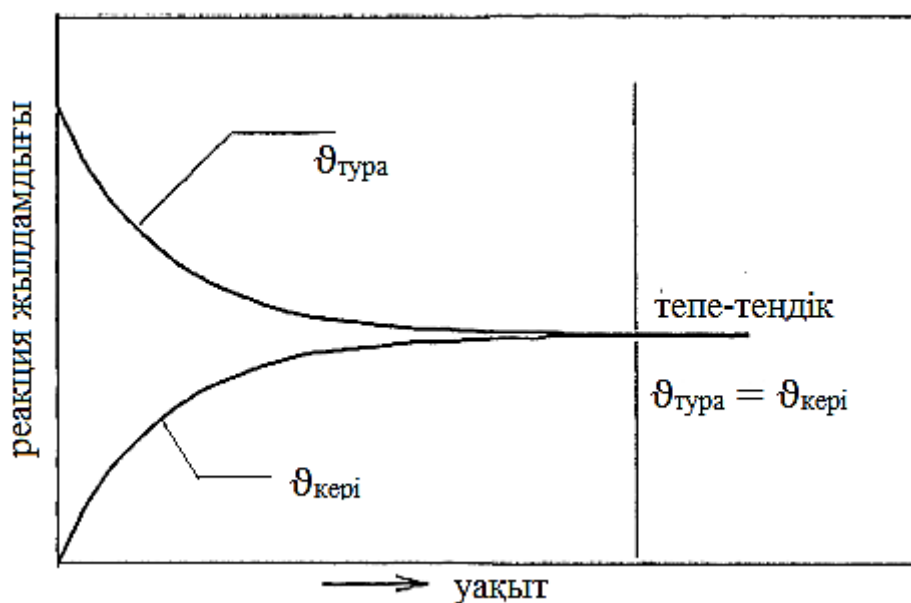
Көбіне көптеген реакциялар қайтымды реакцияларға жатады. Химиялық реакцияның жүру бағыты оның жүру жағдайымен (температура, қысым, әркеттесуші заттардың концентрациясы) анықталады.

Мысалы, аммиакты температура  $500^\circ\text{C}$  және қысым  $10\text{МПа}$  синтездегенде  $10\%$   $\text{NH}_3$  түзіледі, ал температура  $400^\circ\text{C}$  және  $p = 20\text{МПа}$  болғанда  $30\%$  (көлем бойынша)  $\text{NH}_3$  алынады.





Екі бағытта да жүре алатын реакцияларда реагенттердің өзара әрекеттесуі аяғына дейін жүрмейді (сурет). Бұл жағдай, әсіресе, гомогенді жүйелерде жүретін химиялық реакцияларға тән (аммиактың синтезі). Қайтымды химиялық реакцияда бастапқы уақытта тура реакцияның жылдамдығы өте жоғары болады. Жүйеде өнімдер түзе бастағанда кері реакция жүре бастайды, яғни реакция нәтижесінде түзілген өнімдер бастапқы заттарға ыдырай бастайды, өнімнің мөлшері аз болғандықтан реакция жылдамдығы төмен болады, яғни  $v_1 > v_2$ . Реакция барысында тура реакцияның жылдамдығы төмендейді, себебі жүйеде бастапқы заттардың концентрациясы төмендейді, ал кері реакцияның жылдамдығы артады, себебі өнімнің ( $\text{NH}_3$ ) концентрациясы жоғарлайды. Бір уақыт мерзімінде тура ( $v_1$ ) және кері ( $v_2$ ) реакциялардың жылдамдықтары бір-біріне тең болады, яғни жүйеде тепе-теңдік орнайды, яғни  $v_1 = v_2$ .



Сурет 8.1 – Тура және кері реакциялардың жылдамдығының өзгеруі

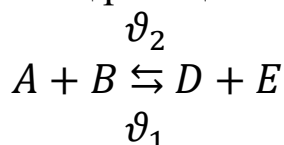
Реакциялық жүйеде тура ( $\vartheta_1$ ) және кері ( $\vartheta_2$ ) реакциялардың жылдамдықтары теңескен күй химиялық тепе-теңдік күй деп аталады.

Бұл жағдайда жүйеде бірдей жылдамдықтармен тура және кері реакциялар жүріп жатады, сондықтан бұл тепе-теңдікті *динамикалық* деп атайды. Жүйеде бұл кезде бастапқы заттардың (реагенттердің) және өнімдердің концентрациялары тұрақты болып қалады.

Аммиак синтезі мысалында көрсетілгендей, реакция жағдайын (температура, қысым) өзгертіп, тепе-теңдік күйін де өзгертуге болады. Сондықтан, практиканың негізгі мақсаты, технологиялық үдерістерде қайтымды реакциялардың жағдайын дұрыс тандап, өндірістің тиімділігін жоғарлату.

Химиялық тепе-теңдіктерді сандық жағынан сипаттау үшін Норвегия ғалымдары К.Гульберг және П.Вааге (1864-1867 ж.ж.) ұсынған *әрекеттесуші массалар заңы* қолданылады.

Химиялық тепе-теңдікті сипаттау үшін төмендегі тепе-теңдік күйдегі қарапайым химиялық реакцияны қарастыруға болады.



Әрекеттесуші массалар заңына сәйкес тепе-теңдік күйде тура ( $\vartheta_1$ ) және кері ( $\vartheta_2$ ) реакциялардың жылдамдықтары бір-біріне тең болады:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= k_1[A][B] \\ \vartheta_2 &= k_2[D][E] \end{aligned}$$

Тепе-теңдік күйде:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= \vartheta_2 \\ k_1[A][B] &= k_2[D][E] \end{aligned}$$

немесе

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D][E]}{[A][B]} = K_c$$

Мұнда:

$K_c$  — тепе-теңдіктің концентрациялық константасы, бұл константа концентрациялар арқылы өрнектелген және ол температураға тәуелді.

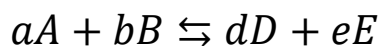
Тепе-теңдік константасы тура және кері реакциялардың жылдамдықтарының өзара қатынасын сипаттайды.

Сонымен, белгілі жағдайда қайтымды реакциялар нәтижесінде түзілген өнімдер концентрацияларының көбейтіндісін бастапқы заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне бөлінгеннен шыққан тұрақты шама ( $K_c$ ).

Тепе-теңдік константасы ( $K_c$ ) белгілі температурада тұрақты шама және әрекеттесуші заттардың табиғатына тәуелді, бірақ концентрацияларына тәуелсіз.

Стехиометрлік коэффициенттері бірге тең емес күрделі гомогенді реакциялар үшін тепе-теңдік константасының теңдігін жазғанда реакциядағы стехиометрлік коэффициенттерін ескеру қажет.

Мысал ретінде мына күрделі химиялық реакцияны қарастыруға болады:



Бұл реакция үшін тепе-теңдік константасының теңдігі былай өрнектеледі:

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

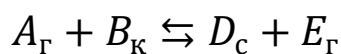
Мысалы, аммиакты алу үдерісі үшін:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

яғни әрекеттесуші массалар заңы бойынша химиялық реакциялардағы стехиометрлік коэффициенттер тепе-теңдік концентрацияларына сәйкес дәреже көрсеткіші ретінде алынады.

Егер қайтымды химиялық реакцияда әрекеттесуші заттар түрлі фазада (қатты зат – газ, қатты зат – сұйықтық т.б.) болса, онда жүйеде *гетерогенді тепе-теңдік* орын алады.

Мысалы,



бұл реакция үшін тепе-теңдік былай өрнектеледі:

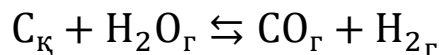
$$K_c = \frac{[E]}{[A]}$$

Қатты және сұйық заттардың концентрациялары олардың тығыздықтарының ( $\rho$ ) молярлық массаларына қатынасымен

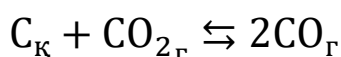
анықталады, сондықтан тұрақты температурада тұрақты шама болады:

$$C = \rho/M = const$$

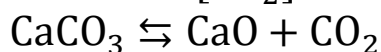
Гетерогенді қайтымды реакциялар үшін тепе-теңдік былай жазылады:



$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

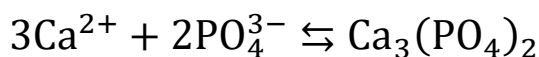


$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

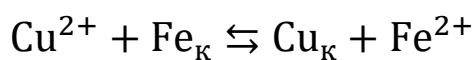


$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Сұйықтық жүйелерде жүретін реакциялар үшін қатты фаза ескерілмейді:



$$K_c = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2}$$



*Неқұрлым тепе-теңдік константасының шамасы жоғары, тепе-теңдік өнім түзілу бағытына соқұрлым жоғары дәрежеде ығысады.*

*Неқұрлым тепе-теңдік константаның шамасы төмен, тепе-теңдік бастапқы заттар түзілу жағына соқұрлым жоғары дәрежеде ығысады.*

Егер тепе-теңдік жүйенің:

1)  $K_c > 1$  болса, онда химиялық тепе-теңдік өнім түзілу жағына ығысады;

2)  $K_c = 1$  болған кезде, жүйе тепе-теңдік күйде болады, бастапқы заттар мен өнімдердің концентрациялары тұрақты күйде қалады;

3)  $K_c < 1$  болған жағдайда, тепе-теңдік бастапқы заттар түзілу жағына ығысады.

## 8.2 Химиялық тепе-теңдікке әсер ететін факторлар

Химиялық тепе-теңдіктің күйі төмендегі жағдайларға тәуелді болады:

- 1) жүйедегі заттардың концентрациясына;
- 2) жүйе температурасына;
- 3) әрекеттесуші заттар газтекес заттар болса қысымға.

Бұл факторлардың әсері 1884 ж. Ле-Шателье ұсынған заңдылыққа бағынады. Термодинамикалық тұрғыдан бұл заңдылықты 1887 ж. Браун тұжырымдаған. Бұл заңдылық қазір *Ле-Шателье-Браун принципі* деп аталады, ол былай тұжырымдалады:

*егер химиялық тепе-теңдік күйдегі жүйенің жағдайын (қысым, температура, концентрация) өзгертсе, жүйе осы өзгертуге қарсы бағытына қарай ығысады.*

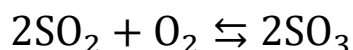
*Бұл принцип тепе-теңдіктің ығысуы, жылжымалы тепе-теңдік принципі деп аталады, яғни бұл жағдай жүйеде динамикалық тепе-теңдік орналасатындығын көрсетеді.*

### *Концентрацияның әсері.*

Концентрацияның жүйе тепе-теңдік күйіне әсерін былай сипаттауға болады:

*-бастапқы заттың біреуінің концентрациясын арттырса, химиялық тепе-теңдік өнім түзілу бағытына қарай ығысады;*

Мысалы, төмендегі реакцияда:



$\text{SO}_2$  -нің немесе  $\text{O}_2$ -тің концентрациясын жоғарлатса, тепе-теңдік  $\text{SO}_3$  түзілу бағытына қарай ығысады.

- өнімнің біреуінің концентрациясын жоғарлатса, химиялық тепе-теңдік бастапқы заттар түзілу бағытына қарай ығысады.

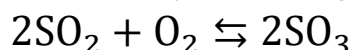
Қарастырылып отырған мысалда  $SO_3$ -тің концентрациясын жоғарлатса, химиялық тепе-теңдік  $SO_2$  және  $O_2$  түзілу бағытына қарай ығысады.

Ле-Шателье – Браун ережесін әрекеттесуші массалар заңы тұрғысынан қарастырса, онда бұл ережені былай сипаттауға болады:

*химиялық реакцияға қатысатын заттардың біреуінің концентрациясын өзгерткенде жүйенің тепе-теңдік константасы жаңадан түзілген өнімдердің концентрацияларының көбейтіндісінің жүйедегі бастапқы заттардың концентрацияларының көбейтіндісінің қатынасына тең болады.*

Концентрацияның өзгеруінің тепе-теңдікке әсерін төмендегі мысалмен көз жеткізуге болады:

*Мысал.* Төмендегі химиялық тепе-теңдік берілген:



Төмендегі екі жағдайда

1)  $[SO_2] = 0,04$  моль/л;  $[O_2] = 0,06$  моль/л;

2)  $[SO_2] = 0,06$  моль/л;  $[O_2] = 0,06$  моль/л;

$SO_3$  – тепе-теңдік концентрациясын анықтау қажет.  $K_c = 42$ .

*Шешуі:*

1) берілген тепе-теңдіктің тепе-теңдік константасы:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

2) бірінші мысалға сәйкес  $SO_3$ -тің концентрациясы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$42 = \frac{[SO_3]^2}{[0,04]^2 [0,06]}$$

және

$$[SO_3] = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л тең.}$$

3) екінші мысалда:

$$42 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[0,06]^2[0,06]}$$

$$[\text{SO}_3] = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Келтірілген мысалдан жүйеде  $\text{SO}_2$ -нің концентрациясының жоғарлауы өнімнің концентрациясын жоғарлататындығын көруге болады.

### *Температураның әсері.*

Температура химиялық реакцияның жылдамдығын жоғарлататындығы белгілі, бұл жағдай өндірісте өнімнің шығымын арттыруға кеңінен қолданылады, себебі температура тепе-теңдік орнату уақытына әсер етеді. Химиялық реакциялар жылу бөле жүреді – олар *экзотермиялық* деп аталады немесе жылуды қажет етеді – бұл реакцияларды *эндотермиялық* деп атайды.

Мысалы,



экзотермиялық реакция



эндотермиялық реакция

Температураның тепе-теңдіктегі химиялық реакцияға әсері төмендегі ережемен сипатталады.

*Жүйе температурасын жоғарлатқанда тепе-теңдік эндотермиялық реакция бағытына қарай ығысады. Жоғарыда қарастырған мысалда  $\text{COCl}_2$  ыдырауы артады.*

*Жүйе температурасын төмендеткенде тепе-теңдік экзотермиялық реакция бағытына қарай ығысады. Қарастырылған мысалда  $\text{COCl}_2$  түзілу бағытына.*

Жоғары шығыммен өнім алу үшін әр реакцияға жеке температура таңдалады.

Мысалы, азот (II) оксиді түзілу реакциясы қайтымды экзотермиялық реакцияға жатады:



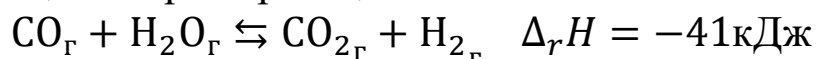


Осы реакцияның тепе-теңдік константасының температураға тәуелдігі кестеде келтірілген:

$t, ^\circ\text{C}$	727	1727	2727	3727
$K_p$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$

Келтірілген мәліметтерден температура жоғарлаған сайын тепе-теңдік константаның артатындығын көруге болады, яғни тепе-теңдік өнім түзілу бағытына ығысады.

Су буының конверсия реакциясы:



экзотермиялық

Осы реакцияның түрлі температурадағы тепе-теңдік константаларының шамасы төменде келтірілген:

$t, ^\circ\text{C}$	27	127	327	527	727	1727
$K_c$	8700	1670	24,2	4,1	1,4	0,2

Бұл мәліметтерден тепе-теңдік константаның шамасы температураны жоғарлатқанда кемитіндігін көруге болады, яғни жүйеде өнім шығымы төмендейді.

### *Қысымның әсері.*

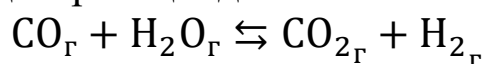
Қысымның әсері химиялық реакцияларда газтөктес заттар қатыса жүретін тепе-теңдік күйдің жағдайына қарастырылады. Газ қоспалардың қысымы Дальтон заңымен анықталады:

*газ қоспасының жалпы қысымы осы жүйені құрайтын газдардың парциалдық қысымдарының қосындысына тең.*

*Парциалдық қысым – жеке газдың қысымы, ол белгілі көлемдегі газдар молекулалар санына тура пропорционал.*

Сондықтан газдық жүйеде жүретін химиялық реакцияларының тепе-теңдік константа теңдіктеріне концентрациялар орнына парциалдық қысым мәндерін қоюға болады.

Мысалы төмендегі реакцияда:



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{T-T} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

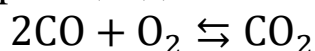
Егер жүйе қысымын екі есе арттырса, онда реакцияға қатысатын заттардың да парциалдық қысымдары екі есе артады.

$$K_{T-T} = \frac{2P_{\text{CO}_2} \cdot 2P_{\text{H}_2}}{2P_{\text{CO}} \cdot 2P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

нәтижесінде тепе-теңдік өзгермейді. Бұл мысалдан мынадай қорытынды жасауға болады:

*газдық фазада зат мөлшері, яғни көлемі, өзгермелі жүретін қайтымды химиялық реакциялардың тепе-теңдік константа шамасына қысым әсер етпейді. Газдық реакцияларда зат мөлшері, яғни көлемі, өзгере жүретін қайтымды реакциялардың жүйе қысымын өзгертсе тепе-теңдік ығысады.*

Мысалы, төмендегі реакцияда:



$$K_{T-T} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

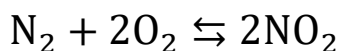
Жүйе қысымын екі есе жоғарлатса, тепе-теңдік константасы былай өрнектеледі:

$$\frac{2P_{\text{CO}_2}}{2^2 P_{\text{CO}}^2 \cdot 2P_{\text{O}_2}} = \frac{1}{4} K_{T-T}$$

яғни жүйе тепе-теңдік константасы төрт есе кемиді, тепе-теңдік өнім түзілу бағытына қарай ығысады. Керісінше, қысымды арттырғанда жүйенің  $K_{T-T}$  шамасы жоғарласа, онда химиялық тепе –теңдік бастапқы заттар түзілу бағытына қарай ығысады.

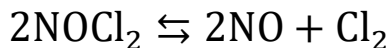
*Сонымен, жүйе қысымын жоғарлатқанда теп-теңдік газдық қоспа көлемін төмендету бағытына қарай ығысады.*

Мысалы, төмендегі қайтымды реакция үшін:



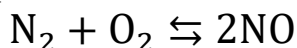
қысымды жоғарлату тепе-теңдікті өнім түзілу бағытына қарай ығыстырады, демек тура бағытқа.

Мына қайтымды реакция үшін:



жүйе қысымын жоғарлату тепе-теңдікті бастапқы заттар түзілу бағытына қарай ығыстырады, яғни көлемді төмендету бағытына.

Ал мына қайтымды реакцияның:



тепе-теңдік күйіне қысым әсер етпейді, себебі оң және сол жақтағы газдардың көлемі бірдей.

*Катализатордың әсері.* Катализатор жүйе құрамына, яғни тепе-теңдік концентрацияларға әсер етпейді, бірақ химиялық реакцияның жылдамдығын арттырып, тепе-теңдік орнау уақытын төмендетеді.

### 8.3 Химиялық тепе-теңдік тақырыбына арналған есептер шығару мысалдары

*Мысал 1.* Мына химиялық реакцияны  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  сипаттайтын тепе-теңдік константасын жазып, тепе-теңдік концентрациялары  $[\text{NO}] = 1$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 1$  моль/л және  $[\text{NO}_2] = 0.06$  моль/л тең болған жағдайдағы тепе-теңдік константасын есептеп, қорытынды жасаңыз.

*Шешуі.* Реакцияның тепе-теңдік константасы мына теңдікпен анықталады:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

сонда:

$$K = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2 \cdot 0,03} = 300 \text{ тең реакция тура бағытта жүреді.}$$

*Мысал 2.* Мына реакция  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$  жүріп жатқан жүйенің көлемін: 1) 3 есе арттырса; 2) 2 есе кемітсе, тепе-теңдік қай бағытқа қарай ығысады?

*Шешуі.*

1) көлемді көбейткенде тепе-теңдік солға қарай ығысады, себебі, жүйеде бастапқы заттардың мөлшері (концентрациясы) жоғарлайды.

2) көлемді кеміткенде жүйеде зат мөлшері артады, әрекеттесуші заттар арасында соқтығысу жоғарлайды, тепе-теңдік оңға қарай ығысады.

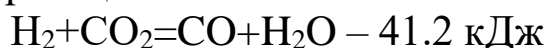
*Мысал 3.* Мына реакция  $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$  жүріп жатқан жүйенің қысымын 1) 2 есе арттырса; 2) 3 есе кемітсе, тепе-теңдік қай бағытқа қарай ығысады?

*Шешуі.*

1) қысымды арттырса жүйе көлемін кішірейтуге тырысады, яғни тепе-теңдік молекула санын (мөлшерін, көлемін) кеміту жағына қарай ығысады;

2) қысымды кеміткенде жүйе көлемі артады, бұл жағдайда жүйеде молекула (мөлшері) саны көбейеді, тепе-теңдік сол бағытқа қарай ығысады.

*Мысал 4.* Мына реакция:



жүріп жатқан жүйенің  $\Delta H = +41,2$  кДж, температурасын жоғарлатса, тепе-теңдік қай бағытқа қарай ығысады?

*Шешуі.* Реакция эндотермиялық, сондықтан жүйе температурасын жоғарлатқанда тепе-теңдік оңға қарай ығысады, себебі реакция жүру үшін жылу қажет етеді.

*Мысал 5.* Мына реакция:



жүріп жатқан жүйенің  $\Delta H = - 112,5$  кДж, температурасын жоғарлатса, тепе-теңдік қай бағытқа қарай ығысады?

*Шешуі.* Реакция экзотермиялық, сондықтан жүйе температурасын жоғарлатқанда тепе-теңдік солға қарай ығысады, себебі жүйеде жылу мөлшері жоғарлайды, түзілген қосылыстың ыдырауы жоғарлайды.

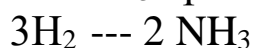
*Мысал 6.* Аммиакты синтездегенде реагенттердің концентрациялары мына сандарға тең болғанда:  $[\text{N}_2]=1.0$  моль/л,  $[\text{H}_2]=2$  моль/л,  $[\text{NH}_3]=4$  моль/л жүйеде тепе-теңдік орналады.

Тепе-теңдік константасын, азот пен сутектің бастапқы концентрацияларын анықтаңыз.

*Шешуі.* Есепті шығару жолын жеңілдету үшін кесте құруға болады:

Реакция	$N_2$	$+ 3H_2$	$=2NH_3$
Бастапқы концентрация $C_0$ , моль/л	3	8	
Әрекеттескен концентрация $\Delta C$ , моль/л	2	6	
Тепе-теңдік концентрациясы $C$ , моль/л	1	2	4

1) теңдеу бойынша 4 моль/л  $NH_3$  түзілген, сонда:

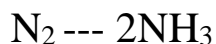


$$3 \text{ моль --- } 2 \text{ моль}$$

$$x \text{ --- } 4 \text{ моль}$$

$$x = 6 \text{ моль/л сутек әрекеттескен.}$$

2) дәл осылай;



$$1 \text{ моль --- } 2 \text{ моль}$$

$$x \text{ --- } 4 \text{ моль}$$

$$x = 2 \text{ моль/л азот әрекеттескен.}$$

3) сутектің бастапқы концентрациясы: 6 (әрекеттескені) + 2 (қалғаны) = 8(бастапқысы).

Азоттың бастапқы концентрациясы: 2 (әрекеттескені) + 1 (қалғаны) = 3(бастапқысы).

4) тепе-теңдік константасы:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{4^2}{1 \cdot 2^3} = 2$$

*Мысал 7.* Мына реакцияның  $N_2 + Br_2 = 2HBr$  тепе-теңдік константасы 81 тең, ал реагенттердің бастапқы концентрациялары 0,4 моль/л тең. Ерітіндідегі бромның, сутектің, бромсутектің тепе-теңдік концентрацияларын есептеңіз.

*Шешуі.* Есепті шығару үшін төмендегі кестені құруға болады:

Реакция	H <sub>2</sub>	+ Br <sub>2</sub>	=2 HBr
Бастапқы концентрация C <sub>0</sub> , моль/л	0,4	0.4	
Әрекеттескен концентрация ΔC, моль/л	x =0.33	x =0.33	
Тепе-теңдік концентрациясы C, моль/л	(0.4-x)=0.07	(0.4-x)=0.07	2x=0.66

1)  $x$  – реакцияға түскен [H<sub>2</sub>] пен [Br<sub>2</sub>] концентрацияларын белгілеп алу қажет;

2) теңдеу бойынша реакция нәтижесінде  $2x$  HBr түзіледі;

3) тепе-теңдік күйде [H<sub>2</sub>]=(0.4 -  $x$ ) моль/л, [Br<sub>2</sub>]=(0.4 -  $x$ ) моль/л, [HBr] =  $2x$  моль/л тең болады;

4) тепе-теңдік константасы:

$$K = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]} = \frac{2x^2}{(0,4 - x)^2} = 81$$

немесе

$$9 = \frac{2x}{0,4 - x}$$

$$3,6 - 9x = 2x$$

$$11x = 3,6$$

$$x = 0,33 \text{ моль/л}$$

Сонымен тепе-теңдік концентрациялары:

$$[\text{H}_2] = 0,40 - 0,33 = 0,07 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Br}_2] = 0,40 - 0,33 = 0,07 \text{ моль/л};$$

$$[\text{HBr}] = 2 \cdot 0,33 = 0,66 \text{ моль/л.}$$

*Мысал 8.* Химиялық реакцияның температура 900 K, стандартты Гиббс энергияның шамасы  $\Delta G^0 = - 201$  кДж/моль

тең. Осы жағдайда химиялық реакцияның тепе-теңдік константасын есептеңіз.

*Шешуі.* Реакцияның тепе-теңдік константасы Гиббс энергиясымен төмендегі теңдікпен анықталады:

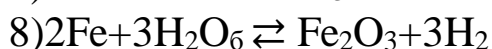
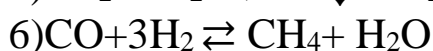
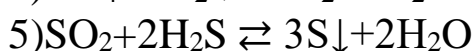
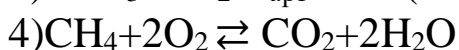
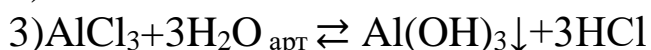
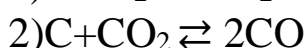
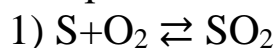
$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -2,3RT \lg K$$

осыдан:

$$\lg K = -\Delta G^0 / 2,3 \cdot RT = -(-201) / 2,3 \cdot 8,314 \cdot 900 = 11,7$$
$$K = 4,8 \cdot 10^{11}$$

## 8.4 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1. Мына жүйелердің химиялық тепе-теңдік константаларының теңдіктерін жазыңыз.

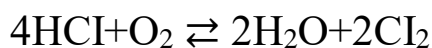


2. Мына реакцияның:  $SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$  тепе-теңдік константасын есептеңіз.  $[SO_2]$  бастапқы концентрациясы 4,5 моль/л,  $[Cl_2] = 3,0$  моль/л, реакция нәтижесінде 2,0 моль/л  $SO_2Cl_2$  түзілген.

3. Мына реакцияның:  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  тепе-теңдік константасын есептеңіз, егер жүйеде тепе-теңдік орнағанда реагенттердің концентрациялары (моль/л):

$$[SO_2] = 0,10 \text{ моль/л}; [O_2] = 0,16 \text{ моль/л}; [SO_3] = 0,08 \text{ моль/л}.$$

4. Мына реакцияның:



тепе-теңдік константасын есептеңіз. Реагенттердің тепе-теңдік концентрациялары (моль/л):  $[H_2O] = 0,14$  моль/л;  $[O_2] = 0,32$  моль/л;  $[Cl_2] = 0,14$  моль/л;  $[HCl] = 0,2$  моль/л.

5. Мына реакцияның:  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  тепе-теңдік константасын есептеңіз. Жүйеде реагенттердің тепе-теңдік концентрациялары, моль/л:  $[SO_2] = 0,04$ ;  $[O_2] = 0,06$ ;  $[SO_3] = 0,02$ .

6. Мына химиялық реакция:  $2\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}$  барысында жүйеде концентрациялары  $[\text{N}_2] = 0.72$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 1.12$  моль/л;  $[\text{N}_2\text{O}] = 0.84$  моль/л тең болғанда тепе-теңдік орнаған. Тепе-теңдік константасын, азот пен оттектің бастапқы концентрацияларын анықтаңыз.

7. Мына реакция:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  барысында жүйеде реагенттердің концентрациялары (моль/л):  $[\text{NO}] = 0.04$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,6$  моль/л;  $[\text{NO}_2] = 0,12$  моль/л тең болғанда тепе-теңдік орналған. Тепе-теңдік константасы мен реагенттердің бастапқы концентрацияларын анықтаңыз.

8. Мына реакцияның  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$  тепе-теңдік константасы 39,4 тең, ал  $\text{CO}$ -ның және  $\text{COCl}_2$  тепе-теңдік концентрациялары 0,2 моль/л және 0,8 моль/л. Хлордың тепе-теңдік концентрациясын есептеңіз.

9. Мына реакцияның:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  тепе-теңдік константасы 50 тең, ал реагенттердің бастапқы концентрациялары 2 моль/л тең. Ерітіндідегі сутек пен иодтың тепе-теңдік концентрацияларын есептеңіз.

10. Мына реакцияның  $\text{SO}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{CO}_2$  тепе-теңдік константасы 4 тең, ал реагенттердің бастапқы концентрациялары 1,0 моль/л тең. Жүйедегі барлық реагенттердің тепе-теңдік концентрацияларын есептеңіз.

11. 2 моль сірке қышқылы 2 моль метанол мен әрекеттескенде түзілген күрделі эфирдің тепе-теңдік концентрациясын анықтаңыз. Реакцияның тепе-теңдік константасы 36 тең.

12. Мына реакция  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  барысында жүйеде реагенттердің концентрациялары:  $[\text{CO}] = 0,1$  моль/л,  $[\text{H}_2] = 1,2$  моль/л,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,8$  моль/л тең болғанда тепе-теңдік орнаған. Тепе-теңдік константасы мен реагенттердің бастапқы концентрацияларын есептеңіз.

13. Қайтымды реакция мына теңдеумен  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{D}$  сипатталады. А мен В заттарының 1,5 мольдері араластырылғанда 2 моль Д зат түзілген. Тепе-теңдік константасын есептеңіз.

14. Пентанды өршіткіш қатысында қыздырғанда оның 80% изопентанға айналған. Изомерлену реакциясының тепе-теңдік константасын анықтаңыз.

15. Массасы 120 г сірке қышқылының 64 г метанолмен араластырып, күкірт қышқылы қатысында қыздырған. Тепе-



теңдік орнағаннан кейін қоспада 0,8 моль сірке қышқылы қалған. Тепе-теңдік константасы мен өнімнің шығымын есептеңіз.

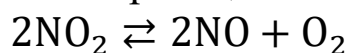
16. Химиялық реакцияның температура  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , стандартты Гиббс энергиясы  $-104,8\text{ кДж/моль}$  тең. Осы реакцияның тепе-теңдік константасын есептеңіз.

17. Химиялық реакцияның  $T = 800\text{ K}$ , Гиббс энергиясы  $-186\text{ кДж/моль}$  тең. Осы температурада химиялық реакцияның тепе-теңдік константасын анықтаңыз.

18. Температура  $T = 500\text{ K}$  химиялық реакцияның тепе-теңдік константасы  $2,5 \cdot 10^9$  тең. Стандартты Гиббс энергиясын анықтаңыз.

19. Температура  $127\text{ }^\circ\text{C}$  химиялық реакцияның тепе-теңдік константасы  $2,5 \cdot 10^9$  тең. Химиялық реакцияның осы жағдайда Гиббс энергиясын есептеңіз.

20. Температура  $1000\text{ K}$  мына реакция



барысында жүйеде реагенттердің концентрациясы (моль/л)  $[\text{NO}] = 0,024$ ;  $[\text{NO}_2] = 0,006$  тең болғанда тепе-теңдік орнаған. Реакцияның тепе-теңдік константасын, Гиббс энергиясын және  $\text{NO}_2$  – бастапқы концентрациясын есептеңіз.

## 9 ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ РЕАКЦИЯЛАР

### 9.1 Негізгі түсініктер мен анықтамалар

*Тотығу дәрежесі.* Тотығу дәрежесі деген түсінік тотығу-тотықсыздану үдерістерді түсінуге мүмкіндік береді.

*Тотығу дәрежесі – бұл химиялық қосылыс тек иондардан тұрады деп есептелген жағдайдағы қосылыс құрамындағы элемент атомының шартты заряды.*

Тотығу дәрежесінің мәні оң, теріс, бүтін, бөлшек және нольге тең болуы мүмкін.

Жай заттың тотығу дәрежесі ылғи да нольге тең болады, себебі зат бейтарап. Мысалы,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cr$ ,  $Al$ ,  $Ar$  т.б.

Күрделі қосылыстағы элементтің тотығу дәрежесін анықтау үшін кейбір ережелерді ескеру қажет:

1) қосылыс ылғи да бейтарап, яғни қосылыста оң зарядтың қосындысы теріс зарядтың қосындысына тең;

2) оттектің тотығу дәрежесі көбіне  $-2$  тең, бірақ қосылыстарында  $-1$ ;  $+1$ ;  $+2$ ; болуы да мүмкін;

3) сутектің тотығу дәрежесі  $+1$ , бірақ металдармен қосылыстар түзгенде ол  $-1$  тотығу дәрежесін көрсетеді;

4) фтор қосылыстарында тек  $-1$  тотығу дәрежесін көрсетеді;

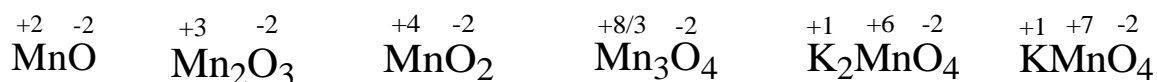
5) басқа галогендер де  $-1$  тотығу дәрежесін көрсетеді, бірақ оттекті қосылыстарында  $+1$ -ден  $+7$ -ге дейін оң тотығу дәрежесін көрсете алады;

6) IA және IIA топ металдары тек  $+1$  және  $+2$  тотығу дәрежелеріне ие болады.

Молекулада зарядтар қосындысы ылғи да нольге тең болады.

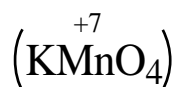
Мысалы,

$\begin{matrix} +1 & +6 & -2 \\ H_2 & SO_4 \end{matrix}$	$(+1) \cdot 2 + (+6) + (-2) \cdot 4 = 0$
$\begin{matrix} +2 & +5 & -2 \\ Ca_3 & (PO_4)_2 \end{matrix}$	$(+2) \cdot 3 + (+5) \cdot 2 + (-2) \cdot 4 \cdot 2 = 0$



Тотығу дәрежені төмендегідей ажыратады:

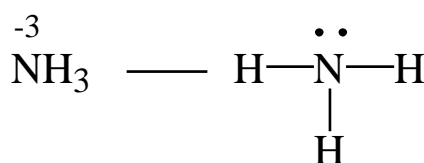
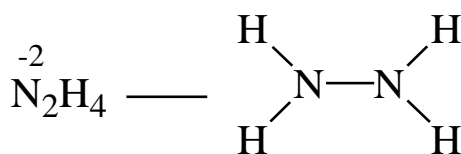
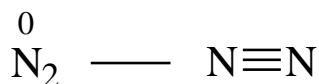
1) жоғары тотығу дәрежесі:



2) төмен тотығу дәрежесі:

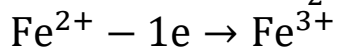
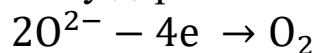


Тотығу дәрежеге қарағанда валенттік деген ұғымда заряд болмайды, себебі ол қосылыстағы элементтің байланыс санын сипаттайды.

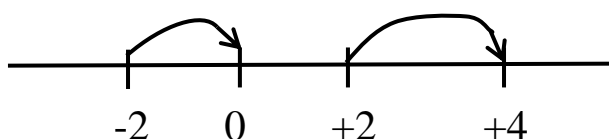


Азоттың валенттігі III тең.

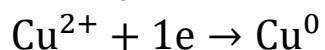
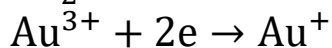
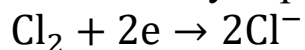
Тотығу үдерісінде тотығу дәрежесі жоғарлайды:



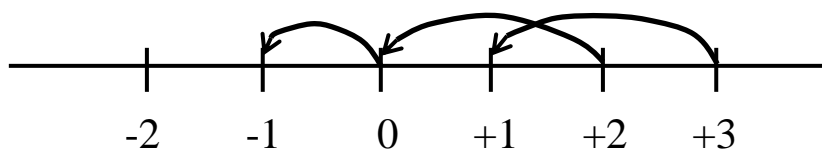
яғни мәні оңға қарай ығысады.



Тотықсыздану үдерісінде тотығу дәрежесі төмендейді:



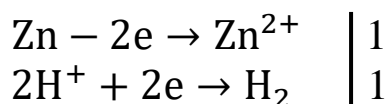
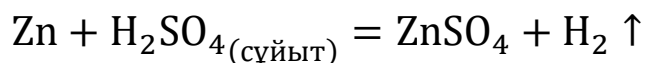
яғни мәні теріс санға қарай ығысады.



Тотығу-тотықсыздану реакциялар негізінде бір бөлшектен (молекула, атом, ион) екінші бөлшекке электрондар тасымалдану үдерісі жатады.

Электрондардың тасымалдану үдерісін жартылай реакциялар түрінде өрнектейді.

Мысалы,



Тотығу-тотықсыздану реакцияларда тотығу үдерісіне қатысатын электрондар саны, тотықсызданудағы электрондар санына тең болуы керек.

Электрондар беретін қосылыс (бөлшек), яғни *электрондар доноры, тотықсыздандырғыш* деп, ал электрондар беру үдерісі *тотығу* деп аталады, түзілген бөлшекті тотыққан күйі деп атайды.

Электрондарды қосып алатын қосылыс немесе бөлшек (*акцептор*) *тотықтырғыш* болады, үдеріс *тотықсыздану*, ал нәтижесінде түзілетін бөлшекті *тотықсызданған күйі* деп атайды.

Алдында қарастырылған мысалда:

$\text{Zn}$  – тотықсыздандырғыш,  
жартылай реакциясы:  $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  тотығу үдерісін сипаттайды,  
реакция нәтижесінде түзілген бөлшек  $\text{Zn}^{2+}$  – тотыққан күйі.

$\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$  – тотықтырғыш  
Жартылай реакциясы:  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$  тотықсыздану үдерісін сипаттайды,

$\text{H}_2$  – тотықсызданған күйі.

*Әрекеттесуші заттардың тотығу дәрежесі өзгере жүретін реакцияларды тотығу-тотықсыздану реакциялары деп атайды.*

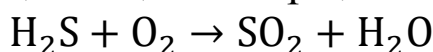
## 9.2 Тотығу-тотықсыздану теңдеулерді теңестіру

Тотығу-тотықсыздану реакцияларды теңестіру үшін алдымен химиялық реакция теңдеуінде тотығу дәрежесін өзгертетін элементтерді, бөлшектерді анықтап алу қажет.

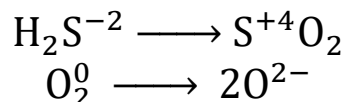
Реакцияларға қатысатын заттардың табиғатына, реакцияның жүру ортасы мен жағдайына байланысты тотығу-тотықсыздану реакцияларды теңестіруде түрлі әдістер қолданылады.

1. *Электрондық баланс әдісі*. Бұл әдіс қатты немесе газдық жүйелерде жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларды теңестіруде төмендегі алгоритммен орындалады:

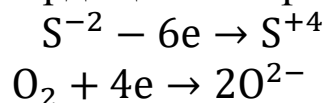
1) химиялық реакцияның сызбанұсқасын жазу:



2) реакция барысында тотығу дәрежесін өзгертетін элементтерді анықтау:



3) жартылай реакциялардың сызбанұсқасын жазу:

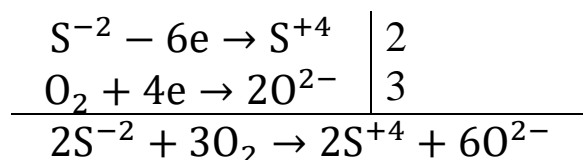


4) материалдық балансқа сәйкес әр жартылай реакцияны теңестіру;

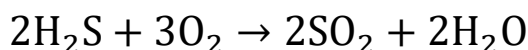
5) заряд балансына сәйкес әр жартылай реакцияны теңестіру;

6) стехиометрлік коэффициенттерді ескере отырып, әр жартылай реакцияны сәйкес коэффициенттеріне көбейту;

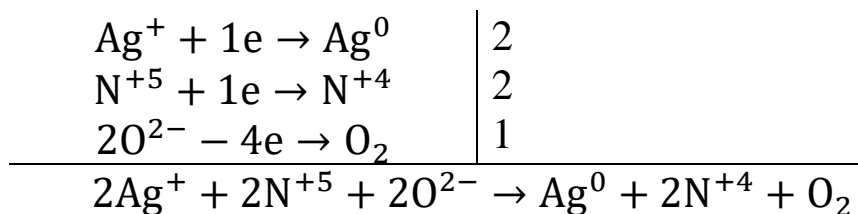
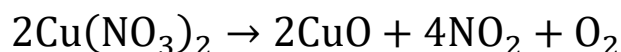
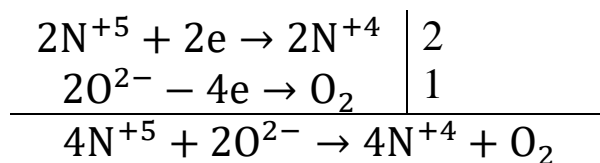
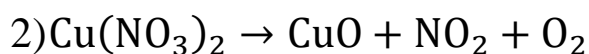
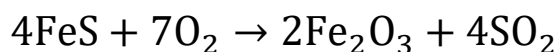
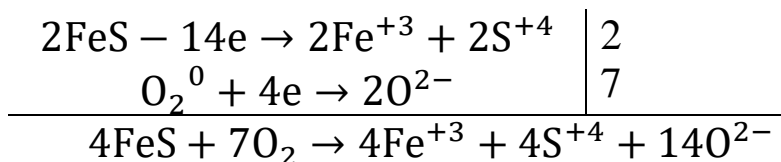
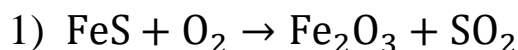
7) электрондық балансты сәйкестендіру үшін берілген электрондар санымен қосып алған электрон сандар арасындағы ең кіші орта еселік санды анықтап, әр жартылай реакцияны өзіне сәйкес санға көбейту қажет:



8) екі жартылай реакцияларды қосып химиялық реакция теңдеуін жазу:



Тотығу-тотықсыздану реакцияларды электрондық баланс әдісімен теңестіруді орныдауға төмендегі мысалдарды келтіруге болады:



2. *Электрон-иондық (ионды-электрондық) баланс әдісі.* Бұл әдісті тотығу-тотықсыздану реакциялар сулы ерітінділерде, балқымаларда, иондайтын еріткіштерде жүрген кезде қолданады.

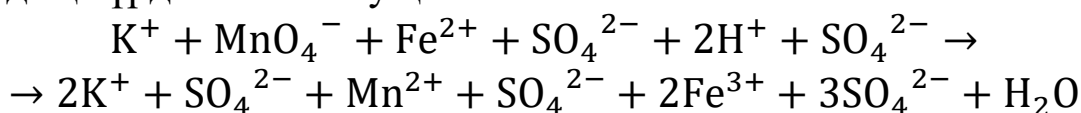
Тотығу-тотықсыздану реакциясын теңестіру төмендегі алгоритммен жүргізіледі:

1) химиялық реакциясының сызбанұсқасын жазу:

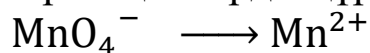


Химиялық реакция сулы, қышқылдық ортада жүреді.

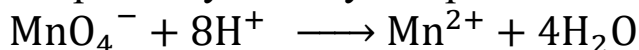
2) реакция иондар арасында жүреді, сондықтан теңдеуді иондық түрде жазып алу қажет:



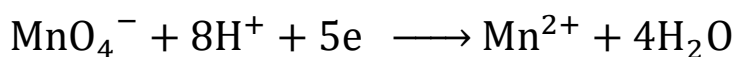
3) иондық жартылай реакцияларды құрастыру:



алдымен материалдық баланс іске асырылады, оны іске асыру үшін қышқылдық ортада су молекулалары пайдаланылады:



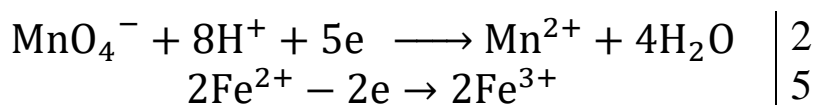
содан кейін жартылай реакцияның заряд балансын есептеу негізінде берілген жартылай реакциядағы электрон сандары есептеледі:



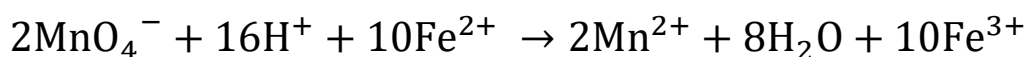
дәл осы сияқты екінші жартылай реакцияда да есептеулер жүргізіледі:



4) екі жартылай реакция бірге жазылып:

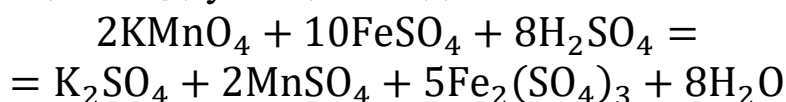


Содан кейін иондық қосынды реакция жазылады:



берілген және қосып алынған электрондары есептеліп, осы сандарға сәйкес ең кіші орта еселік сан анықталады, қарастырылап отырған мысалда ол 10 тең.

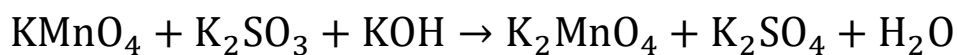
5) иондық теңдеудегі коэффициенттер молекулярлық химиялық реакция теңдеуіне қойылады:



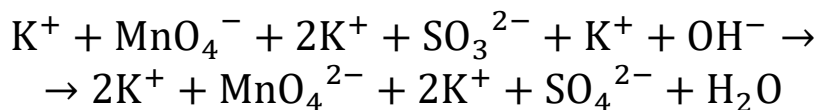
Егер тотығу-тотықсыздану реакция сілтілік ортада жүретін болса, онда жартылай реакцияларды теңестіруде  $\text{OH}^-$  иондары қолданылады.

Мысал ретінде төмендегі реакцияны қарастыруға болады:

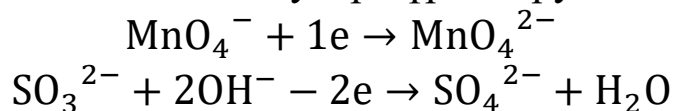
1) химиялық реакцияның сызбанұсқасы:



2) иондық түрде реакция былай жазылады:

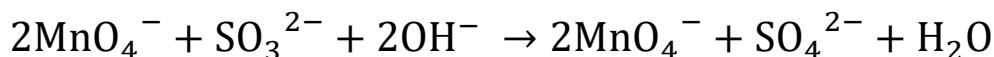
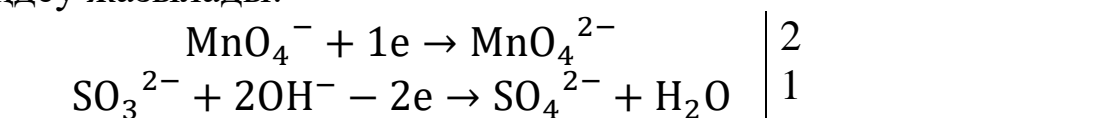


3) жартылай иондық теңдеулер құрастыру:

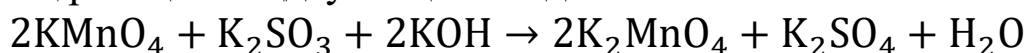


Химиялық реакция сілтілік ортада жүретін болғандықтан, екінші жартылай реакция  $\text{OH}^-$  иондары көмегімен теңестіріледі.

4) берілген және қосып алынған электрон сандары есептеледі, ең кіші орта еселі сан анықталады, содан кейін қосынды иондық теңдеу жазылады:



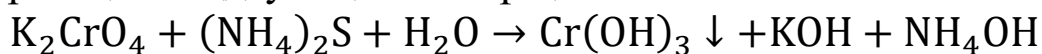
5) иондық теңдеудегі коэффициенттер молекулярлық химиялық реакция теңдеуіне қойылады:



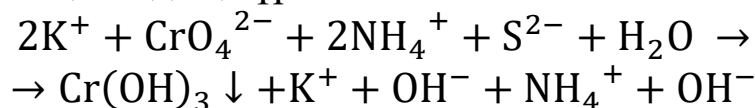
Бейтарап ортада тотығу-тотықсыздану реакцияларды теңестіруде су молекулалары қолданылады.

Мысал ретінде төмендегі реакцияны қарастыруға болады:

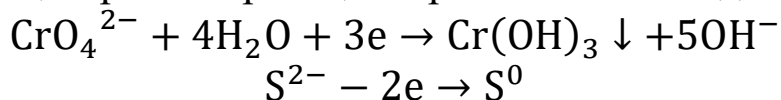
1) реакция теңдеуінің сызбанұсқасы:



2) реакцияның иондық түрі:

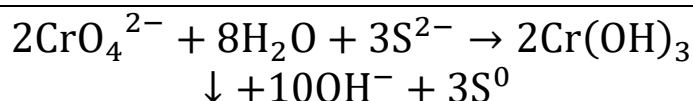
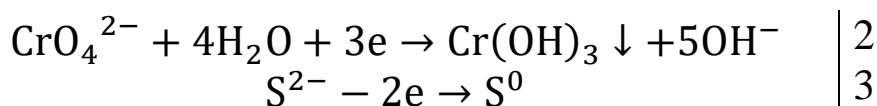


3) иондық жартылай реакциялар былай жазылады:

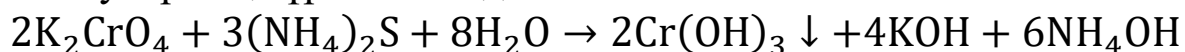


4) берілген және қосып алынған электрон сандары есептеліп, ең кіші орта еселік сан анықталып, қосынды иондық теңдеу жазылады:





5) қосынды иондық теңдеуге негізделіп реакцияның молекулярлық түрі жазылады:

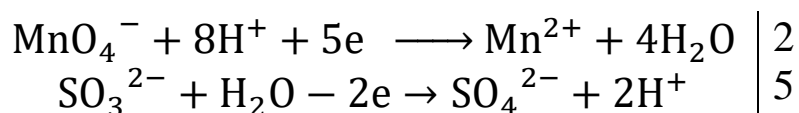
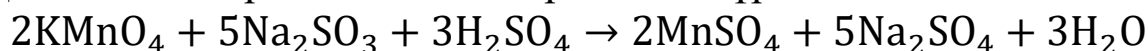


### 9.3 Тотығу-тотықыздану реакцияларының жүруіне ортаның әсері

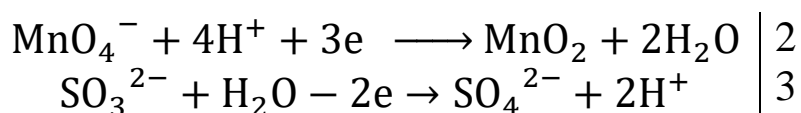
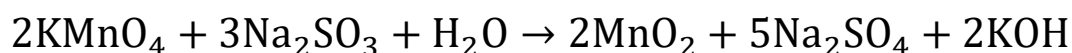
Тотығу-тотықсыздану реакциялары әртүрлі ортада жүреді (қышқылдық, негіздік, бейтарап). Ортаның табиғатына байланысты бірдей заттар арасында әртүрлі өнімдер түзілуі мүмкін.

Мысал ретінде калий перманганаты мен натрий сульфитінің әртүрлі ортада әрекеттесуін қарастыруға болады:

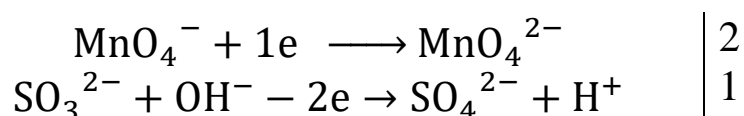
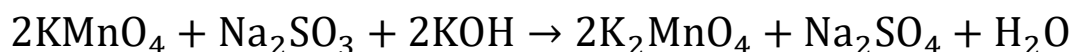
1. Қышқылдық ортада төмендегі реакция жүреді:



2. Бейтарап ортада:



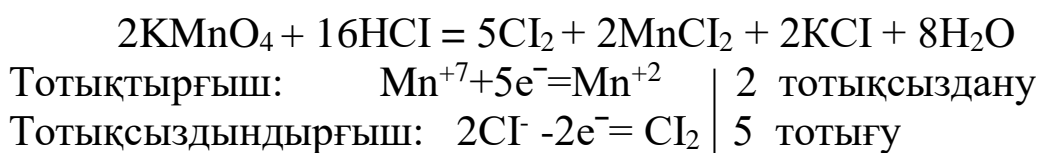
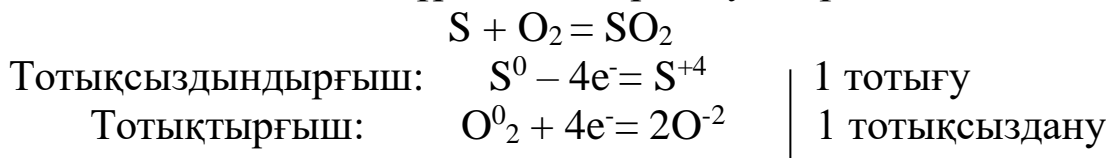
3. Сілтілік ортада:



## 9.4 Тотығу – тотықсыздану реакциялардың жіктелуі

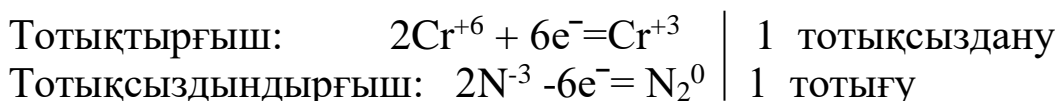
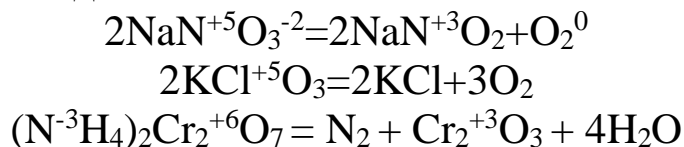
### 1. Молекулааралық тотығу - тотықсыздану реакциялары

Бұл реакцияларда тотықтырғыш атом мен тотықсыздандырғыш атом әртүрлі қосылыстар құрамында болады. Ол жай немесе күрделі заттар болуы мүмкін:

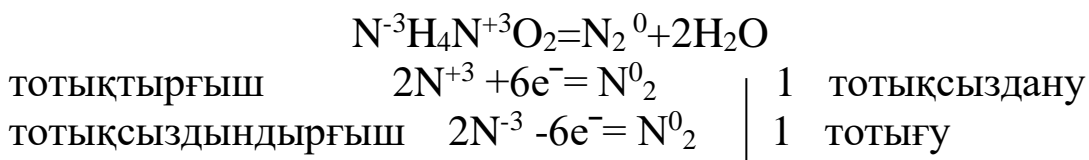


### 2. Молекулалық тотығу – тотықсыздану реакциялары

Бұл реакцияларда тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш атомдары бір молекуланың немесе бір ионның құрамында болады. Тотығу дәрежесі кіші атомды тотығу дәрежесі үлкен атом тотықтырады. Ондай реакцияларға термиялық ыдырау реакциялары жатады. Мысалы:



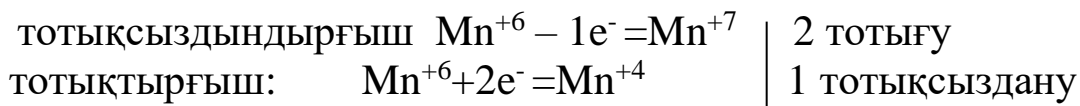
Бұл жерде тағы бір мысал келтіруге болады, бір элемент атомдарының әртүрлі тотығу дәрежесінде болатын заттардың ыдырауы:



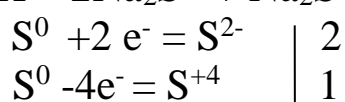
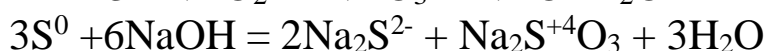
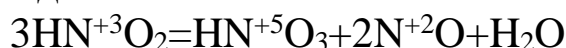
### 3. Диспропорциялану реакциясы (дисмутация, өздігінен тотығу және тотықсыздану).

Диспропорциялық реакциялар жүргенде бір элемент атомының тотығу дәрежесі бір мезгілде жоғарылап әрі төмендейді. Мысалы: марганецтің тотығу дәрежесі +6-ға тең калий

мангатының  $K_2MnO_4$  (+7 мен +4-тің арасында) өзгеруі, бұған дәлел бола алады. Бұл тұз ерітіндісінің әдемі күңгірт жасыл түсі болады ( $MnO_4^{2-}$  - ионының түсі), бірақ та ерітіндінің түсі қоңыр түске ауысады. Себебі, тұнбаға  $MnO_2$  түсіп және  $MnO_4^-$  ионы түзіледі. Реакциясы былай жазылады:

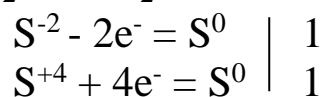
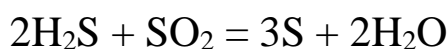


Өте жиі кездесетін диспропорциялық реакцияларға мына реакциялар да жатады:



4. Коммутация реакциясы. Молекулаішілік тотығу-тотықсыздану реакциясының бір түрі. Тотығу дәрежелері әртүрлі бір элемент атомдары реакция нәтижесінде өнімнің бір түрін түзетін реакциялар.

Мысалы:



## 9.5 Стандартты электродтық потенциал

Қосылыстардың тотығу-тотықсыздану қабілетін сандық жағынан сипаттайтын шама ол *стандартты электродтық потенциал немесе стандартты тотығу-тотықсыздану потенциал* ( $E^0$ ).

Егер металды аттас иондары бар ерітіндіге батырса, мысалы мырыш тілігін 1 М  $ZnSO_4$  ерітіндісіне немесе мыс тілігін 1 М  $CuSO_4$  ерітіндісіне, онда металл мен ерітінді шекарасында екі қарама-қарсы үдеріс жүруі мүмкін:

1) ерітіндідегі катиондар металл бетінде тотықсыздануы:



2) немесе металл тотығып ерітіндіге ауысуы:

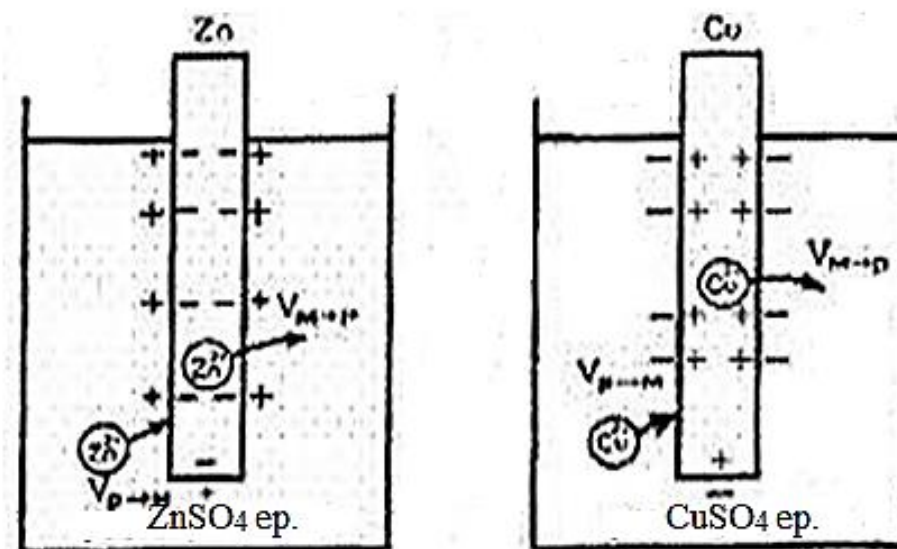


Металл ерітіндіде жүретін тотығу/тотықсыздану үдерісі *электрохимиялық реакция* деп аталады.

Бұл тотығу/тотықсыздану үдерістері мына жағдайға байланысты:

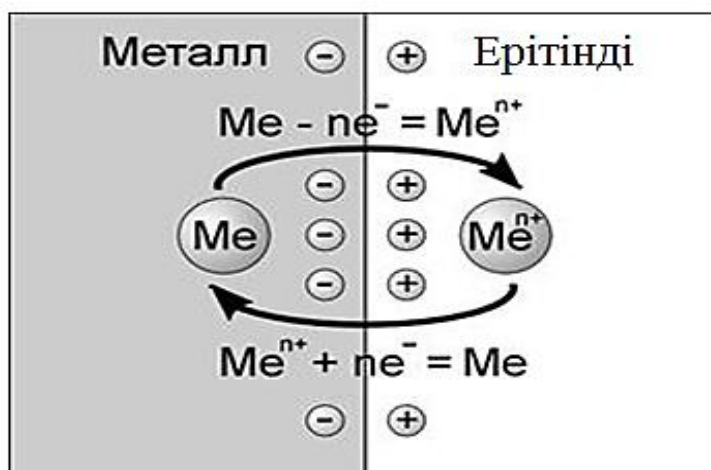
- 1) металдың табиғатына;
- 2) ерітіндідегі иондардың концентрациясына;
- 3) еріткіштің табиғатына.

Алдында алынған мысалдарда мырыштың тотығуға деген қабілеті, мысқа қарағанда жоғары болғандықтан, оны аттас иондары бар ерітіндіге батырғанда ол тотығады. Ал мысты аттас иондары бар ерітіндіге батырғанда, керісінше тотықсыздану үдерісі жүреді (сурет-9.1).



Сурет 9.1 – Металдық жартылай элементтер: а) мырыш электроды; б) мыс электроды

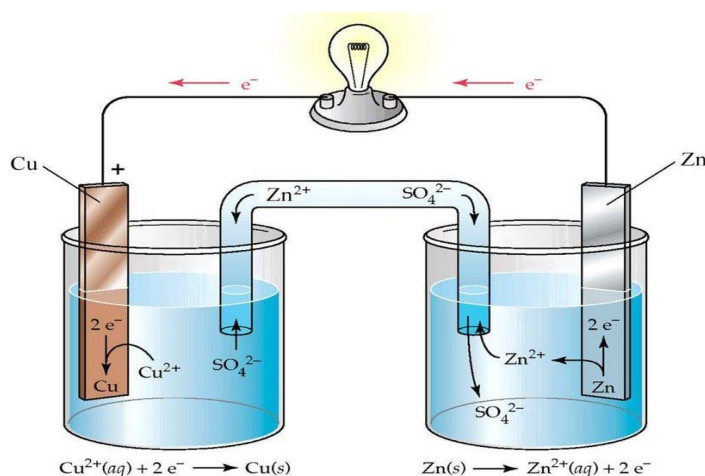
$ZnSO_4$  ер Қарастырылып отырған үдерістер нәтижесінде мырыш бетінде артық мөлшерде теріс заряд пайда болады, ал мыстың беті оң зарядталады. Электростатикалық күштер әсерінен теріс және оң зарядталған металл беттері қарама-қарсы зарядталған бөлшектерді ерітіндіден тартып, металл/ерітінді фазалар шекарасында *қос электрлік қабат* түзеді (сурет 9.2).



Сурет 9.2 – Металл/ерітінді шекарасындағы қос электрлік қабат

Фазалар шекарасындағы заряд айырымы *потенциал айырымын* түзеді.

Ерітіндіге батырылған *металл – электрод* деп, электрод батырылған *ерітінді – электролит* деп аталады. Ерітіндіге батырылған электрод жүйесін *жартылай элемент* деп атайды. Екі жартылай элементтен тұратын жүйе – *гальваникалық элемент* деп аталады.

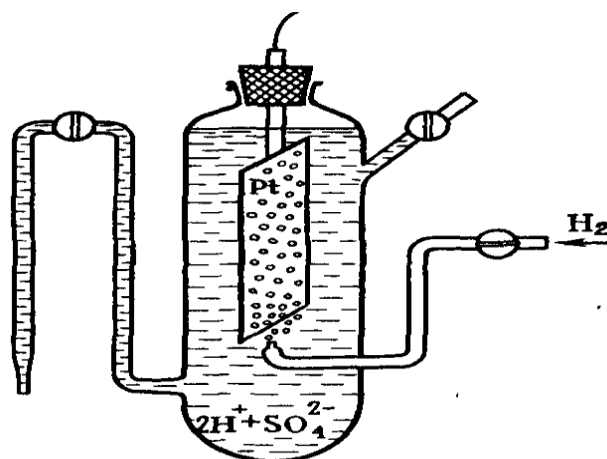


Сурет 9.3 - Гальваникалық элемент

Электрод/электролит шекарасына пайда болатын потенциал айырымының абсолюттық мәнін анықтау мүмкін емес. Сондықтан іс жүзінде екі жартылай электрод арасында пайда болатын потенциал айырымын анықтайды. Бұл кезде екі

электродтың біреуінің потенциалы шартты түрде нольге тең деп алынған.

Атас иондары бар батырылған пластинамен ерітінді шекарасында пайда болтын потенциалдың абсолюттік мәнін анықтау мүмкін емес, себебі вольтметрмен тек потенциал айырымын өлшеуге болады. Потенциалды өлшеу үшін стандартты салыстырмалы электродтар қолданылады. Сондай электрод ретінде сутек электроды ұсынылған.



Сурет 9.4 – Стандартты сутек электроды

Стандартты сутек электроды 1,0 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітіндісіне батырылған арнайы өңделген платина (Pt) пластинкасынан тұрады, оның ішіне қысым  $1,01325 \cdot 10^5$  Па,  $T=298$  К сутек жіберіледі. Осылай даярланған сутек электродының потенциалын шартты түрде *нөлге тең* деп алған (сурет 9.4).

Әртүрлі жартылай элементтердің потенциалдарының мәнін бір-бірімен салыстыру үшін барлық өлшеулерді стандартты жағдайда орындайды. Стандартты жағдай:

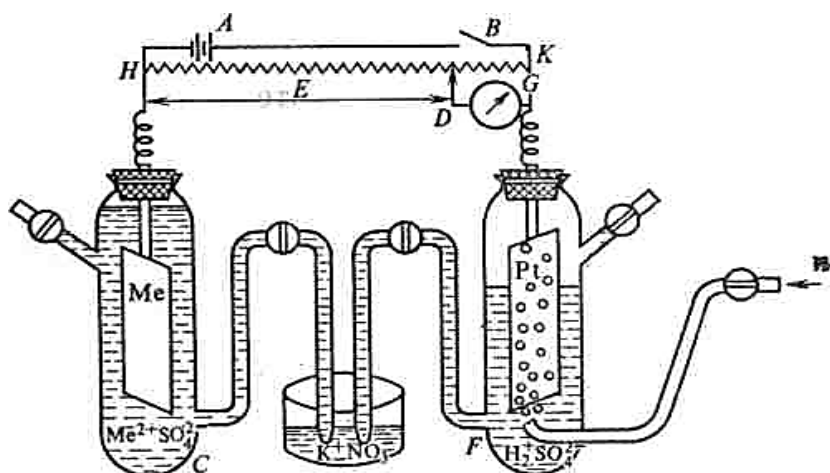
температура: 298 К ( $t = 25^\circ\text{C}$ );

қысым: 101,325 кПа (1 атм);

иондардың концентрациясы: 1,0 моль/л

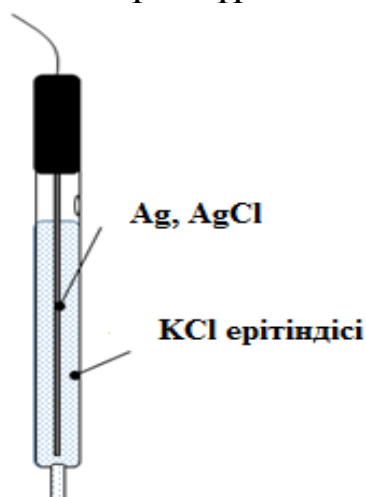
Стандартты жағдайда өлшенген потенциалды *стандартты электродтық потенциал* ( $E^0$  деп белгілейді) деп атайды.

Сутекті электрод пен атас иондары бар ерітіндіге батырылған металдан тұратын электродтан тізбек құрастырылып, оның потенциалы өлшенеді (сурет 9.5).



Сурет 9.5 – Электродтық потенциалды өлшеуге арналған электрохимиялық жүйе

Қазіргі кезде салыстырмалы электродтар ретінде күмісхлоридті, каломельді т.б. электродтар қолданылады, олардың стандартты потенциалдары тұрақты болып келеді.



Сурет 9.6 – Күмісхлоридті электрод (стандартты потенциалы 0,201 В)

9.1-кестеде кейбір металдық жүйелердің стандартты электродтық потенциалдар шамалары келтірілген. Кестеде келтірілген мәліметтерден металдық жүйелер потенциалдары мен олардың орналасуы электрохимиялық қатарымен сәйкес келеді және сутектен кейін орналасқан металдардың стандартты электродтық потенциалдарының таңбасы оң, ал сутекке дейін орналасқандардың – теріс мәнге ие.

Кесте 9.1 – Кейбір металдардың стандартты электродтардың потенциалдары

Электрод	$E^0, B$	Электрод	$E^0, B$
Li/Li <sup>+</sup>	-3.04	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.23
K/K <sup>+</sup>	-2.92	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.14
Ba/Ba <sup>2+</sup>	-2.90	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.13
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2.87	<b>H<sub>2</sub>/2H<sup>+</sup></b>	<b>0</b>
Na/Na <sup>+</sup>	-2.71	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.345
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.36	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.80
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0.85
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.76	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1.20
Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.74	Au/Au <sup>3+</sup>	+1.50
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.4		

*Нернст теңдігі.* Атмас иондары бар ерітіндіге батырылған металдық электродтық потенциалдарының ерітіндідегі металл-иондарының (потенциаланықтаушы иондар) концентрациясына тәуелділігін Вольт Нернст (1889 ж. Нобель сыйлығының лауреаты) ұсынған және ол мына теңдікпен анықталады:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+})$$

немесе

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+})$$

мұнда:

$E$  – электродтық потенциал шамасы,  $B$ ;

$E^0$  – стандартты электрондық потенциал шамасы,  $B$ ;

$n$  – электрохимиялық реакцияға қатысатын электрон саны;

$R$  – газ тұрақтысы, (8,314 Дж/моль);

$F$  – Фарадей саны, 96500 Кл/моль;

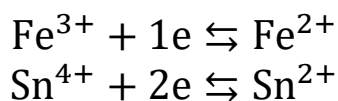
$T = (273 + t)$ , К

Температура 298 К:  $2,3 RT/nF = 0,059/n$ ;

Температура 293 К:  $2,3 RT/nF = 0,058/n$ ;



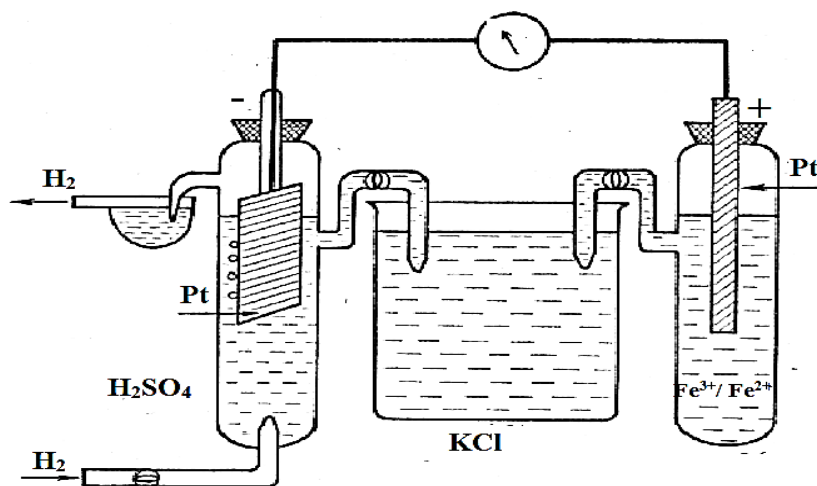
Стандартты тотығу-тотықсыздану потенциал күрделі жүйелер үшін де анықталған. Мысалы, ерітіндіде тотыққан-тотықсызданған күйлері иондық түрде бір мезгілде болған жағдайда:



немесе жалпы түрде:



Мұндай жүйелердің потенциалдары бейтарап электродтар көмегімен анықталады. Бейтарап электродтар ретінде белсенділігі төмен металдар (платина, күміс, алтын т.б.), сонымен қатар көміртек және көміртек негізінде жасақталған материалдар қолданылады. Бұл жүйелердің стандартты потенциалдарын анықтау үшін 9.7-суретте көрсетілгендей тізбек құрастырылады.



Сурет 9.7 – Күрделі жүйелердің тотығу-тотықсыздану потенциалдарын өлшеу

Ерітіндіде бір мезгілде тотыққан және тотықсызданған күйлер бір мезгілде болатын жүйелердің стандартты потенциалы Нернст-Петерс теңдігімен анықталады:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

немесе

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

мұнда:

$a(Ox)$  – тотыққан күйдің концентрациясы, моль/л;

$a(Red)$  – тотықсызданған күйдің концентрациясы, моль/л;

Алдында келтірілген мысалдар үшін:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(Sn^{4+})}{a(Sn^{2+})}$$

Егер тотығу-тотықсыздану реакциясы сутек, гидроксид-иондарының қатысуымен жүретін болса, онда Нернст-Петерс теңдігінде олардың да концентрациясы ескеріледі:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(MnO_4^-) \cdot a^8(H^+)}{a(Mn^{2+})}$$

Кейбір жүйелер үшін стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдарының мәндері 9.2-кестеде келтірілген.

Келтірілген мәндерден төмендегі қорытынды жасауға болады: неқұрлым тотығу-тотықсыздану потенциалдың оң таңбалы мәні жоғары, тотықтырғыш қасиеті соғұрлым жоғары болады.

Кесте 9.2 – Кейбір иондық жұптардың стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдары

<i>Жартылай реакциялары</i>	<i><math>E^0, V</math></i>
$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	+2.87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	+1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \leftrightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80
$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$	+0.54
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0.36
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow S^{2-} + 4H_2O$	+0.31
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	+0.17

## 9.6 Жартылай тотығу-тотықсыздану реакциялардың стандартты потенциалдарының мәндерін пайдаланып, басқа стандартты электродты потенциалдарды есептеу

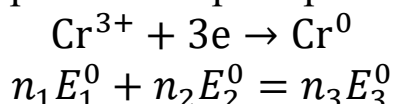
Тотығу-тотықсыздану реакциялар сатылап жүретін жағдайда, кейбір сатыларының стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдарының мәнін біле тұра кез-келген сатының белгісіз стандартты потенциалын есептеуге болады. Есептеулерді Гесс заңына негізделіп орындайды. Мысал ретінде  $\text{Cr}^{3+}$ – иондарының  $\text{Cr}^0$ – дейін сатылап тотықсыздану үдерісін қарастыруға болады.

Жартылай реакциялар:	$n$	$E^0$	$nE^0$
(1) $\text{Cr}^{3+} + 1e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	1	$E_1^0 = -0,41\text{В}$	$(-0,41) \cdot 1 = -0,41$
(2) $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^0$	2	$E_2^0 = -0,91\text{В}$	$(-0,91) \cdot 2 = -1,82$
(3) $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}^0$	3	$E_3^0 = x\text{В}$	$x \cdot 3 = 3x$

Алдымен әр реакция үшін вольтэквивалентті анықтап алу қажет.

*Вольтэквивалент – бұл стандартты электродтық потенциалдың, анықталған жартылай реакцияға қатысатын электрон санына көбейтіндісі, яғни  $nE^0$ .*

Сонымен, қарастырылып отырған реакция үшін:



Берілген мәндерді қойса, онда:

$$(-0,41) + (-1,82) = 3x$$

$$x = E_3^0 = -0,7431\text{В}$$

Анықтамада берілген сан –  $0,74\text{В}$

Мысал ретінде төмендегі тотығу-тотықсыздану жүйесін қарастыруға болады:

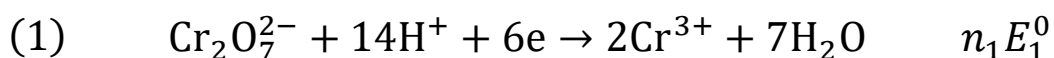
$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33\text{В}$$

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41\text{В}$$

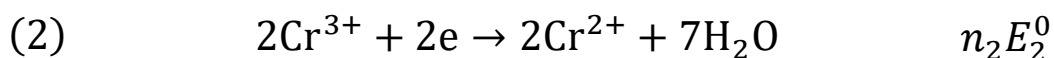
$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{2+}}^0$  тотығу-тотықсыздану жұбының потенциалын анықтау қажет.

*Шешуі.*

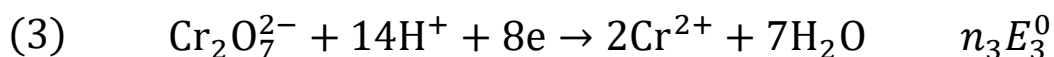
1)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионының  $\text{Cr}^{3+}$  - ионына дейін тотықсыздану жартылай реакциясы жазылады:



содан кейін  $\text{Cr}^{3+}$ - ионы  $\text{Cr}^{2+}$ - ионына дейін тотықсызданады. Бірінші жартылай реакцияда  $\text{Cr}$  – элементінің 2 атомы қатысатын болғандықтан келесі жартылай реакцияда екі атом қатысады, бұл материалдық баланс сақталу шарты, сондықтан:



Қосынды реакция төмендегі түрде жазылады:



Вольтэквивалент қосындысы келесі теңдіктермен анықталады:

$$n_3 E_3^0 = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0$$

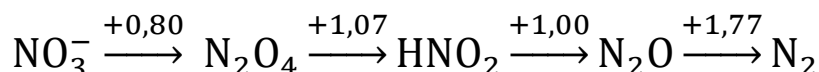
$$8E_3^0 = 6 \cdot 1,33 + 2(-0,41) = 7,16 \text{ B}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{2+}}^0 = 0,895 \text{ B}$$

*Латимир диаграммалары (потенциалды диаграммалар).*

Латимир диаграммасы – бұл түрлі тотығу дәрежелерінде элементтердің тотығу-тотықсыздану қасиеттерін және диспропорциялық реакцияларға тұрақтылығын сипаттайтын әдіс.

Тотығу-тотықсыздану жүйелерін түсіну үшін төменде берілген сызбанұсқаны қарастыруға болады:



жүйе ( $\text{pH} = 0$ ) деп алынады.

Бұл сызбанұсқадан  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$  тотықсыздану үдерісін сипаттайтын потенциал шамасын есептеп, жүйеде қандай қосылыстар термодинамикалық тұрақты болатындағын анықтау қажет.

Есептеу үшін кесте құрастырып алу қажет.

№	Полуреакции	$n$	$E^0$	$nE^0$
1	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	0,80	1,60
2	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{HNO}_2$	2	1,07	2,14
3	$2\text{HNO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	1,00	2,0
4	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2	1,59	3,18
5	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2	1,77	3,54

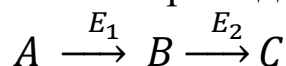
$$nE_{2\text{NO}_3^-/\text{N}_2}^0 = n_1E_1^0 + n_2E_2^0 + n_3E_3^0 + n_4E_4^0 + n_5E_5^0$$

$$10E_{2\text{NO}_3^-/\text{N}_2}^0 = 12,46$$

$$E_{2\text{NO}_3^-/\text{N}_2}^0 = 1,246 \approx 1,25 \text{ В}$$

Сонымен  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$  ауысу потенциалы 1,25 В тең.

Диспропорциялық жағдайлар былай анықталады. Егер жүйеде мына сызбанұсқа іске асырылады деп есептесе:



және  $E_2 > E_1$  болса, онда  $B$  бөлшек термодинамикалық тұрақсыз болады және  $A$  мен  $C$  диспропорцияланады.

Алдын келтірген мысалда:

$\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_3^-$  және  $\text{HNO}_2$  – диспропорционаланады;

$\text{N}_2\text{O} - \text{N}_2$  мен  $\text{NO}$  диспропорционаланады;

$\text{NO} - \text{N}_2\text{O}$  мен  $\text{HNO}_2$ .

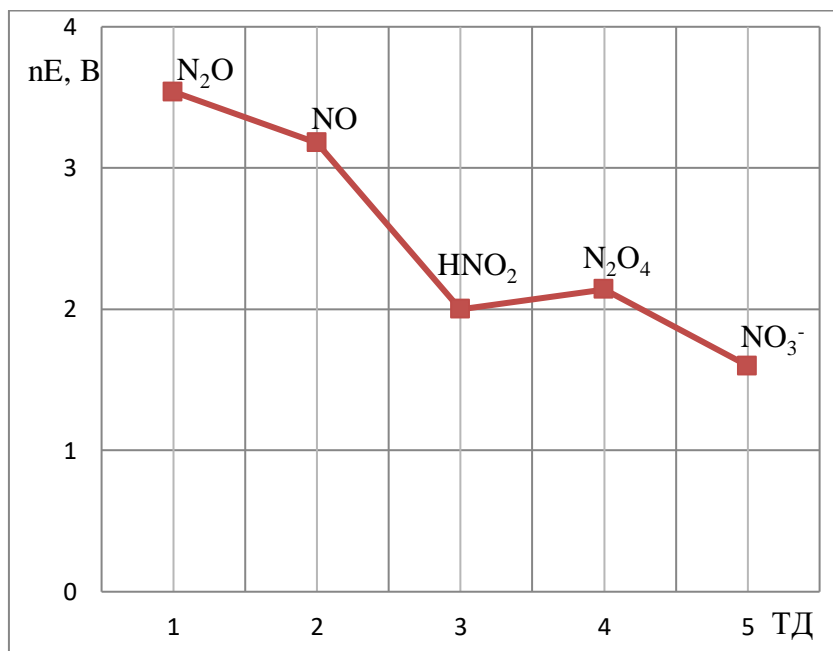
$\text{N}_2$  мен  $\text{HNO}_3$  – диспропорцияға тұрақты болады.

Сонымен қатар тотығу-тотықсыздану реакциялардағы элементтерді сандық жағына сипаттау үшін Фрост диаграммасын қолданады.

*Фрост диаграммасы – бұл бір элемент қатысында тотығу-тотықсыздану жұптардың электродтық потенциалдарын өрнектеу әдісі.*

Алдында қарастырылған мысалдың нәтижелерін пайдаланып Фрост диаграммасын сызуға болады (сурет 9.8).  $X$  – осіне

элементтің тотығу дәрежесін алады,  $U$  – осіне вольтэквивалент алынады.

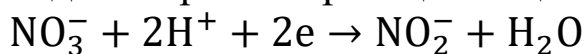


Сурет 9.8 – Фрост диаграммасы

*Тотығу-тотықсыздану реакциялардың сандық сипаттамалары.*

Тотығу-тотықсыздану жартылай және толық реакциялары, барлық қайтымды реакциялар сияқты, тепе-теңдік константасымен сипатталады.

Мысалы, төмендегі жартылай реакцияның



тепе-теңдік константасы мына теңдік константасымен сипатталады::

$$K_{\text{T-T}} = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2} \quad (9.1)$$

Екінші жақтан бұл тотығу-тотықсыздану реакциясы стандартты жағдайда стандартты тотығу/тотықсыздану потенциалымен сипатталады:

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^0 = +0,94 \text{ В}$$

Кез келген химиялық реакция сияқты тотығу-тотықсыздану реакция Гиббс энергиясымен (изобаралық-изотермиялық немесе

еркін энергия) сипатталады. Гиббс энергиясы тепе-теңдік константасымен төмендегі теңдікпен байланысады:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{T-T} \quad (9.2)$$

Гиббс энергиясының ( $\Delta G^0$ ) таңбасы мен мәні химиялық реакцияның өзіндік жүру мүмкіндігін анықтайды. Тотығу-тотықсыздану реакция жүру барысында электрондар тасымалдану нәтижесінде энергия пайда болады, бұл энергия жұмысқа айналады. Жүйемен орындалатын жұмыс ( $W$ ) Гиббс энергиясының өзгеруімен анықталады, яғни:

$$W = \Delta G \quad (9.3)$$

ал жұмыс:

$$W = -nFE^0 \quad (9.4)$$

мұнда:

$n$  – жүйемен тасымалданатын электрондар саны;

$F$  – Фарадей саны, 96500 Кл;

$E^0$  – стандартты жағдайда жүйеде пайда болатын ЭҚК,  $V$  (немесе Дж/Кл).

Алдында келтірілген теңдіктер бір жүйеде жүретін үдерістерді сандық жағынан сипаттайды, сондықтан төмендегі теңдіктерді жазуға болады:

$$RT \ln K_p = nFE^0 \quad (9.5)$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{T-T} \quad (9.6)$$

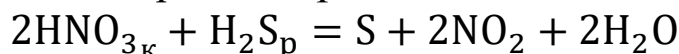
Бұл теңдіктерден мынадай қорытынды жасауға болады:

1) егер  $E > 0$ , онда  $\Delta G < 0$ , бұл кезде үдеріс реакция өнімдері түзілу бағытына өзіндік жүреді (" $\rightarrow$ ");

2) егер  $E < 0$ , онда  $\Delta G > 0$ . Реакция өзіндік кері бағытта жүре алады, яғни реагенттер түзілу бағытына, (" $\leftarrow$ "). Реакция тура бағытта жүру үшін реакция жүру жағдайын өзгерту қажет немесе сырттан іс-әрекет жасау керек;

3) егер  $E = 0$ , онда  $\Delta G = 0$ . Бұл жағдайда жүйе тепе-теңдік күйде болады.

Мысал. Төмендегі реакция үшін:



ЭҚК,  $\Delta G^0$ ,  $K_{\text{T-T}}$  есептеңіз. Реакцияның тепе-теңдік константасын жазыңыз. Реакция қай бағытта және аяғына дейін жүретіндігін дәлелденіз.

Шешуі.

1) есептеулерді орындау үшін мына мәліметтерді білу керек:

$$\ln K_p = 2,303 \lg K_p.$$

$$\frac{RT}{nF} \cdot 2,303 = 0,0592 \text{ (В)}$$

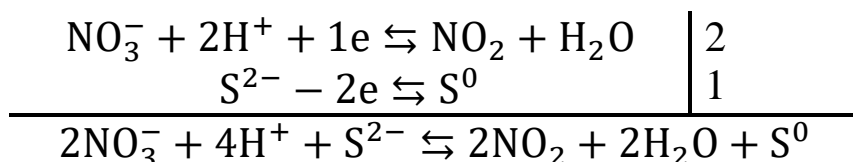
$$R - 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль};$$

$$T = 298,15 \text{ К};$$

$$F - 96484 \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^0 = +0,80 \text{ В}; \quad E_{\text{S}^0/\text{S}^{2-}}^0 = -0,476 \text{ В}.$$

2) жартылай реакциялар жазып, иондық теңдеуді жазу қажет:



Тепе-теңдік константасы:

$$K_{\text{T-T}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{S}^{2-}]}$$

3) тотықтырғыш пен тотықсыздандырғышты анықтап, ЭҚК есептеу

$$\text{ЭҚК} = E = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$$

$$\text{ЭҚК} = E = 0,80 - (-0,476) = 1,276 \text{ В} \approx 1,28 \text{ В}.$$

4) ЭҚК мәнін біле тұрып тепе-теңдік константасын есептеп алуға болады:



$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_{T-T}$$

немесе

$$E = \frac{0,059}{n} \lg K_{T-T}$$

$$1,28 = \frac{0,059}{2} \lg K_{T-T}$$

$$\lg K_{T-T} = 1,28 \cdot 2 / 0,059 = 43,4$$

$$K_{T-T} = 2,45 \cdot 10^{43}$$

5) Гиббс энергиясын есептеу:

$$\Delta G = -RT \ln K_{T-T} = -RT 2,3 \lg K_{T-T}$$

$$\Delta G = -8,314 \cdot 298 \cdot 2,3 \cdot 43,4 = -247311 \text{ Дж/моль} = -247,3 \text{ кДж/моль}$$

б) реакция аяғына дейін жүреді, себебі:

$$K_{T-T} > 1; \Delta G < 0; E > 0$$

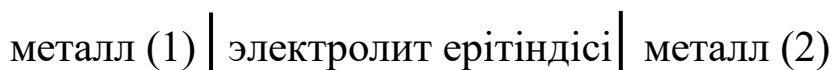
## 9.7 Гальваникалық элемент

Егер табиғаты екі түрлі металды бір электролит ерітіндісіне батырса, онда металдар арасында потенциал айырымы пайда болады. Мұндай жүйе *гальваникалық элемент* немесе *гальваникалық тізбек* деп аталады.



Сурет 9.9 – Гальваникалық элементтің сызбанұсқасы

Бұл гальваникалық элементтің сызбанұсқасын былай өрнектеуге болады:



Гальваникалық элементте потенциал айырымының пайда болуы әр металл/ерітінді шекарасында қос электр қабатының пайда болуымен, нәтижесінде электродтық потенциал туындайтындығымен түсіндіріледі.

Егер екі металды ток өткізгіш сыммен жалғаса, онда тұйықталған тізбек пайда болады (сурет 9.9).

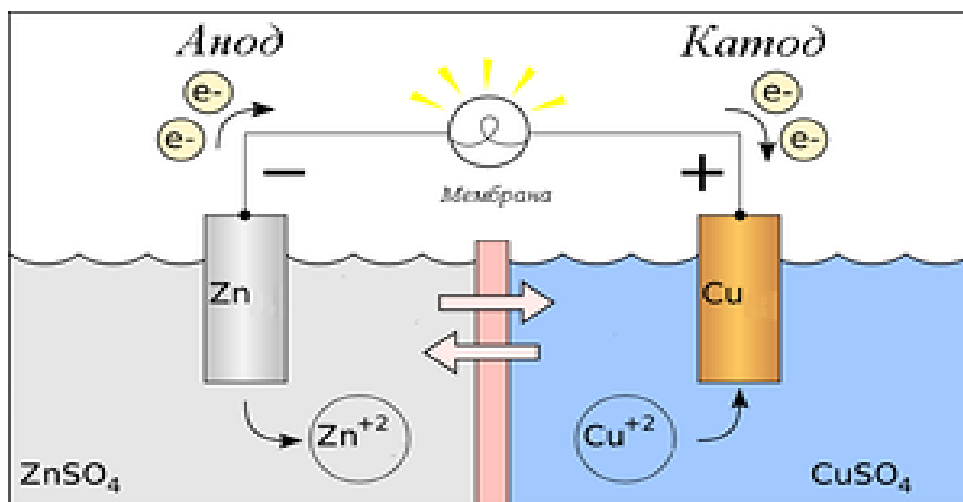
Көрсетілген тізбекте электрондар белсенді металдан белсенділігі төмен металға қарай, ал ерітіндідегі катиондар белсенділігі төмен металға қарай тасымалданады. Нәтижесінде тұйықтандарылған тізбекте электрлік ток пайда болады.

Гальваникалық элементтің негізін құрайтын электрохимиялық үдерістерді былай түсіндіруге болады:

Белсенділігі жоғары металда тотығу үдерісі жүреді, электрондар беріледі нәтижесінде катиондар түзіледі

Белсенділігі төмен металда тотықсыздану үдерісі жүреді электрондар қосып алынады, катиондар разрядталады

Электрондар мен иондардың тасымалдануы Даниэль-Якоби гальваникалық элементтен көруге болады.



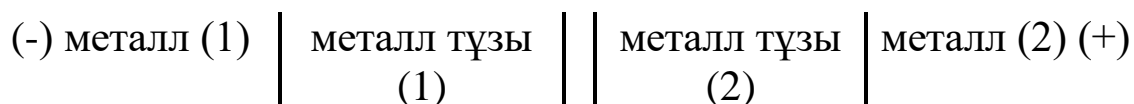
Сурет 9.10 - Даниэль-Якоби гальваникалық элементі

Даниэль-Якоби элементі мырыш аттас иондары бар ерітіндіге және мыс аттас иондары бар екі жартылай элементінен тұрады.

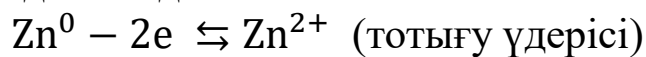
Бұл гальваникалық элементтің сызбанұсқасын былай өрнектеуге болады:



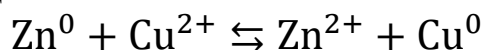
Жалпы түрде былай жазуға болады:



Даниэль-Якоби элементінде электрлік ток мына реакциялар нәтижесінде пайда болады:



Қосынды реакциясы:



яғни гальваникалық элементте электрлік ток тотығу/тотықсыздану реакция нәтижесінде пайда болады. Активтігі (белсенділігі) жоғары металл (мырыш) электрондар береді – ол анод ролін атқарады, катодтың ролін белсенділігі төмен металл (Cu) атқарады. Сондықтан кез-келген гальваникалық элементте:

*белсенді металл – теріс полюс, белсенділігі төмен металл оң полюс болады.*

Екі металл арасында пайда болатын потенциал айырымы гальваникалық элементтің *электр қозғаушы күшін (ЭҚК)* сипаттайды.

Гальваникалық элементтің электр қозғаушы күші (ЭҚК) оң полюстің стандартты потенциалымен теріс полюстің стандартты потенциалының айырымына тең.

$$\text{ЭҚК} (E) = E_{\text{оң.п.}}^0 - E_{\text{т.п.}}^0$$

Басқаша айтқанда гальваникалық элементтің ЭҚК стандартты жағдайда тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың стандартты потенциалдарының айырымына тең, яғни:

$$\text{ЭҚК} = E = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$$

Даниэль-Якоби элементінде ЭҚК:

$$E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = (+0,338) - (-0,763) = +1,101\text{В}$$

Гальваникалық элементті құрайтын жартылай элементтерінің потенциал айырымы неқұрлым жоғары, гальваникалық элементтің ЭҚК соқұрлым жоғары болады. *Гальваникалық элемент электрлік токтың біріншілік көзі.*

*Гальваникалық элементтің мысалдары.*

*Вольт элементі* – күкірт қышқылы ерітіндісіне батырылған мырыш және мыс тіліктерінен тұрады. Оны алғаш 1799 жылы Алессандро Вольтпен ұсынылған.

*Даниэль-Якоби элементі* – 1836 жылы Даниэль ұсынған, 1838 жылы орыс физигі Борис Семенович Якоби оны толықтырған.

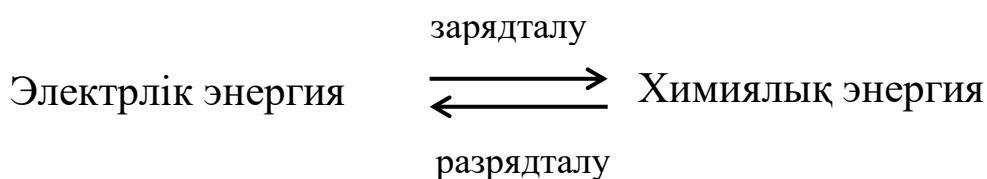
*Лекланше элементі* – 1877 жылы француз инженері Ж.Лекланше ұсынған. Сызбанұсқа түрінде ол былай өрнектеледі



## 9.8 Электрлік аккумуляторлар

*Электрлік аккумуляторлар* – бұл екіншілік электрліктің ток көзі. Ол әлсін-әлі басқа ток көзінен зарядталуды қажет етеді. Жинақталған энергиясын кейін бере алады. Аккумулятордағы электродтар зарядталу барысында поляризациялады, яғни энергия қорын жинайды. Жұмыс жасау барысында оның энергиясы төмендейді, бұл үдеріс разрядталу деп аталады. Аккумулятордың зарядталу және разрядталу үдерістері қарама-қарсы жүретін электрохимиялық үдерістер. Зарядталу үдерісінде электрлік энергия химиялық энергияға айналады.

Разрядталу үдерісінде химиялық энергия электрлік энергияға айналады:



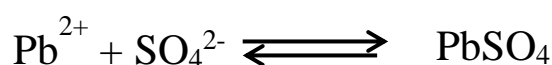
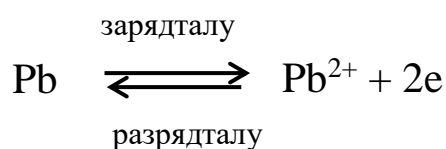
Аккумулятордың жұмысын қорғасын аккумуляторының жұмыс жасау мысалында қарастыруға болады.

Қорғасын аккумуляторында төмендегі сызбанұсқа іске асырылады:

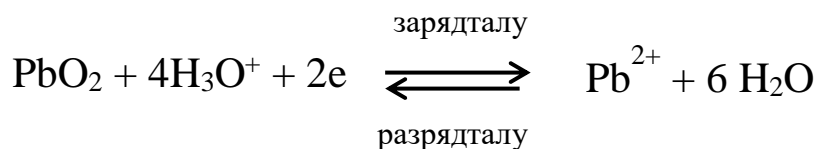


Қорғасын аккумуляторында жүретін химиялық үдерістерді төмендегі реакциялармен сипаттауға болады:

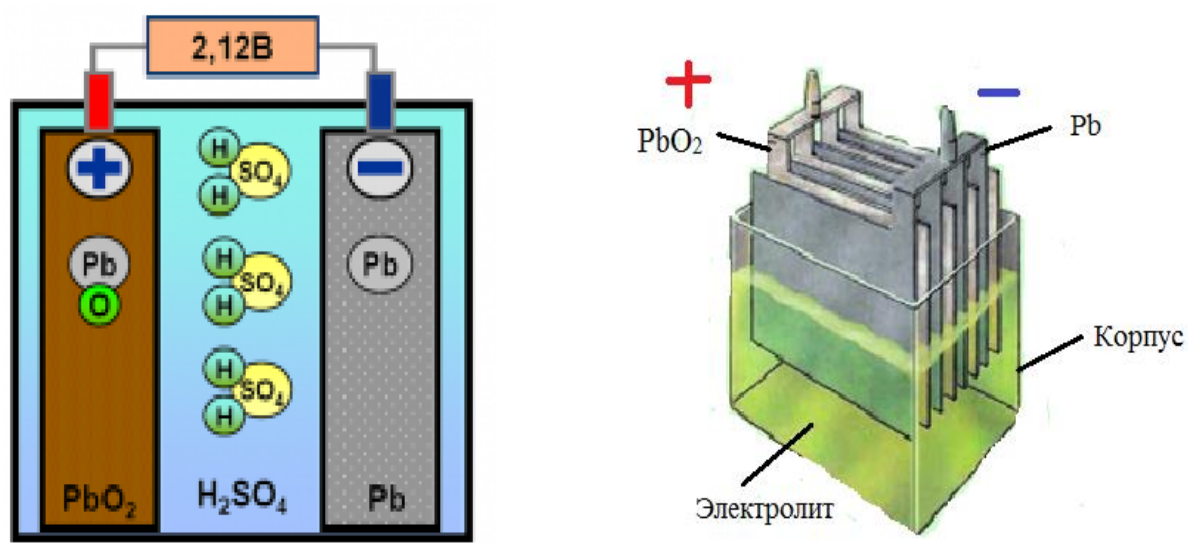
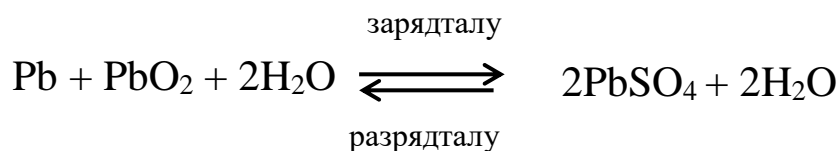
катодта:



анодта:



Қосынды реакция:



Сурет 9.11 – Қорғасын аккумуляторы

## 9.9 Қосылыстардың электролизі

*Электролиз – бұл химиялық қосылыстардың электрлік ток әсерінен ыдырауы немесе электр тогы әсерінен жүретін тотығу-тотықсыздану реакция.*

Электролиз барысында жүйеде екі қарама-қарсы реакция жүреді. Электролиз үдерістері жүруі үшін екі электрод қажет:

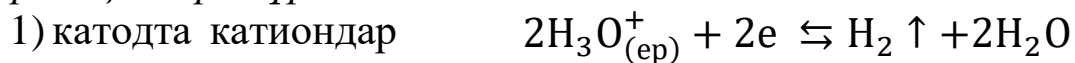
катод ( - ) және анод ( + )

*Катодта* – электрондарды қосып алу, яғни тотықсыздану үдерісі жүреді. *Анодта* – электрондар беріліп, яғни тотығу үдерісі жүреді.

Катод ретінде көбіне металдар (Ti, Ag, Au, Pt) немесе графит қолданылады. Анод бейтарап электр өткізгіштік қасиеті бар материалдар (графит, т.б.) немесе еритін металл болуы мүмкін.

Ерімейтін электродтар электрохимиялық үдерістерге қатынаспайды. Еритін электродтар электролиз барысында жүретін реакцияларға қатысады.

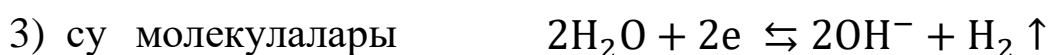
*Катодта төмендегі реакциялар жүреді:*



тотықсызданады:



тотықсызданады:



тотықсызданады:

*Анодта мына реакциялар жүреді:*



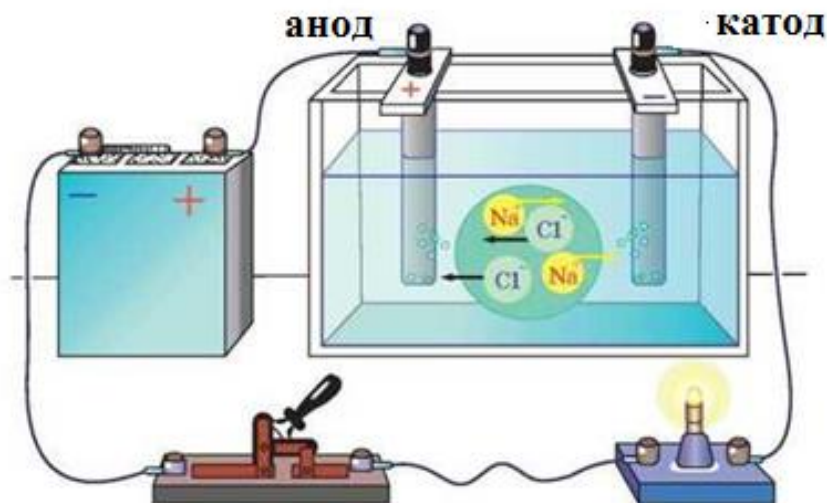
тотығуы:



тотығуы:



Электролиз үдерісін арнайы қондырғыларда жүргізеді, оларды электролиздік қондырғылар деп атайды.



Сурет 9.12 – Электролиздік қондырғы

Электролиз үдерісі жүру үшін катод пен анодқа сырттан электрлік ток беру керек.

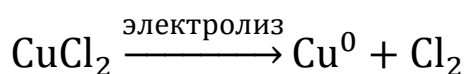
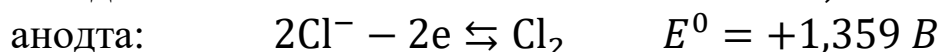
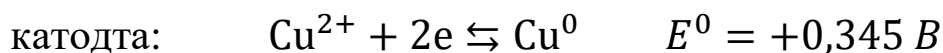
Химиялық қосылыс ыдырау үшін, яғни электролиз үдерісі жүру үшін жүйеге минималды кернеу мөлшерін беру қажет – бұл минималды кернеу мөлшері *ыдырау кернеуі* деп аталады.

Мысалы, мыс (II) хлоридін электролиз нәтижесінде ыдырату үшін электродтарға берілетін кернеу мөлшері:

$$E_{\text{ыд}} = E_{\text{ан}} - E_{\text{кат}}$$

теңдікпен анықталады.

Бұл тұздың ыдырауы төмендегі сызғанұсқалармен сипатталады:



Сонда:

$$E_{\text{ыд}} = 1,359 - 0,345 = 1,014 \text{ В}$$

Бұл теориялық сан, іс жүзінде электролиз үдерісі жүруі үшін бұл санға қарағанда жоғары кернеу берілуі керек. Бұл шаманы *аса кернеу* деп атайды. Аса кернеу бұл:

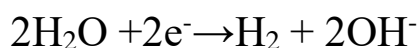
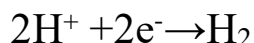
1) ерітіндінің кедергісін;

2) металл табиғатына байланысты электродта пайда болатын аса кернеуді жеңу үшін қажетті қосымша кернеудің шамасы.

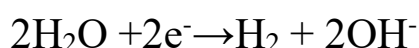
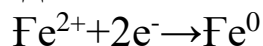
Мысалы, сутек платина электродында бөлінуінің аса кернеуі  $\geq +0,4 \text{ В}$ , ал сынап электродында  $\geq +1,0 \text{ В}$ .

*Сулы ерітінділерде электролиз үдерісін жүргізгенде төмендегі ережелерді ескеу қажет:*

1. Li – Al аралығында орналасқан металдар сулы ерітінділерден бөлінбейді, катодта  $\text{H}_2$  бөлінеді:



2. Ni, Mn, Fe, Co, Cr – тұздарының сулы ерітінділерінен металмен қатар сутегі бөлінеді:



3. Сутектен кейін тұрған металдар тұздары ерітінділерінен металл бос күйінде бөлінеді:

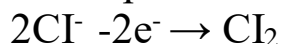


4. Неғұрлым кернеу қатарында металл оң жақта орналасса, соғұрлым оңай тотықсызданады.

Мысалы, ерітіндіде Cu (II), Zn (II) тұздары болса, Cu (+0,34 В) бірінші тотықсызданады, содан кейін Zn (-0,74В) тотықсызданады.

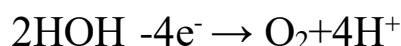
5. Ерітіндіде бірнеше анион болса, онда анодта алдымен қарапайым аниондар тотығады.

Мысалы, ерітіндіде  $\text{Cl}^-$  және  $\text{OH}^-$  аниондары болса, онда электролиз барысында анодта хлорид-иондары тотығады:



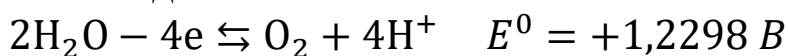
егер ерітіндіде  $\text{OH}^-$  және  $\text{SO}_4^{2-}$  болса, онда  $\text{OH}^-$  ионы тотығады:

$2\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$  немесе оны былай жазуға да болады:

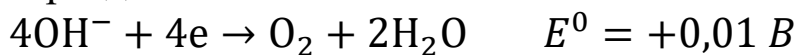




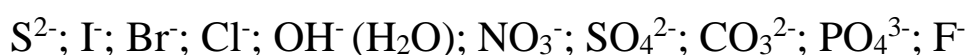
Оттекті аниондардың тотығу-тотықсыздану потенциалдарының шамасы өте жоғары болып келеді, сондықтан олар сулы ерітінділерінен тотықпайды, олардың орнына анодта су молекулалары тотығады:



сілтілік ортада:



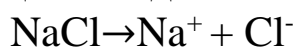
Аниондарды анодта жүретін үдерістерге байланысты төмендегі қатарға орналастырады:



Электролиз көбіне тұздар балқымаларынан немесе сулы ерітінділерінен жүргізіледі.

#### *Балқыманың электролизі.*

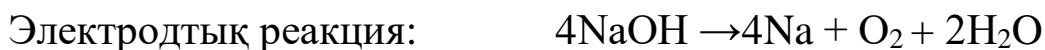
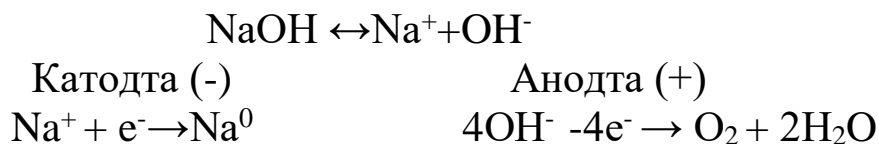
Мысал ретінде натрий хлориді балқымасын қарастыруға болады. Балқыма диссоциацияланады:



Жүйеде бір *катион* және бір *анион* бар, сондықтан:



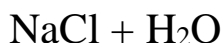
Натрий гидроксидінің балқымасын электролиздегенде мына үдеріс орын алады:



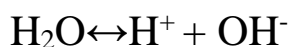
#### *Сулы ерітінділердің электролизі.*

Мысал ретінде натрий хлоридінің сулы ерітіндісінің электролизін қарастыруға болады.

Ерітіндіде екі зат бар:



Олар былай диссоциацияланады:



Ерітінді екі катион және екі анионнан тұрады. Алдында айтылған ережелерге сәйкес, катод пен анодта мына үдерістер жүреді:

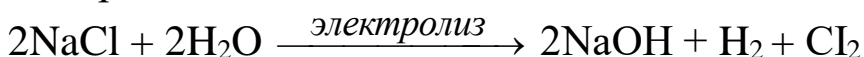
Катод (-):



Анод (+):



Қорытынды реакция:



*Натрий сульфатының* сулы ерітіндісінің электролизін қарастырса, онда ерітіндіде:

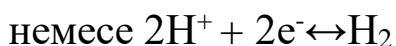
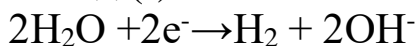


Олардың диссоциациясы мына теңдесулермен анықталады.

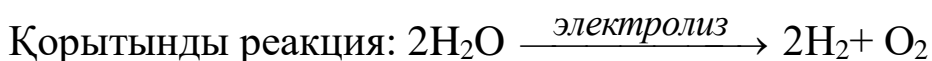
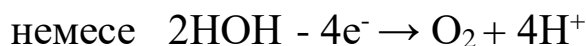
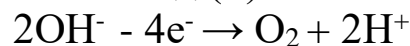


Алдында айтылған ережелерге сәйкес:

Катод (-):



Анод (+):



Өзгеріске тек су ұшырайды, тұз судың электрөткізгіш қасиетін жоғарлатады.

*Никель сульфатының* сулы ерітіндісінің электролизін қарастырса, онда жүйеде:



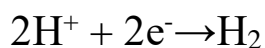
Олар былай диссоциацияланады:



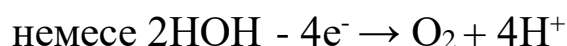
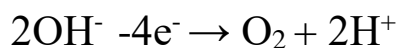
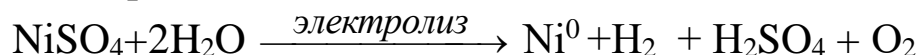
Электродтарда мына үдерістер жүреді:

Катод (-):

Анод (+):



Қорытынды реакция:

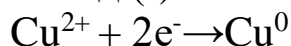


*Мыс (II) сульфатының* сулы ерітіндісінде  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  бар. Олардың диссоциациясы былай жүреді:

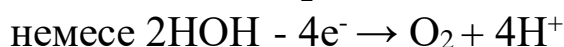
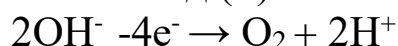


Электролизденгенде мына үдерістер орын алады:

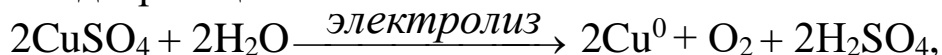
Катод (-):



Анод (+):



Қорытынды реакция:

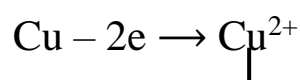
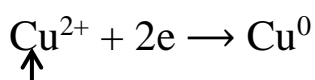


яғни катодта металл бөлінеді.

Сонымен қатар электролиз үдерістерін еритін анодтар қолданып жүргізеді. Бұл әдісті аса таза металдар алуда қолданады және оны *электрорафинирлеу* деп атайды. Еритін анодтар ретінде мыс, никель, кадмий, мырыш, қорғасын т.б. құрамында қоспалар бар металдар қолданылады. Мысал ретінде мыс (II) сульфаты ерітіндісін құрамында қоспа бар мыс анодымен электролиз үдерісін қарастыруға болады. Катод ретінде аса таза мыс қолданылады. Ток жібергенде төмендегі үдерістер жүреді.

катодта (-)

анодта (+)



яғни анодта мыс тотығады, ал катодта түзілген катиондар тотықсызданады.

Электролиз үдерістері – сандық жағынан Фарадей (1834ж.) заңдарымен сипатталады.

*Бірінші заңы:* Балқымадан немесе ерітіндіден электр тоғы өткенде электродтарда (катод және анод) бөлінген зат мөлшері ток шамасының уақытқа көбейтіндісіне пропорционал.

$$n = I(A) \cdot t(c)$$

*Екінші заңы:* кез-келген заттың бір эквивалентін электродта бөлу үшін бір F (Фарадей) (96500 Кл) жұмсалады, яғни;

$$\begin{aligned} M_э & \text{-----} 96500 \text{ Кл} \\ m_x & \text{-----} I \cdot t \\ m_x & = M_э \cdot I \cdot t / 96500 \end{aligned}$$

мұнда:

$$M_э = M_r / n$$

$n$  – тотығу, тотықсыздану үшін жұмсалған электрон саны;

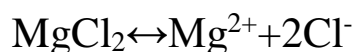
$m_x$  – электродта бөлінген заттың массасы (г);

$I$  – ток күші (А);

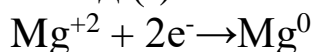
$t$  – уақыт (секунд).

*Мысалы,* магний хлоридінің балқымасын ток күші 2А 3 сағат электролиздегенде катодта бөлінген металл мен анодта бөлінген хлордың көлемін есептеңіз.

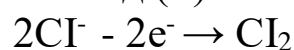
*Шешуі:* 1) магний хлоридінің балқымасы былай диссоциацияланады:



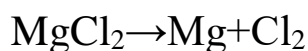
Катод (-):



Анод (+):



Қорытынды реакция:



2) Фарадей заңы бойынша:

$$\begin{aligned} M_э (\text{Mg}) & \text{-----} 96500 \text{ Кл} \\ m(\text{Mg}) & \text{-----} 2 \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60 \\ m & = \frac{M_э (\text{Mg}) \cdot 2 \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = \frac{12 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 2,7 \text{ г} \end{aligned}$$

$$M_э = M_r (\text{Mg}) / 2 = 24 / 2 = 12 \text{ г}$$

$$m(\text{Mg}) = 2,7 \text{ г}$$

$$\vartheta = 0,11 \text{ моль}$$

3) теңдеу бойынша:

$$\begin{array}{r}
 \text{Mg} \text{ --- } \text{Cl}_2 \\
 1 \text{ моль --- } 1 \text{ моль} \\
 0,11 \text{ моль ---- } x \\
 x = 0,11 \text{ моль} \\
 V(\text{Cl}_2) = 0,11 \cdot 22,4 = 2,46 \text{ л анодта бөлінеді.}
 \end{array}$$

*Электролиз үдерістерін қолдану.*

1. Балқымалардан *сілтілік және сілтілік жер* металдарды алуда.
2. Калий, натрий хлориді сулы ерітінділерін электролиздеу арқылы KOH, NaOH алу үшін.
3. Натрий хлоридінің балқымасын, сулы ерітіндісін электролиздеу арқылы *хлорды* алуда.
4. Суды электролиздеу арқылы сутекті, оттекті алады.
5. Сулы ерітінділерді электролиздеу арқылы мыс, мырыш, қорғасын, кадмий металдарын алады.
6. Алюминий оксидінің балқымасын электролиздеу арқылы алюминийді алуда.
7. Темірді жемірілуден сақтау үшін қалайылау, мырыштауда қолданады.
8. Металдарды тазартуда.
9. Металдардың физика-химиялық қасиеттерін өзгертуде, никельдеуде, хромдауда қолданылады.

## **9.10 Металдардың жемірілуі**

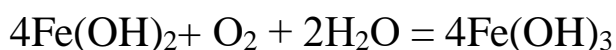
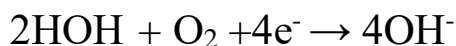
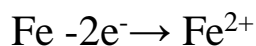
*Металдардың жемірілуі* дегеніміз – металдардың қоршаған ортаның әсерінен бүлінуі. Жемірілудің бірнеше түрі болады: химиялық, электрохимиялық, биологиялық.

*Химиялық жемірілу* – қоршаған ортадағы газдардың, сұйықтардың (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O буы, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub> т.б.) әсерінен металдардың жемірілуі. Металдар осы қосылыстармен химиялық

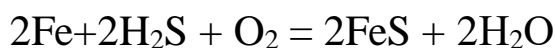
әрекетке түсіп, жеміріледі. Бұл жемірілуді күнделікті тұрмыста байқауға болады. Мысалы, жылытқыш батареялардың жемірілуі. Бұл жағдайларда металдардың жемірілуі мына реакциялармен анықталады:



Ылғал болған кезде темірдің жемірілуі мына реакциялармен сипатталады:



Өндіріс жағдайда мына реакциялар жүруі мүмкін:



Тұрмыста жиі кездесетін жемірілудің бір түрі ол *электрохимиялық жемірілу*.

*Электрохимиялық жемірілу* – бұл электролит қатысында электрондардың металл бетінің бір ауданынан екінші ауданына ауысуымен жүретін үдеріс, яғни жүйеде электр тоғы пайда болуы байқалады.

Бұл жемірілу екі жағдаймен байланысты:

1) тұрмыста қолданылатын металдық бұйымдар, құралдар аса таза металдардан жасалынбайды, олардың құрамында басқа металдардың қоспасы болады. Олардың белсенділігі негізгі металға қарағанда жоғары не төмен болуы мүмкін;

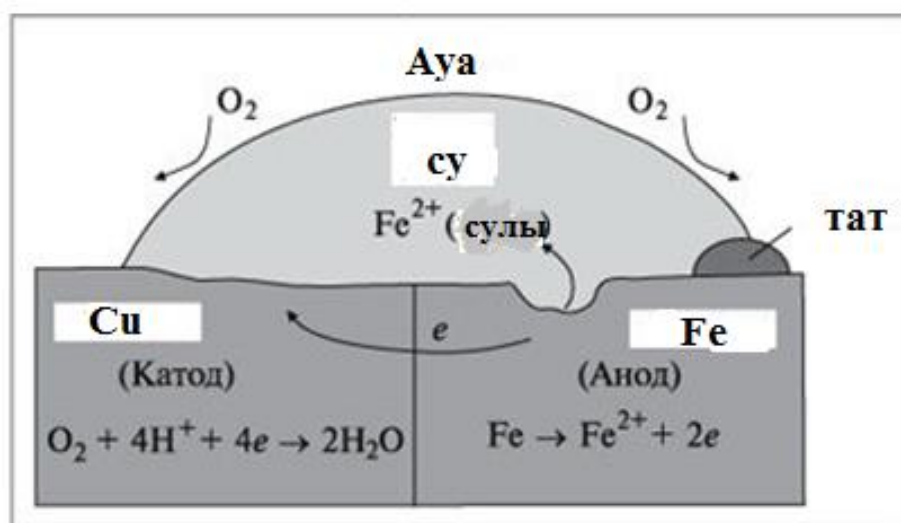
2) металдарды, соның ішінде темірді жемірілуден қорғау үшін оны табиғаты өзге металмен қаптайды.

Екі жағдайда да электролитпен жанасқанда жүйеде гальваникалық элемент пайда болады, ал гальваникалық элемент электрондардың тасымалдануымен сипатталады.

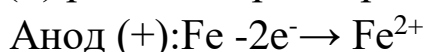
Электрохимиялық жемірілуде электрондар белсенділігі жоғары металдан белсенділігі төмен металға қарай тасымалданады. Осы себепте белсенділігі жоғары металдың жемірілуі жоғары болады. Неғұрлым екі металдың тотығу-

тотықсыздану потенциал айырымы жоғары болса, жемірілу жылдамдығы соғырлым жоғары.

Электрохимиялық жемірілудің жүруін түсіну үшін мысал ретінде құрамында мыс бар темірдің жемірілуін қарастыруға болады. Темірдің стандарттық потенциалы  $E^0 = -0,44\text{В}$ ; мыстың  $E^0 = +0,34\text{В}$ . Темірдің белсенділігі жоғары, сондықтан металл жемірілгенде электрондар темірден мысқа қарай тасымалданады. Енді осы темір үгіндісін суға салса, онда екі металл арасында электролит әсерінен гальваникалық элемент пайда болады:

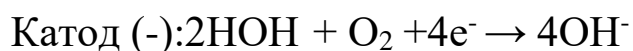


Бұл жағдайда анод (+) рөлін темір атқарады:

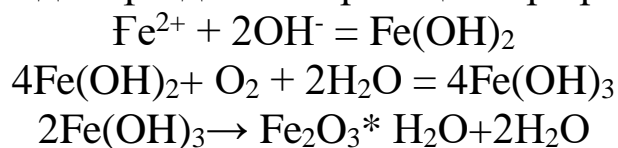


Электрондар темірден мысқа қарай тасымалданады;

Катод (-) рөлін мыс атқарады. Катодта оттек тотықсызданады, катодта төмендегі реакция жүреді:



Қорытындысында жүйеде мына реакциялар орын алады:

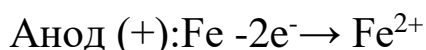


Бұл реакциялар темірдің электрохимиялық жемірілуін сипаттайды.

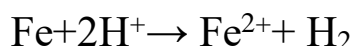
Жемірілу ерітіндідегі оттектің қатысында жүреді – мұндай жемірілуді *оттекті жемірілу* деп атайды.

Дәл осы үлгі қышқылдық ортада болса, онда бұл жемірілуді өзге химиялық реакциялар сипаттайды.

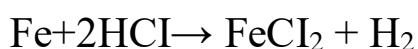
Металдар табиғаты өзгерген жоқ, сондықтан:



Химиялық реакциясы:

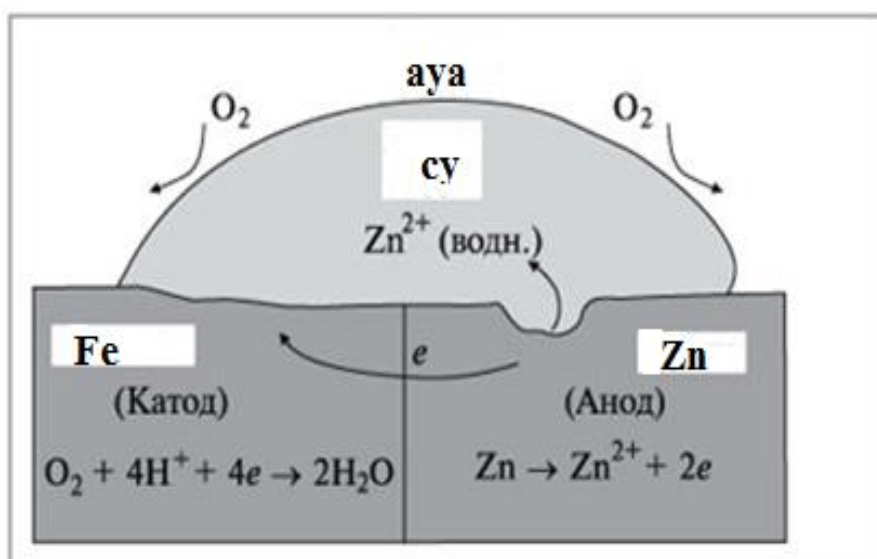


Толық химиялық реакциясы:

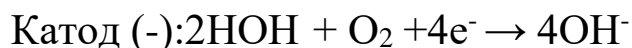
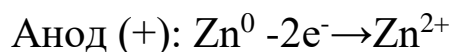


Жемірілу сутек иондарының тотықсыздануымен сипатталады, мұндай жемірілу *сутекті жемірілу* деп аталады.

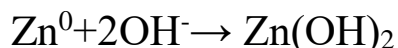
Темір құрамында белсенділігі жоғары металл болуы мүмкін, мысалы мырыш, оның  $E^0 = -0,76\text{В}$ , яғни оның белсенділігі темірге қарағанда жоғары. Сондықтан темір үлгісін сулы ерітіндіге батырғанда мырыш ери бастайды, электрондар мырыштан темірге қарай тасымалданады. Бұл жағдайда анодтың рөлін мырыш атқарады, ал катод – темір болады. Жүйеде мына үдерістер байқалады:



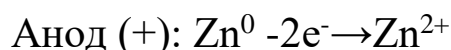




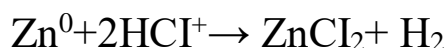
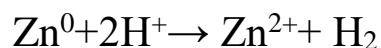
Жемірілу мына реакциялармен сипатталады:



Орта қышқылдық болған жағдайда жүйеде мына реакциялар жүреді:



Жалпы химиялық реакциялар мына теңдіктермен сипатталады:



*Металдардың жемірілуі мына жағдайларға тәуелді:*

- 1) негізгі металл құрамындағы қоспалардың табиғатына;
- 2) ерітіндінің қышқылдылығына;
- 3) электролит құрамындағы тотықтырғыштың табиғатына;
- 4) температураға, неғұрлым температура жоғары, соғұрлым жемірілу жылдамдығы жоғары болады.

*Металдарды жемірілуден қорғау.*

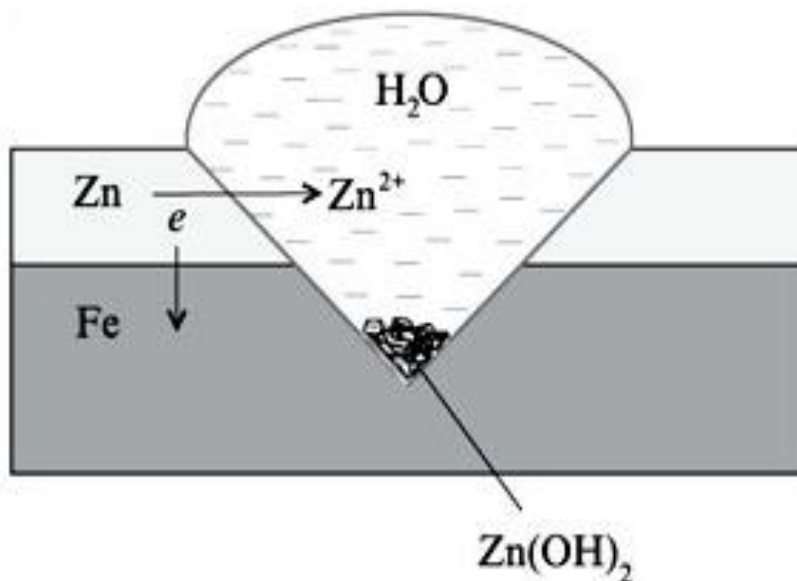
1. Металдардың беттік ауданын беттік қаптамалармен қорғау. Оның екі түрі бар;

1) бейметалдық қаптау- металл бетін бояу, лактау түрлі эмальдармен қаптау;

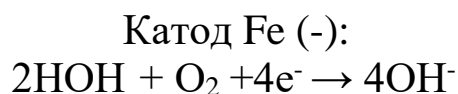
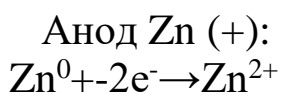
2) негізгі металды басқа металдармен қаптау. Бұл әдіс екі топқа бөлінеді. Негізгі металды *белсенділігі жоғары* металмен қаптау, оны *анодтық қаптау* деп атайды. Мысалы, темірді мырышпен (мырыштау) қаптау.

Қапталған ауданы бұзылды деп есептесе, жүйеде гальваникалық элемент пайда болады. Мырыштың активтілігі

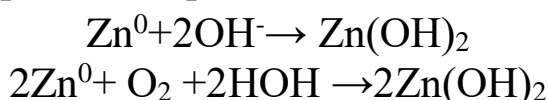
темірге қарағанда жоғары болғандықтан ол анод рөлін атқарады, электрондар мырыштан темірге қарай тасымалданады.



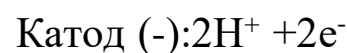
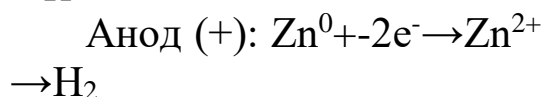
Жүйеде мына үдеріс жүреді:



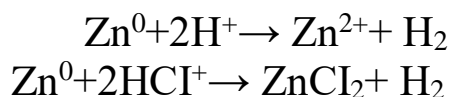
Жемірілу мына реакциялармен сипатталады:



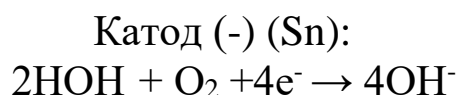
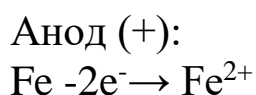
Орта қышқылдық болған жағдайда жүйеде мына реакциялар жүреді:



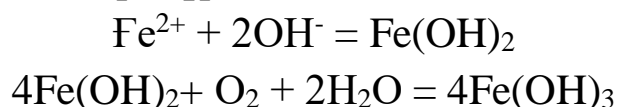
Жалпы реакциялары:



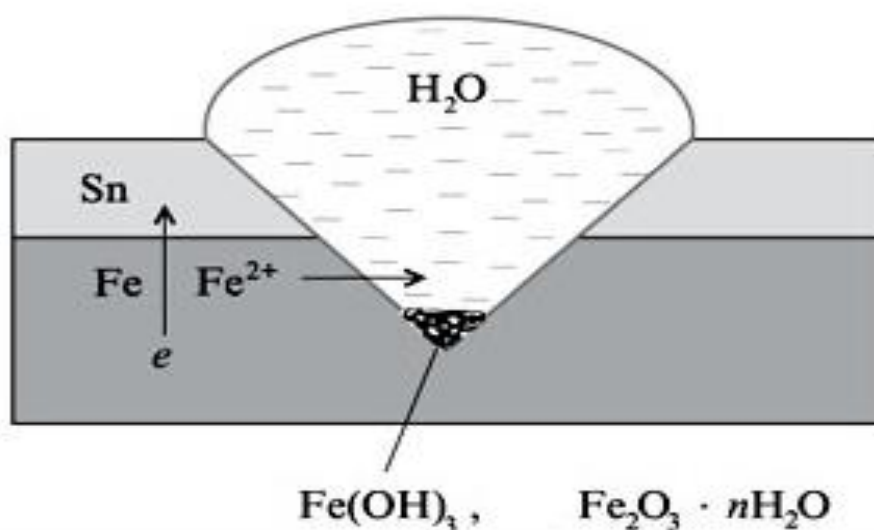
Сонымен қатар металды өндірісте белсенділігі төмен металмен де қаптайды. Мысалы, темірді қалайылайды. Қалайының  $E^0 = -0,14V$ . Сондықтан анодтың рөлін темір атқарды.



Жүйеде мына реакциялар жүреді:



Бұл әдісті *катодты қаптау* деп атайды.



2. Металдарды жемірілуге төзімді құймалармен қаптау. Бұл жағдайда негізгі металға жемірілуге төзімді металдар (W, Mo, Cr, Ni, Al) қосады. Негізгі металдың физика-химиялық қасиеттері өзгеріп жемірілуге төзімділігі артады.

3. Протекторлы (сүйенікті) қорғаныш. Жемірілуден қорғауға қажет қондырғыны *белсенділігі жоғары* металмен жалғастырады. Жемірілу үдерісінде протектор анод рөлін атқарып, бұзылады, ал негізгі қондырғы ұзақ уақыт сақталады. Бұл әдіс кемелерді, газ, су құбырларын жемірілуден сақтауда қолданылады.

5. Электрлік қорғау – жемірілуден қорғалынатын қондырғыны электр көзінің теріс полюсіне қосады, бұл кезде ол катодтың рөлін атқарады. Анодтың рөлін қосымша электрод атқарады, себебі, ол электр көзінің оң полюсіне қосылады. Жемірілу кезінде анод бұзылады, ал негізгі қондырғы өзгермейді.

6. Орта құрамын өзгерту – бұл жағдайда электролитке химиялық реакцияны тежелтетін қосылыстар – *тежегіштер (ингибиторлар)* қосады, көбіне олар беттік активтіліктері жоғары заттар (БАЗ). Тежегіштер ретінде арнайы жоғары молекулалық қосылыстар қолданылады. Мысалы, мұнай өндірісінде бұрғылау ерітінділеріне БАЗ міндетті түрде қосылады. Су құбырларын жемірілуден сақтау үшін түрлі фосфаттар қосады, олар металл бетінде қорғаныш қабатшасын түзіп, металды жемірілуден сақтайды.

Сонымен қатар, металл бетін оксидтейді бұл әдісті - *оксидтеу* әдісі деп атайды. Металды жемірілуден сақтау үшін оның бетін оксидтік қабықшамен қаптайды. Оны химиялық немесе электрохимиялық әдіспен орындайды, яғни бұл металл бетін *пассивтейді*. Бұл әдісті алюминий, магний құймаларынан қондырғылар, бұйымдар жасағанда қолданады.

### 9.11 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1. Тотықтырғыш:

- A. Электронды қосып алады
- B. Электронды беріп жібереді
- C. Тотықсызданады
- D. Тотығады
- E. Тотығу дәрежесін жоғарлатады
- F. Тотығу дәрежесін өзгертпейді
- G. Тотығу дәрежесін төмендетеді
- H. Электронды қосыпта, беріпте жібереді

2. Тотықсыздандырғыш:

- A. Электронды қосып алады
- B. Электронды беріп жібереді
- C. Тотықсызданады
- D. Тотығады
- E. Тотығу дәрежесін жоғарлатады

- F. Тотығу дәрежесін өзгертпейді
- G. Тотығу дәрежесін төмендетеді
- H. Электронды қосыпта, беріпте жібереді

3. Тотықсыздандырғыш қасиет көрсететін қосылыстар:

- A.  $K_2Cr_2O_7$
- B. Fe
- C.  $KMnO_4$
- D.  $HNO_3$  к
- E.  $H_2S$
- F.  $HClO_4$
- G.  $F_2$
- H.  $NH_3$

4. Тотықтырғыш қасиет көрсететін қосылыстар

- A.  $PH_3$
- B.  $H_2SO_4$  к
- C.  $SiH_4$
- D. HCl
- E.  $K_2CrO_4$
- F.  $NH_3$
- G.  $H_2S$
- H.  $HClO_4$

5. Тотықтырғыш та, тотықсыздандырғыш та қасиет көрсететін қосылыстар:

- A.  $K_2Cr_2O_7$
- B.  $SO_2$
- C.  $KMnO_4$
- D.  $NO_2$
- E.  $H_2S$
- F.  $H_2O_2$
- G.  $F_2$
- H.  $NH_3$

6. Тотығу үдерісін анықтаңыз:

- A.  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
- B.  $Cl^{7+} \rightarrow Cl^-$

- C.  $N^{5+} \rightarrow N^{-3}$
- D.  $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$
- E.  $C^{4+} \rightarrow C^{4-}$
- F.  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$
- G.  $S^{4+} \rightarrow S^{+6}$
- H.  $Mn^{6+} \rightarrow Mn^{4+}$

7. Тотықсыздану үдерісін анықтаңыз:

- A.  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
- B.  $Cl^{7+} \rightarrow Cl^{-}$
- C.  $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$
- D.  $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$
- E.  $N^{5+} \rightarrow N^{-3}$
- F.  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{7+}$
- G.  $S^{4+} \rightarrow S^{+6}$
- H.  $C^{4+} \rightarrow C^{4-}$

8. Ауыспалы тотығу дәрежесін көрсететін элементтер:

- A. Fe
- B. Na
- C. P
- D. Ca
- E. Cd
- F. S
- G. F
- H. Al

9. Ауыспалы тотығу дәрежесін көрсететін элементтер:

- A. K
- B. C
- C. Be
- D. F
- E. Cr
- F. Zn
- G. Mg
- H. Cu

10. Тұрақты тотығу дәрежесін көрсететін элементтер:

- A. Fe

- B. P
- C. Zn
- D. S
- E. C
- F. F
- G. H
- H. Al

11. Тұрақты тотығу дәрежесін көрсететін элементтер:

- A. C
- B. Na
- C. Cr
- D. Be
- E. Cu
- F. N
- G. Ba
- H. O

12. Мына қосылыстардағы хлордың тотығу дәрежесін анықтаңыз:  
Cl<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>2</sub>, HCl

13. Мына қосылыстардағы марганецтің тотығу дәрежесін анықтаңыз: MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>.

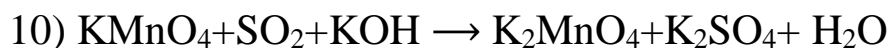
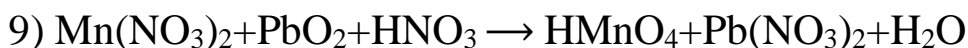
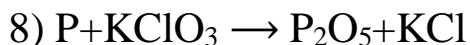
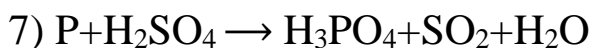
14. Мына қосылыстардағы фосфордың тотығу дәрежесін анықтаңыз: K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>.

15. Келтірілген сызбанұсқаларда тотығу және тотықсыздану үдерістерді анықтаңыз:

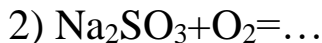
- 1) H<sub>2</sub>S → S; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → P; C → CO<sub>2</sub>
- 2) KClO<sub>3</sub> → KCl; KClO<sub>3</sub> → O<sub>2</sub>; HNO<sub>3</sub> → NH<sub>3</sub>
- 3) HCl → H<sub>2</sub>; NaNO<sub>2</sub> → NaNO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>S → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

16. Берілген үдерістерде тотығу және тотықсыздану үдерістерін анықтаңыз:

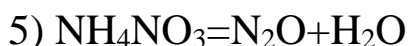
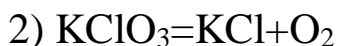
- 1) Cu<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub> → CuO + SO<sub>2</sub>
- 2) FeS + HNO<sub>3</sub> → Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + S + NO + H<sub>2</sub>O
- 3) AgNO<sub>3</sub> → Ag + O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub>
- 4) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>
- 5) KNO<sub>3</sub> + C → K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO + N<sub>2</sub>
- 6) P + HNO<sub>3</sub> → H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O



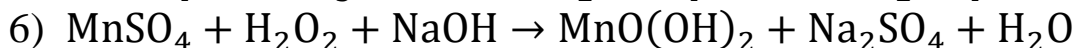
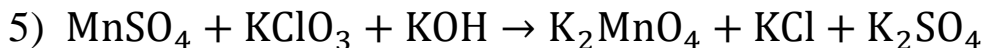
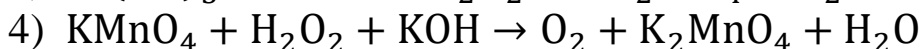
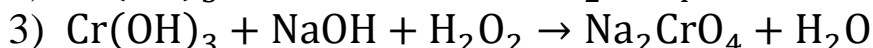
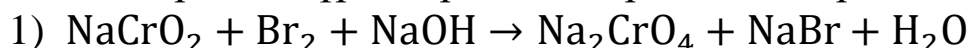
17. Мына реакция өнімдерін анықтап, теңестіріңіз:



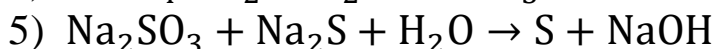
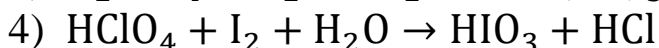
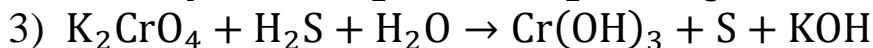
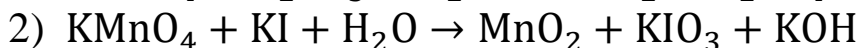
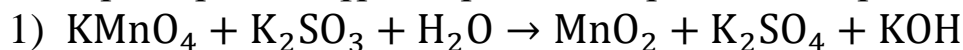
18. Берілген тотығу-тотықсыздану реакциялардың түрін анықтап, теңестіріңіз:



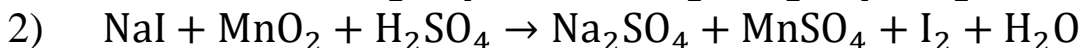
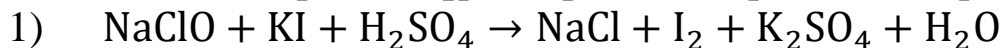
19. Сілтілік ортада жүретін реакцияларды теңестіріңіз:



20. Бейтарап ортада жүретін реакцияларды теңестіріңіз:



21. Қышқылдық ортада жүретін реакцияларды теңестіріңіз:





- 3)  $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$
- 5)  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

22. Газдық фазада жүретін реакцияларды теңестіріңіз:

- 1)  $\text{Cl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{N}_2$
- 2)  $\text{SO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$
- 3)  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \uparrow + \text{NO} \uparrow$

23. Мына реакцияларды аяқтап, ионды-электронды әдіспен теңестіріңіз:

- 1)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 2)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} =$
- 5)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} =$
- 6)  $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- 7)  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

24. Берілген химиялық реакциялардың реакцияға түскен қосылыстардың формулаларын анықтап, теңдеулерді теңестіріңіз:

- 1)  $\rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 9\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{S} + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

25. Мына тотығу-тотықсыздану реакцияларды электронды-иондық әдіспен теңестіріңіз:

- 1)  $\text{KClO}_3 + \text{KI} + \text{HCl} = \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{KClO}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{NaNO}_3 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} = \text{NO} + \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{KI} + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{I}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

## 9.12 Стандартты электродты потенциалды есептеу мысалдары

*Мысал 1.* Мына:



жартылай реакцияның стандартты электродтық потенциалының теңдігін жазыңыз.

*Шешуі.* Нернст-Петерс теңдігі бойынша:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [S^{4+}]/[S^{2+}]$$

былай жазылады.

*Мысал 2.* Төмендегі жартылай реакция үшін:



стандартты электродтық потенциалының теңдігін жазыңыз.

*Шешуі.*

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[ClO^-][H^+]^6}{[Cl^-]}$$

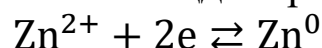
немесе

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} 6 \lg [H^+] + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

$$E = E^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

*Мысал 3.* Концентрациясы 0,002 моль/л аттас иондары бар ерітіндісіне батырылған мырыштың электродтық потенциалын есептеңіз.  $E^0 = -0,76V$ .

*Шешуі.* Жүйеде мына тепе-теңдік орын алады:



оның потенциалы:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Zn^{2+}]$$

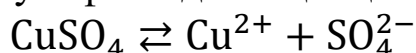
сонда:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0,0295 \lg 0,002 = -0,76 + 0,029(-2,7) = \\ &= -0,76 - 0,08 = -0,84V \end{aligned}$$

*Мысал 4.* Мыс концентрациясы 0,01 моль/л диссоциациялану дәрежесі 0,75 тең мыс (II) сульфаты

ерітіндісіне батырылған. Мыс электродының потенциалын анықтаңыз.  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$

*Шешуі.* Мыс (II) сульфаты диссоциацияланады:



$$C(\text{Cu}^{2+}) = C_T n \alpha = 0,01 \cdot 1 \cdot 0,75 = 0,0075 \text{ моль/л}$$

Бұл жағдайда электродтық потенциал:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + (0,059/2) \lg 0,0075 = 0,0295 \cdot (-2,12) \\ &= 0,34 + 0,0295(-2,12) = 0,28 \text{ В} \end{aligned}$$

тең болады.

*Мысал 5.* Мына жартылай реакцияның:



$[\text{Cr}^{2+}] = 0,02$  моль/л және  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,004$  моль/л электродтық потенциалын есептеңіз.  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41\text{В}$ .

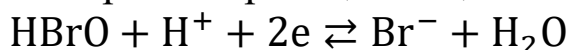
*Шешуі.* Стандартты электродтық потенциалының теңдігі:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cr}^{3+}]/[\text{Cr}^{2+}]$$

сонда:

$$E = -0,41 + 0,059 \lg 0,004/0,02 = -0,41 + 0,059(-0,7) = -0,45 \text{ В}$$

*Мысал 6.* Мына жартылай реакцияның:



электродтық потенциалын  $\text{pH} = 0$  және  $\text{pH} = 7$ ,  $[\text{HBrO}] = [\text{Br}^-] =$  моль/л тең болғанда есептеңіз.  $E_{\text{HBrO}/\text{Br}^-}^0 = +1,34\text{В}$ .

*Шешуі.* Бұл жартылай реакцияның тотығу-тотықсыздану потенциалы мына теңдікпен анықталады:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HBrO}][\text{H}^+]}{[\text{Br}^-]}$$

немесе

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} 6 \lg [\text{H}^+] + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HBrO}]}{[\text{Br}^-]}$$

$$E = E^0 - 0,0295 \text{pH} + 0,0295 \lg [\text{HBrO}]/[\text{Br}^-]$$

сонда  $\text{pH} = 0$ :

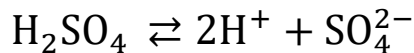
$$E = E^0 = +1,34\text{В}$$

$\text{pH} = 7$ :

$$E = +1,34 - 0,0295 \cdot 7 = +1,34 - 0,21 = 1,13B$$

*Мысал 7.* Диссоциациялану дәрежесі 0,95 0,005 моль/л  $H_2SO_4$  ерітіндісінде сутекті электродтың потенциалын есептеңіз.

*Шешуі.* Күкірт қышқылының диссоциациясы:



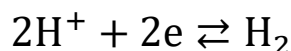
$$C(H^+) = C(H_2SO_4) \cdot n \cdot \alpha = 0,005 \cdot 2 \cdot 0,95 = 0,0095 \text{ моль/л}$$

Сутекті электродтың потенциалы төмендегі теңдікпен анықталады:

$$E = E^0 + (0,059/2)\lg[H^+]^2$$

мұнда  $E^0 = 0$ :

электродтық реакция:

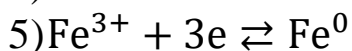
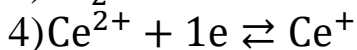
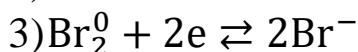
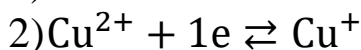
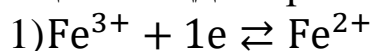


сондықтан:

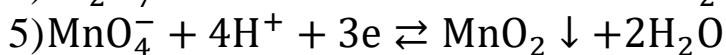
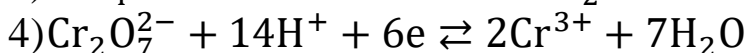
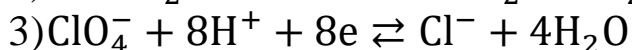
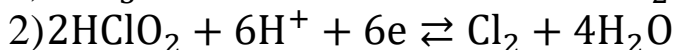
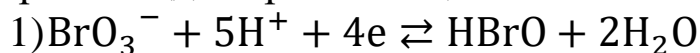
$$E = 0,059\lg 9,5 \cdot 10^{-3} = -0,119B$$

### 9.12.1 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1. Төмендегі жартылай реакциялар үшін стандартты электродтық потенциал теңдіктерін жазыңыз:



2. Төмендегі жартылай реакцияларды сипаттайтын Нернст – Петерсен теңдіктерін жазыңыз:



3. Аттас иондары бар тұз ерітінділерінде электродтық потенциалдарын есептеңіз:

1) Fe в 0,005 моль/л  $FeSO_4$  ерітіндісінде;

2) Cd в 0,025 моль/л  $CdSO_4$  ерітіндісінде;

3) Co в 0,03 моль/л  $CoSO_4$  ерітіндісінде.

4. Концентрациясы және диссоциация дәрежелері белгілі атас иондары бар тұз ерітінділеріне батырылған металдардың электродтық потенциалдарын есептеңіз.

1) 0,04 моль/л,  $\alpha = 80\%$   $\text{CuSO}_4$  ерітіндісіне батырылған  $\text{Cu}$  электродының;

2) 0,001 моль/л,  $\alpha = 0,05\%$   $\text{MgSO}_4$  ерітіндісіне батырылған  $\text{Mg}$  электродының;

3) 0,01 моль/л,  $\alpha = 0,50\%$   $\text{SnCl}_2$  ерітіндісіне батырылған  $\text{Sn}$  электродының.

5. Төменде келтірілген жартылай реакциялардың стандартты электродтық потенциал шамаларын есептеңіз:

1)  $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ , концентрациясы  $[\text{Sn}^{2+}] = 0,002$  моль/л және  $[\text{Sn}^{4+}] = 0,0040$  моль/л;

2)  $\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^+$ , концентрациясы  $[\text{Tl}^{3+}] = 0,03$  моль/л және  $[\text{Tl}^+] = 0,003$  моль/л;

3)  $\text{U}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$ , концентрациясы  $[\text{U}^{4+}] = 0,03$  моль/л  $[\text{U}^{3+}] = 0,003$  моль/л.

6. Төменде келтірілген жартылай реакциялардың тотығу-тотықсыздану электродтық потенциалын есептеңіз:

1)  $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 0$ ;  $[\text{BrO}_3^-] = 0,01$  моль/л,  $[\text{HBrO}] = 0,1$  моль/л;

2)  $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  $[\text{BrO}_3^-] = 0,050$  моль/л,  $[\text{Br}^-] = 0,025$  моль/л;

3)  $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 1$ ;  $[\text{ClO}_4^-] = 0,002$  моль/л,  $[\text{Cl}^-] = 0,02$  моль/л;

4)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 5$ ;  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,01$  моль/л,  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1$  моль/л;

5)  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  $[\text{MnO}_4^-] = 0,05$  моль/л;

6)  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 2,5$ ;  $[\text{MnO}_4^-] = 0,001$  моль/л,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$  моль/л.

7. Сутекті электродтың потенциалын төмендегі жағдайларда есептеңіз:

1) 0,02 моль/л  $\text{HCl}$  ерітіндісінде;

2) 0,01 моль/л сірке қышқылы ерітіндісінде;

3) 0,05 моль/л,  $\alpha = 0,95\%$  күкірт қышқылы ерітіндісінде;

4)  $\text{pH} = 5$  және  $\text{pH} = 9,2$  ерітінділерде.

8. Мырыш (II) иондарының қандай концентрацияларында мырыш электродының шамасы:

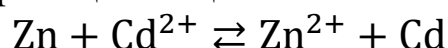
1) – 0,823В; 2) – 0,882В; 3) – 0,912В тең болады?

9.Сутекті электродтың потенциалы:

1) – 0,118В; 2) – 0,2065 В; 3) – 0,3127В тең болатын сутек иондарының концентрациясын есептеңіз.

### 9.13 Гальваникалық элементтер тақырыбына мысалдар

*Мысал 1.* Мына реакцияның:



ерітіндіде кадмий иондарының концентрациясы 0,1моль/л және 0,001 моль/л болғанда ЭҚК есептеңіз.

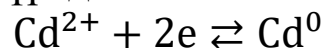
*Шешуі.* Гальваникалық элементтің сызбанұсқасын жазу қажет:



анодта мына реакция жүреді:



катодта мына реакция жүреді:



Жүйенің ЭҚК –E төмендегі теңдіктермен анықталады:

$$E = E_k - E_a$$

немесе

$$E = E_{Ox}^0 - E_{Red}^0$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 = -0,40\text{В}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76\text{В}$$

$$E_{Ox} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cd}^{2+}]$$

$$E_{Ox} = -0,40 + 0,0295 \lg 0,1 = -0,40 - 0,0295 = -0,43\text{В}$$

$$E(\text{ЭҚК}) = -0,43 - (-0,76) = 0,33\text{В}$$

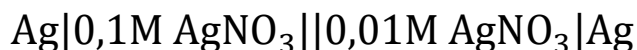
Екінші мысалда:

$$E_{Ox} = -0,40 + 0,0295 \lg \cdot 10^{-3} = -0,40 - 0,09 = -0,49\text{В}$$

$$E(\text{ЭҚК}) = -0,49 - (-0,76) = 0,27\text{В}$$

Потенциаланықтаушы ионның концентрациясы төмендегенде ЭҚК шамасы төмендейді.

*Мысал 2.* Гальваникалық элементтің



температура  $25^\circ\text{C}$   $0,1\text{M AgNO}_3$  ерітіндісінің диссоциациясылану дәрежесі  $0,875$ , ал  $0,01\text{M}$  ерітіндісінің диссоциациясылану дәрежесі  $0,958$  тең. Осы гальваникалық элементтің ЭҚК есептеңіз.

*Шешуі.* Егер  $C_1 > C_2$  болса, онда концентрациялық тізбектің ЭҚК төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\text{ЭҚК} = E(C_1) - E(C_2) = (0,059/n) \lg C_1/C_2$$

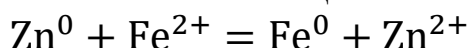
$$C_1 = 0,1 \cdot 0,875 = 0,0875\text{M}$$

$$C_2 = 0,01 \cdot 0,975 = 0,0098\text{M}$$

сонда:

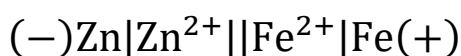
$$\text{ЭҚК} = E = 0,059 \lg 0,0875/0,0098 = 0,056\text{В.}$$

*Мысал 3.* Берілген гальваникалық элементте:



реакция жүру мүмкіндігін анықтаңыз.

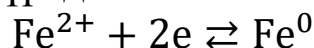
*Шешуі.* Гальваникалық элементтің сызбанұсқасын жазу керек:



анодта мына реакция жүреді:



катодта мына реакция жүреді:



Жүйе ЭҚК төмендегі теңдіктермен анықталады:

$$E = E_k - E_a$$

немесе

$$E = E_{ox}^0 - E_{Red}^0$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,40\text{В}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76\text{В}$$

$$E(\text{ЭҚК}) = -0,40 - (-0,76) = 0,36\text{В}$$

Реакция жүру мүмкіндігін анықтау үшін Гиббс энергияның шамасын есептеу қажет:

$$\Delta G_{298}^0 = -nFE$$

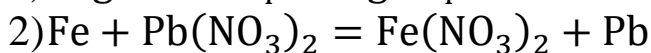
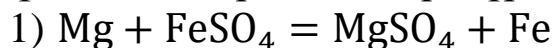
сонда:

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (0,36) = -69480 \text{ Дж} = -69,48 \text{ кДж}$$

Реакция тура бағытта жүреді, себебі Гиббс энергиясының шамасы теріс таңбалы.

### 9.13.1 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1. Жүйеде мына реакциялар жүреді:



Гальваникалық элементтердің сызбанұсқасын құрастырып, олардың ЭҚК шамаларын анықтаңыз.

2. Гальваникалық элементтер мына жүйелерден тұрады:

1) 0,1 моль/л аттас иондары бар ерітінділерге батырылған қорғасын мен күмістен;

2) 0,01 моль/л аттас иондары бар ерітінділерге батырылған темір мен қалайыдан.

Құрастырылған гальваникалық элементтерде тотықтырғышты және тотықсыздандырғышты анықтаңыз. Гальваникалық элементтің сызбанұсқасын құрастырып, катодта, анодта жүретін реакцияларны жазып, ЭҚК есептеңіз.

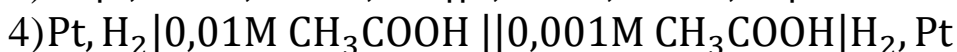
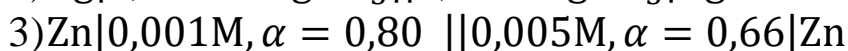
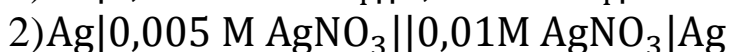
3. Мынадай жүйелер берілген:

2) бір мыс электроды концентрациясы 0,1 моль/л  $\text{Cu}^{2+}$ , екіншісі 0,01 моль/л  $\text{Cu}^{2+}$  ерітіндісіне батырылған;

3) бірінші мырыш электроды концентрациясы 0,05 моль/л  $\text{Zn}^{2+}$ , екіншісі 0,025 моль/л  $\text{Zn}^{2+}$  ерітіндісіне батырылған.

Гальваникалық элементтердің сызбанұсқасын құрастырыңыз,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

4. Төмендегі гальваникалық элементтердің сызбанұсқалары келтірілген:



Осы элементтердің ЭҚК мен Гиббс энергияларын есептеңіз,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

5. Массасы бірдей мырыштың екі түйіршігі мыс және қалайымен контактқа тұз қышқылы ерітіндісінде келтірілген. Металдың қайсысында еру жылдамдығы жоғары? Гальваникалық



элементтердің сызбанұсқасын құрастырып, катодта және анодта жүретін үдерістерді жазыңыз.

6. Мырыш және платина пластинкалары көгілдір мыс (II) сульфат ерітіндісі бар екі пробиркаға батырылған. Қай пробиркада ерітіндінің түсі өзгереді, неліктен?

7. Мына заттар берілген:

1) Pb, Ag, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и AgNO<sub>3</sub>;

2) Zn, Sn, ZnCl<sub>2</sub> и SnCl<sub>2</sub>

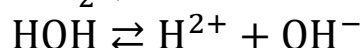
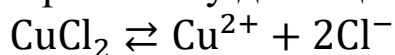
Осы заттардан гальваникалық элемент құрастырып, гальваникалық элементтерде жүретін үдерістерді сипаттаңыз. Қандай металдар анод және катод болады?

8. Бір элементте темір-катод, екінші элементте темір-анод гальваникалық элементтің сызбанұсқасын құрастырыңыз. Әр элементте катодта және анодта жүретін электронды теңдеулерін жазыңыз.

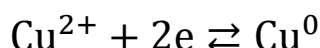
### 9.14 «Электролиз» тақырыбына есептер шығару мысалдары

*Мысал 1.* Мыс (II) хлориді ерітіндісінен 5 сағат тәулікте 2,5А ток жіберілген. Катод және анодта бөлінген қосылыстардың массасын есептеңіз.

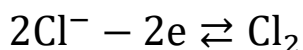
*Шешуі.* Ерітіндіде тұз және су диссоциацияланады:



катодта мыс бөлінеді:



анодта хлор бөлінеді:



$$M_3(\text{Cu}) = M(\text{Cu})/2 = 64/2 = 32 \text{ моль/л}$$

$$M_3(\text{Cl}_2) = M(\text{Cl}_2)/2 = 71/2 = 35,5 \text{ моль/л}$$

Фарадей заңына сәйкес:

$$m = M_3 \cdot I \cdot t / 96500$$

$I$  – ток күші, А;

$t$  – уақыт, секунд;

Есеп мазмұнына сәйкес:

$$I = 2,5A; t = 5 \cdot 60 \cdot 60 = 18000 \text{ с}$$

сонда:

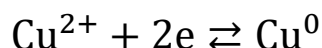
$$m(\text{Cu}) = 32 \cdot 2,5 \cdot 18000 / 96500 = 14,9 \text{ г}$$

$$m(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 2,5 \cdot 18000 / 96500 = 16,55 \text{ г}$$

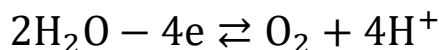
*Мысал 2.* Мыс (II) сульфаты ерітіндісін электролиздегенде анодта 16,8 л (қ.ж.) оттегі бөлінген. Осы жағдайда күкірт қышқылының қандай массасы түзіледі? Электролиз үдерісін сипаттайтын химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз.

*Шешуі.* Электролиз үдерісі жүргенде:

катодта:

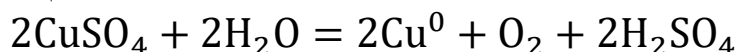


анодта:



мына реакциялар жүреді.

Қосынды реакциясы:



Есеп мазмұнына сәйкес:

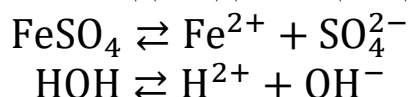
$$\nu(\text{O}_2) = 16,8 / 22,4 = 0,75 \text{ моль}$$

реакция бойынша:

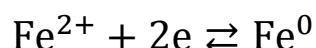
$$\begin{array}{l} \text{O}_2 \text{-----} 2\text{H}_2\text{SO}_4 \\ 1 \text{ моль-----} 2 \text{ моль} \\ 0,75 \text{ моль-----} x \\ x = 2 \cdot 0,75 = 1,5 \text{ моль} \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 98 = 147 \text{ г} \end{array}$$

*Мысал 3.* Темір (II) сульфаты ерітіндісі 1,5 сағат ток күші 6,2 А электролиздеген. Катодта бөлінген темірдің массасын анықтаңыз, егер өнім шығымы 65% болса.

*Шешуі.* Ерітіндіде төмендегі диссоциация үдерістері жүреді:



катодта:



$$M_3(\text{Fe}) = M(\text{Fe}) / 2 = 28 \text{ г/моль}$$

Фарадей заңына сәйкес:

$$m(\text{Fe}) = M_3(\text{Fe}) \cdot I \cdot t / 96500$$

$$m(\text{Fe}) = 28 \cdot 6,2 \cdot 1,5 \cdot 60 \cdot 60 / 96500 = 9,7 \text{ г}$$

$$m_n(\text{Fe}) = 9,7 \cdot 65 / 100 = 6,3 \text{ г}$$

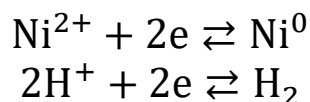
*Мысал 4.* Никель сульфаты ерітіндісін:

- 1) графит анодымен;
- 2) никель анодымен.

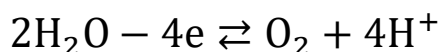
электролиздегенде қандай химиялық реакциялар жүреді? Электролизді 3 А ток күші 4,4 сағат тәулікте жүргізгенде екі алдында көрсетілген мысаладрда ерітіндіде никельдің мөлшері қалай өзгереді? Катодта өнім шығымы 75%, анодта – 100% болса.

*Шешуі.* Графит электродында электролиз үдерісінде төмендегі реакциялар жүреді:

катодта:



анодта:



$$M_3(\text{Ni}) = 58,7 / 2 = 29,35 \text{ г}$$

$$\begin{aligned}m_T(\text{Ni}) &= M_3 \cdot I \cdot t / 96500 = \\ &= 29,35 \cdot 3,0 \cdot 4,4 \cdot 60 \cdot 60 / 96500 = 14,45 \text{ г}\end{aligned}$$

Есеп мазмұнына сәйкес өнім шығымы 75%, яғни:

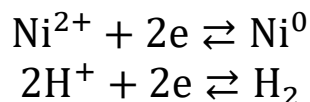
$$m(\text{Ni}) = 14,45 \cdot 0,75 = 10,84 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Ni}) = 10,84 / 58,7 = 0,18 \text{ моль}$$

Ерітіндіде никельдің мөлшері 0,18 мольге кемиді.

Никель анодын қолданғанда электродтарда төмендегі реакциялар жүреді:

катодта:



анодта:



Электрлік мөлшер шамасы өзгермейді:

$$I = 3,0 \text{ А}; t = 4,4 \text{ сағат.}$$

$$Q = I \cdot t = 3,0 \cdot 4,4 \cdot 60 \cdot 60 = 47520 \text{ Кл}$$

Фарадей заңына сәйкес:

анодта ериді (никель):

$$\begin{array}{r} 2,935 \text{-----} 96500 \text{ Кл} \\ x \text{-----} 47520 \text{ Кл} \\ x = 29,35 \cdot 47520 / 96500 = 14,45 \text{ г} \end{array}$$

яғни:

$$\nu(\text{Ni}) = 14,45 / 58,7 = 0,25 \text{ моль}$$

Катодта өнім шығымы 75%, сондықтан 0,18 моль бөлінеді, ал ерітіндіде қалған никельдің мөлшері:

$$0,25 - 0,18 = 0,07 \text{ моль яғни ерітіндіде никельдің мөлшері } 0,07 \text{ мольге артады.}$$

### 9.14.1 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1.

1) күміс нитраты;

2) кадмий хлориді

ерітінділерінен 4,5 сағат тәулік бойы 3,0 А ток жіберілген. Үдерістерді сипаттайтын химиялық реакцияларды жазып, катодта және анодта бөлінген заттардың массасын есептеңіз.

2. Белгісіз металл (II) хлориді ерітіндісінен 80 мин 25 с тәулік бойы 5,0 А ток жіберілгенде катодта 14,05 г металл бөлінген. Металдың атомдық масасын есептеп, металды анықтаңыз. Электродтарда жүретін химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз.

3. Мырыш сульфаты ерітіндісінен 1,0 сағат 50 мин 48 сек тәулік бойы 9,1 А ток жіберілген. Катодта 19,2 г мырыш бөлінген. Өнім шығымын анықтаңыз. Электролиз үдерісін сипаттайтын барлық химиялық теңдеулерді жазыңыз.

4.

1) қалайы (II) сульфаты;

2) сынап (II) хлориді ерітінділерінен 1,0 сағат тәулік бойы 10,2 А ток жіберілген. Катодта бөлінген металдардың массасын есептеңіз. Өнім шығымы 85%. Электролиз үдерістерін сипаттайтын химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз.

5. Қалайы (II) хлоридін ерімейтін анод пайдаланып электролиздегенде анодта 5,6 л (қ.ж.) хлор бөлінген. Катодта бөлінген қалайының массасын анықтаңыз. Катодта өнім шығымы 80%, анодта – 100%.

6. Натрий хлориді ерітіндісін электролиздегенде анодта 560 мл (қ.ж.) хлор бөлінген. Ерітіндіде түзілетін гидроксидтің массасын есептеңіз. Электролиз үдерісін сипаттайтын барлық химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз.

7. Марганец (II) сульфаты ерітіндісін:

- 1) графит анодымен;
- 2) марганец анодымен

электролиздегенде қандай химиялық реакциялар жүреді? 2 сағат тәулікте 26,8 А ток жүргізгенде екі алдында берілген мысалдар ерітіндіде марганецтің мөлшері қалай өзгереді? Катодта өнім шығымы 50%, анодта 100%.

8. Темір (II) сульфаты ерітіндісін:

- 1) графит анодымен;
- 2) темір анодымен

электролиздегенде қандай химиялық реакциялар жүреді. Электролизді 20 сағат тәулікте 13,2 А токта жүргізгенде екі алдында берілген мысалдарда ерітіндіде темірдің мөлшері қалай өзгереді? Катодта өнім шығымы 80%, анодта – 100%.

9. Никель (II) сульфаты ерітіндісінің:

- 1) ерімейтін электродтарда;
- 2) никель электродтарында

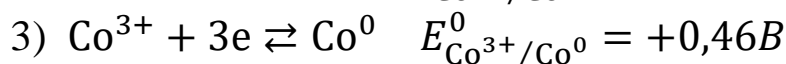
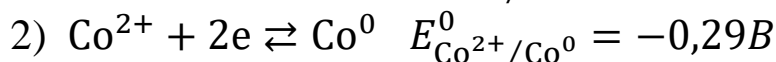
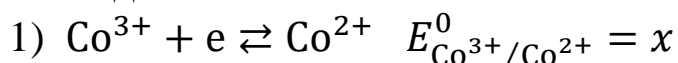
электролиз үдерісінің химиялық реакциялар теңдеуін жазыңыз. Катодта 10 сағатта 47 г никель бөліну үшін ток күші қандай болуы қажет? Өнім шығымы 80%.

10. Көлемі 0,5 л 0,05 моль/л  $\text{NiSO}_4$  ерітіндісінен никельді толық бөлу үшін ток күші 2 А қандай уақыт электролиздеу қажет. Өнім шығымы 90%.

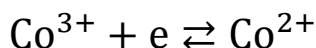
### 9.15 Стандартты электродтық потенциалдармен есептеулерді орындау мысалдары

Егер стандартты потенциалдары ( $E_{Ox/Red}^0$ ) белгілі бірнеше жартылай реакциялары болса, онда осы реакцияларға сәйкес кез-келген жартылай реакцияның потенциалын анықтауға болады. Есептеулерді орындау үшін Гесстің термодинамикалық заңын пайдаланады.

*Мысал 1.* Ион  $\text{Co}^{3+}$  металдық  $\text{Co}^0$  тотықсыздану үдерісі бірнеше сатыда жүруі мүмкін. Әр сатысы өзіне сәйкес жартылай реакциямен және стандартты электродтық потенциалмен сипатталады:



Бұл жүйеде:



жартылай реакцияның потенциалы белгісіз.

$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = ?$  – анықтаңыз.

Белгісіз жартылай реакцияның потенциалын анықтау үшін әр жартылай реакцияның вольтэквивалентін білу қажет. Вольтэквиваленттің шамасы электродтық потенциалдың электрон санына көбейтіндісімен анықталады ( $nE^0$ ).

1 - реакция	$n_1 E_x^0$	$1E_x^0$	$E_x^0, \text{В}$
2 - реакция	$n_2 E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0$	$2(-0,29)$	$-0,58\text{В}$
	$n_3 E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^0}^0$	$3(0,46)$	$1,38\text{В}$

Гесс заңына сәйкес:

$$n_1 E_x^0 + n_2 E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 = n_3 E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^0}^0$$

немесе

$$E_x^0 + 2(-0,29) = 3 \cdot 0,46$$

$$E_x^0 = 1,38 + 0,58 = +1,96\text{В}$$

Сонымен белгісіз шама анықталды.

*Мысал 2.* Төменде берілген шамалардан белгісіз  $E^0$  шаманы анықтаңыз:

$$E_{\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-}^0 = +1,19\text{В};$$

$$E_{\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_2}^0 = +1,21\text{В};$$

$$E_{\text{ClO}_2/\text{Cl}^-}^0 = +1,56 \text{ В};$$

$E_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-}^0 = ?$  анықтау қажет.

*Шешуі.* Есепті шешу үшін есеп мазмұнындағы мәліметтерді кесте түрінде жазуға болады:

Жартылай реакциялар	$E, B$	$n$	$nE, B$
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19	2	2,38
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21	2	2,42
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56	4	6,24
Қосынды реакция			
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$E_x$	8	$8E_x$

сонда:

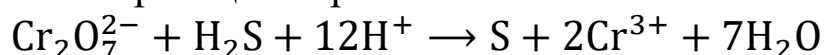
$$8E_x = n_1E_1^0 + n_2E_2^0 + n_3E_3^0$$

немесе

$$8E_x = 2,38 + 2,42 + 6,24 = 11,04$$

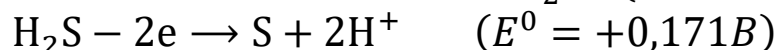
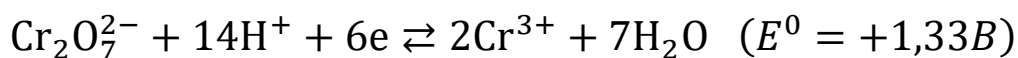
$$E_x = 11,04/8 = 1,38B$$

*Мысал 3.* Мына реакция берілген:



Осы реакцияны сипаттайтын ЭҚК,  $\Delta G^0$  және  $K_p$  есептеңіз. Реакцияның тепе-теңдік константасын жазыңыз. Реакцияның жүру тереңдігін анықтаңыз.

*Шешуі.* Берілген реакцияға қатысты әр жартылай реакциясын жазып, стандартты потенциалдарының шамасын кестеден табу қажет:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – тотықтырғыш;  $\text{H}_2\text{S}$  – тотықсыздандырғыш.

$$\text{ЭҚК}(E^0) = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$$

$$E^0 = 1,33 - 0,171 = 1,159B \approx 1,16B$$

Гиббс энергиясы мен тотығу-тотықсыздану реакцияның ЭҚК арасындағы тәуелділік төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Берілген теңдеуде  $n = 6$ ,  $E^0 = 1,16B$ ,  $F = 96500$  Кл

сонда:

$$\Delta G^0 = -6 \cdot 96500 \cdot 1,16 = 671640 \text{ Дж} = 671,64 \text{ кДж}$$

Тепе-теңдік константасы:

$$K_p = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]^{12}}$$

Гиббс энергиясы мен тепе-теңдік константа арасындағы тәуелділік төмендегі теңдікпен анықталады:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln K$$

немесе

$$E^0 = (RT/nF) \ln K$$

немесе

$$E^0 = (0,059/n) \lg K$$

$$T = 289\text{K}$$

Осыдан:

$$\lg K = nE^0/0,059$$

немесе

$$\lg K = 6 \cdot 1,16/0,059 = 118$$

$$K = 10^{118}$$

Реакция аяғына дейін жүреді.

### 9.15.1 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1. Белгілі стандартты потенциалдарды пайдаланып, белгісіз  $E^0$  есептеңіз:

1)  $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^0}^0 = ?$  ели  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41\text{B}$ ;  $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -0,74\text{B}$ ;

2)  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0}^0 = ?$  ели  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771\text{B}$ ;  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,473\text{B}$ ;

3)  $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 = ?$  ели  $E_{\text{Au}^+/\text{Au}^0}^0 = +1,68\text{B}$ ;  $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0}^0 = +1,50\text{B}$ ;

4)  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 = ?$  ели  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0,159\text{B}$ ;  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,345\text{B}$ .

2. Белгілі стандартты потенциалдарды пайдаланып, белгісіз  $E^0$  есептеңіз:

1)  $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}}^0 = ?$  ели  $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}^0 = +0,17\text{B}$ ;  $E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}}^0 = +0,45\text{B}$ ;  $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0 = +0,17\text{B}$ ;

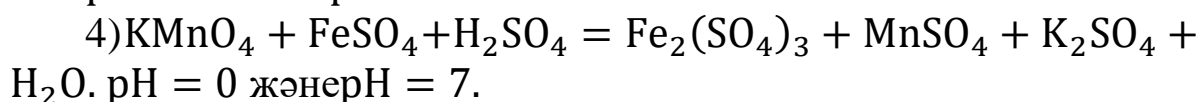
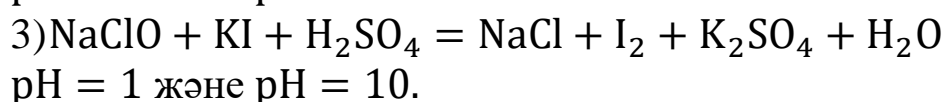
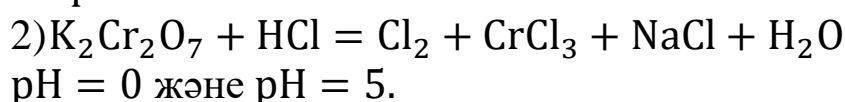
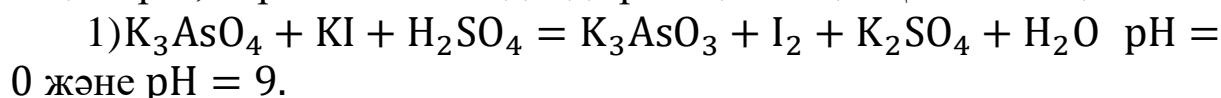


$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0 = ? \quad \text{если } E_{\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2}^0 = +1,21\text{В}; \quad E_{\text{HClO}_2/\text{HClO}}^0 = +1,64\text{В}; E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^0 = +1,45\text{В};$$

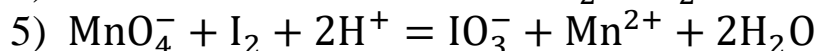
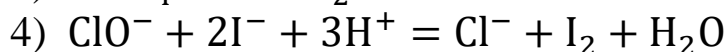
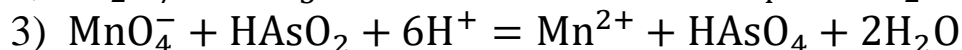
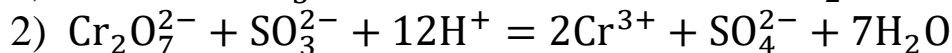
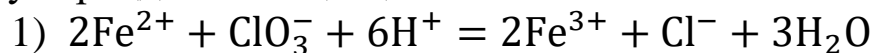
$$2) E_{\text{NO}_3^-/\text{N}_2}^0 = ? \quad \text{если } E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 = +0,94\text{В}; \quad E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = +0,98\text{В}; E_{\text{NO}/\text{N}_2}^0 = 1,68\text{В};$$

$$3) E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 = ? \quad \text{если } E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = +1,085\text{В}; \quad E_{\text{I}_2/\text{I}^0}^0 = +0,536\text{В}.$$

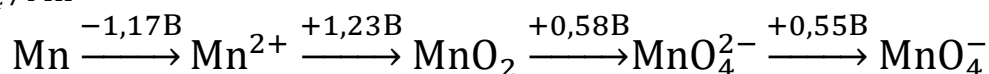
3. Төмендегі берілген тотығу-тотықсыздану реакцияларды теңестіріп, көрсетілген жағдайда реакцияның ЭҚК есептеңіз:



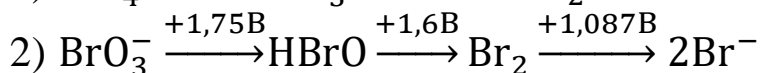
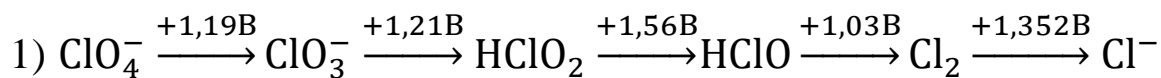
4. Төменде берілген реакциялар үшін ЭҚК ( $E$ ),  $\Delta G^0$  және  $K_p$  есептеңіз. Тепе-теңдік константасының теңдігін жазып, реакция жүру тереңдігін анықтаңыз:



5. Латимирдің келтірілген диаграммасына негізделіп ( $\text{pH} = 0$ ),  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}}^0$  есептеп, Фрост диаграммасын сызыңыз.



6. Латимирдің келтірілген диаграммасына негізделіп,  $E_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-}^0$  және  $E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^0$  есептеп, Фрост диаграммасын сызыңыз.



алынған мәліметтерге сүйеніп тұрақсыз бөлшектерді анықтап, қайсысы диспропорциялық реакцияға ұшырайтындығын анықтаңыз.

## 9.16 «Коррозия» тақырыбына арналған есептер мысалдары

*Мысал 1.* Бейтарап және қышқылдық ортада қорғасынмен контактта болған темірдің коррозиясы қалай жүреді? Катодты және анодты үдерістердің электрондық теңдеулерін жазып, коррозия өнімдерін анықтаңыз.

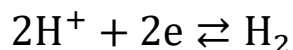
*Шешуі.* Темірдің электртерістігі ( $E^0 = -0,473B$ ) қорғасыннан ( $E^0 = -0,126B$ ) жоғары, сондықтан темір анод болады, ал қорғасын – катод.

анодта мына үдеріс жүреді:

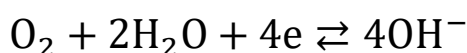


катодта:

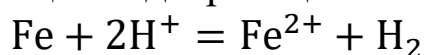
қышқылдық ортада:



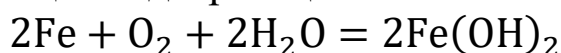
бейтарап ортада:



Қышқылдық ортадағы қосынды реакциясы:



Бейтарап ортадағы қосынды реакциясы:

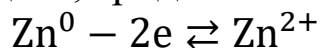


Каррозия өнімі:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

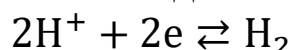
*Мысал 2.* Мырышты тұз қышқыл ерітіндісінде қалайымен контактқа келтірген. Гальваникалық элементтің сызбанұсқасын жазыңыз. Қандай металл тотығады. Электродтарда жүретін үдерістердің реакциясын жазыңыз.

*Шешуі.* Мырыштың стандартты потенциалы ( $E^0 = -0,763B$ ), ал қалайыныкі ( $E^0 = -0,140B$ ). Осыған сәйкес мырыштың активтігі қалайыға қарағанда жоғары, ол анод болады, ал қалайы – катод.

Мырыш анод болғандықтан, ериді:



Катод – қалайы, онда сутек бөлінеді:



Гальваникалық элементтің сызбанұсқасы:



### 9.16.1 Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар

1. Ылғал ауада темір мыс және қалайымен контактыда қалдырылған. Қандай жағдайда коррозия жылдамдығы жоғары болады? Химиялық реакциялар теңдеулерін жазып жауап беріңіз.
2. Темір никельмен қапталған. Қаптау беті ылғал ауада бұзылғанда қандай құбылыстар байқалады? Мүмкін бола алатын гальваникалық элементтің сызбанұсқасын жазып, катодты және анодты үдерістердің химиялық теңдеулерін жазыңыз.
3. Мырышпен қапталған темірдің ылғал ауада коррозия үдерісін түсіндіріңіз. Анодты және катодты үдерістерін сипаттайтын химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз.
4. Қалайымен қапталған темірдің ылғал ауада коррозия үдерісін түсіндіріңіз. Анодты және катодты үдерістерін сипаттайтын химиялық реакциялар теңдеулерін жазыңыз.
5. Никель пластинасы қалайымен қапталған. Бұл қандай қаптау әдісіне жатады (катодты немесе анодты)? Қаптау қабаты бұзылғанда ылғал ауада жүретін химиялық реакцияларны жазыңыз.
6. Ұшақтың қанатын мыс пластинасымен дәнекерлеуге болады ма? Жаңбыр болғанда қандай үдерістер жүреді?
7. Темір бұйымы мырышпен қапталған. Бұл қандай қаптау әдісіне жатады? Қаптау беті бұзылған кезде ылғал ауада және күкірт қышқыл ортада анодта және катодта қандай үдерістер жүреді? Жүйеде қандай өнімдер түзіледі?
8. Ауада контакта болатын  $pH = 8$  сулы ерітіндіде темірді коррозиядан қорғау үшін оны қандай металмен дәнекерлеуге болады? Химиялық реакция теңдеулерін жазыңыз.
9. Алюминий мыспен дәнекерленген. Қышқыл орта осы жүйенің қандай металы коррозияға ұшырайды? Гальваникалық элементтің сызбанұсқасын жазып, ЭҚК және  $\Delta G_{298}^0$  есептеңіз.
10. Мырыш никельмен қапталған. Қаптау беті бұзылғанда қандай металл коррозияға ұшырайды? Коррозия қышқылдық ортада жүреді деп есептеп, гальваникалық элементтің сызбанұсқасын жазып, ЭҚК және  $\Delta G_{298}^0$  есептеңіз.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 5-е изд., исправл. М.: Высшая школа, 2003. - 743 с.
2. Вольхин В.В. Общая химия. Основной курс: Учебное пособие. СПб.: Изд. «Лань», 2008. – 464 с.
3. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. Т.1. М.: Мир, 2002. - 540 с.
4. Коржуков Н.Г. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие. – М.: МИСИС. 2004. – 512 с.
5. Шретер В, Лаутеншлегер К.-Х. и др. Химия. – М.:Химия, 1989. – 648 с.
6. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия. М.: Дрофа, 2002. - 448 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2004. - 728 с.
8. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд. 3-е. Т. 1. М.: Химия, 1965. – 519 с.
9. Угай Я.А. Общая химия. Учеб. пособие для студентов ун-тов. – М.: «Высш. шк.», 1977. – 408 с.
10. Николаев Л.А., Современная химия. Пособие для учителей. М.: «Просвещение» - 1970. – 543 с.
11. Морозов И.В. и др. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.
12. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1988. - 272 с.
13. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Высш. шк., 1991. - 288 с.
14. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. М.: Высш. шк., 1990. - 351 с.
15. Богатиков А.Н., Красицкий В.А. и др. Сборник задач, вопросов и упражнений по общей, неорганической химии: Учеб. пособие. – Мн.: БГУ, 2002. – 149 с.
16. Павлов Н.Н. и др. Сборник задач и упражнений по общей и неорганической химии: пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2005. – 239 с.
17. Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии учеб. пособия – М.: Изд. АСГ, 2004, - 383 с.

## МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ.....	3
1	ЖАЛПЫ ХИМИЯҒА КІРІСПЕ.....	4
1.1	Негізгі түсініктер мен анықтамалар.....	4
1.2	Химиядағы негізгі сандық есептеулердің заңдылықтары.....	15
1.3	Газдық күйдің негізгі заңдары.....	21
1.4	Есептер шығару мысалдары және тарсырмалар.....	26
2	АТОМ ҚҰРЫЛЫСЫ.....	43
2.1	Атом құрылысының даму тарихы.....	43
2.2	Атомның сандық сипаттамалары.....	44
2.3	Радиоактивтік құбылысы.....	46
2.3.1	Радиоактивтік құбылысының ашылу тарихы.....	46
2.3.2	Ядролық реакциялар.....	48
2.3.3	Радиоактивті ыдыраудың сандық сипаттамалары.....	51
2.4	Сутек атомының спектрі.....	54
2.4.1	Атом модельдері. Бор постулаттары.....	54
2.4.2	Сутек спектрінің түзілу механизмі.....	59
2.5	Квант сандары және атомдық орбитальдар.....	61
2.6	Көпэлектронды атомдарының толтырылуының тізбектілік принципі.....	66
3	ПЕРИОДТЫҚ ЗАҢ ЖӘНЕ ПЕРИОДТЫҚ ЖҮЙЕ....	70
3.1	Химиялық элементтер жүйесін құру тарихы.....	70
3.2	Периодтық заң және периодтық жүйе құрылымы....	72
3.3	Периодтық заңның дамуы.....	74
3.4	Элементтер мен олардың қосылыстарының қасиеттерінің периодты түрде өзгеруі.....	75
3.5	Есептерді шығару мысалдары.....	85
3.6	Өзіндік жұмысты орындауға арналған тапсырмалар	90
4	ХИМИЯЛЫҚ БАЙЛАНЫС.....	96
4.1	Коваленттік байланыс.....	96
4.2	Химиялық байланыстың қасиеттері.....	100
4.3	Химиялық байланысты валенттік байланыс теориясы арқылы сипаттау.....	111
4.4	Валенттік байланыс теориясы тұрғыдан молекулаларды сипаттау.....	113
4.5	Валентті деңгейдің электрондық жұптарының тебу моделі (Гиллеспи теориясы).....	116

4.6	Атомдық орбитальдардың гибридтенуі және молекуланың геометриясы.....	122
4.7	Молекулярлық орбитальдар теориясы.....	128
4.8	Иондық байланыс.....	141
4.9	Металдық байланыс.....	145
4.10	Донорлы-акцепторлы байланыс.....	147
4.11	Сутектік байланыс.....	149
4.12	Есептер шығару мысалдары.....	151
4.13	Өзіндік жұмысты орындауға арналған сұрақтар мен тапсырмалар.....	153
5	ЕРІТІНДІЛЕР.....	158
5.1	Негізгі түсініктер.....	158
5.2	Молекулярлық ерітінділердің қасиеттері.....	166
5.2.1	Осмос және осмос қысымы.....	166
5.2.2	Ерітінді бетіндегі қанық буының қысымы. Рауль заңы.....	167
5.2.3	Ерітіндінің қайнау және қату температуралары.....	169
5.3	Электролит ерітінділер.....	171
5.3.1	Тұздар, қышқылдар және негіздер ерітінділерінің ерекшеліктері.....	171
5.3.2	Электролиттік диссоциация.....	172
5.3.3	Әлсіз және күшті электролиттер. Сандық сипаттамалары.....	174
5.3.4	Электролит ерітінділердің активтігі және ерітіндінің иондық күші.....	178
5.4	Судың иондық көбейтіндісі. Сутек көрсеткіші (рН)..	180
5.5	Электролиттік диссоциация тұрғысынан қышқылдар, негіздер мен тұздар.....	184
5.6	Протолиттік (протонды) теория тұрғысынан қышқылдар мен негіздер.....	185
5.7	Иондық реакциялар. Гидролиз.....	188
5.8	Есептер шығару мысалдары.....	196
6	ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКАҒА КІРІСПЕ.....	227
6.1	Негізгі түсініктер. Термохимия.....	227
6.2	Негізгі термодинамикалық түсініктер тарауына арналған есептер шешу мысалдары.....	242
6.3	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	248
7	ХИМИЯЛЫҚ КИНЕТИКА.....	252
7.1	Химиялық реакциялардың жылдамдықтары. Негізгі	

	түсініктер.....	252
7.2	Гомогенді жүйелердегі химиялық реакциялардың жылдамдығы және кинетикасы.....	257
7.3	Температураның әсері.....	261
7.4	Гетерогенді химиялық реакциялардың кинетикасы.	266
7.5	Катализ. Негізгі түсініктер. Катализатордың химиялық реакция жылдамдығына әсері.....	268
7.6	Химиялық реакция тақырыбына арналған мысалдар мен есептер.....	274
7.7	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	284
8	<b>ХИМИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК.....</b>	<b>289</b>
8.1	Химиялық тепе-теңдік. Тепе-теңдік константасы....	289
8.2	Химиялық тепе-теңдікке әсер ететін факторлар.....	294
8.3	Химиялық тепе-теңдік тақырыбына арналған есептер шығару мысалдары.....	299
8.4	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	303
9	<b>ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ РЕАКЦИЯЛАР.....</b>	<b>306</b>
9.1	Негізгі түсініктер мен анықтамалар.....	306
9.2	Тотығу-тотықсыздану теңдеулерді теңестіру.....	309
9.3	Тотығу-тотықсыздану реакцияларының жүруіне ортаның әсері.....	313
9.4	Тотығу – тотықсыздану реакциялардың жіктелуі....	314
9.5	Стандартты электродтық потенциал.....	315
9.6	Жартылай тотығу-тотықсыздану реакциялардың стандартты потенциалдарының мәндерін пайдаланып, басқа стандартты электродты потенциалдарды есептеу.....	323
9.7	Гальваникалық элемент.....	329
9.8	Электрлік аккумуляторлар.....	332
9.9	Қосылыстардың электролизі.....	334
9.10	Металдардың жемірілуі.....	341
9.11	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	348
9.12	Стандартты электродты потенциалды есептеу мысалдары.....	354
9.12.1	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	356
9.13	Гальваникалық элементтер тақырыбына мысалдар..	358
9.13.1	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	360
9.14	«Электролиз» тақырыбына есептер шығару мысалдары.....	361

9.14.1	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	364
9.15	Стандартты электродтық потенциалдармен есептеулерді орындау мысалдары.....	365
9.15.1	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	368
9.16	«Коррозия» тақырыбына арналған есептер мысалдары.....	370
9.16.1	Өзіндік орындауға арналған тапсырмалар.....	371
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	372



