

Э.К. ПАТСАЕВ
С.А. ШИТЫБАЕВ
Қ.Н. ДӘУРЕНБЕКОВ

**« БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ
ЖӘНЕ
ФИЗКОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ »**



БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗКОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ

ициналық жоғары және орта кәсіби оқу орындарының
студенттеріне оқулық ретінде ұсынылады

Көп деңгейлі білім беру жүйесінің I-деңгейі

Шымкент 2004 ж.

ББК 24.6Я73

П 12

Пікір жазушылар: Х.А. Иассауи атындағы ХҚТУ Шымкент институтының директоры, х.ғ.д., профессор Б.Т. Өтелбаев, М. Әуезов атындағы ОҚМУ химия кафедрасының меңгерушісі, х.ғ.д., профессор С.П. Назарбекова.

Патсаев Ә.Қ., Шитыбаев С.А., Дәуренбеков Қ.Н.

П 12

Бейорганикалық және физколлоидтық химия: Оқулық-Шымкент, 2004 - 414 бет, 80 сурет. 41 кесте.

ISBN 9965 – 667 – 60 – 8

Ұсынылған жаңа оқулық медициналық жоғары және орта арнаулы кәсіби білім беретін оқу орындарының студенттеріне арналған. Оқулықта қарастырылған тақырыптар: химиялық термодинамика, химиялық кинетика және катализ, ерітінділер, атом құрылысы, химиялық байланыс табиғаты, биогенді элементтер мен комплексті қосылыстар, беттік құбылыстар, коллоидты химия және биополимерлер ерітінділері. Аталған тақырыптардың негізгі өзекті мәселелерімен қатар оларды оқудың мәні, медициналық-биологиялық маңызына ерекше көңіл бөлінген. Оқулық педагогикалық университеттердің химия-биология мамандығы бойынша білім алатын студенттерге, аспиранттарға да аса пайдалы.

ББК 24.6Я73

ISBN 9965 – 667 – 60 – 8

П 2801000000
00(05)-04

© Патсаев Ә.Қ.
2004 ж.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе.....	4
Термодинамика.....	6
Химиялық кинетика және катализ.....	45
Ерітінділер. Ерітінділердің коллигативтік қасиеттері	66
Судың диссоциациясы. Гидролиз	103
Буферлік ерітінділер	117
Атом құрылысы теориясының кванттық-механикалық көзқарасы. Химиялық байланыс табиғаты	127
Биогенді элементтер	188
Комплексті қосылыстар.....	221
Электрохимия. Электролиттердің электрөткізгіштігі	242
Тірі ағзадағы тотығу-тотықсыздану реакциялары және электродтық потенциалдар	257
Потенциометрия	292
Беттік құбылыстар, олардың медицина мен биологиядағы маңызы	309
Хроматография	333
Коллоидты жүйелер	345
Биополимерлер ерітінділері	381
Пәндік көрсеткіш	407

КІРІСПЕ

Адам ағзасында үздіксіз көптеген заттардың түзілу процестері жүріп жатыр. Ол үшін қажетті бастапқы заттар ағзаға тағаммен, тыныс алатын ауа және ішетін сумен енеді. Пайда болған жаңа заттардың біразы құрылыс материалдары немесе энергиямен қамтамасыз ету көзі ретінде ағзаның өсуін және дамуын көздесе, басқа бөлігі, қалдық және қажетсіз заттар ретінде ағзадан шығып отырады.

Тіршілік ету нәтижесінде көміртектің, оттектің, сутектің, азоттың, күкірт және фосфордың химиялық қосылыстары болып табылатын заттар алынады.

Аталған алты элементтен басқа заттар алмасуына (метаболизм) белсенді түрде кем дегенде 26 элемент қатысады. (кальций, калий, натрий, хлор, магний, темір, фтор және микроэлементтер - бор, алюминий, кремний, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, мыс, мырыш, мышьяк, селен, бром, стронций, молибден, кадмий, қалайы, йод, қорғасын).

Ағзада өте аз мөлшерде кездесетін 46 элементтің қосылыстарының физиологиялық қызметі әлі толық анықталған жоқ (адам ағзасындағы 20 атомға шыққанда 13 атом сутекке, 5-уі оттекке, 2-көміртекке тиесілі екен)

Сонымен, қазіргі кезде белгілі элементтердің 70% адам ағзасына енеді, ал адам денесінің 99% массалық үлесін макроэлементтер деп аталатындар құрайды.

Кесте 1

Адам ағзасындағы негізгі элементтердің таралымдық мөлшері

Оттек	63,0	Калий	0,25
Көміртек	20,0	Күкірт	1,0
Сутек	10,0	Натрий	0,15
Азот	3,0	Хлор	0,15
Кальций	1,5	Магний	0,04
Фосфор	1,0	Темір	0,004

Жоғары білікті болашақ дәрігердің химияны оқу міндеті мынадан айқын байқалады:

- 78 элемент тірі ағза құрамына енеді.
- 44 элемент қазіргі медицинада қолданылатын дәрілік заттардың құрамында бар.
- 38 элементтің изотоптары қазіргі кезде радиодиагностика мен радиотерапиялық мақсаттарда қолданылады.

- 70-тен аса элемент медицинада қолданылатын құралдар, саймандар негізін құрайды.

Элементтер химиясының мәнін білмейінше адам ағзасына дәрігердің тиімді ем қолдануы мүмкін емес.

Әрбір 10-13 жылда еселенетін медицина мен химия ғылымдарындағы ақпарат ағынын қабылдап, оны жүйелендіріп және мәнін ұғыну үшін белгілі бір теориялық іргетасқа сүйену қажет.

Қазіргі дәуірдегі ғылыми жұмыстар молекулалық биология мен генетика, тіршіліктің физикалық-химиялық табиғатын ашу бағытында, оның ішінде тіршіліктің негізгі көріністері, зат алмасу, ойлау, есте қалдыру, тұқым қуалаушылық, иммунитет т.б. сырларын ашу бағытында жүріп жатыр. Жақын аралықта тәжірибелі емдеу ісінің теориялық қарулануы мен алға дамуы осы кешенді зерттеулердің нәтижесіне байланысты. Жоғары дәрежелі медицина маманы болашағы зор осы зерттеулерден хабардар болып, практикалық медицина үшін маңызын бағалай білу үшін ол химия, физика, математика, биология салаларындағы білімдермен қарулану қажет. Себебі заттар алмасуы негізінде физикалық-химиялық процесстер-диффузия, еру, осмос, диализ, гидролиз, булану, конденсация т.б. құбылыстары жатыр.

М. Ломоносовтың сөзімен айтқанда, химияны жақсы білмей дәрігердің жан-жақты дамуы мүмкін емес. Тек химиядан медицинаның кемшіліктерін түзетуге үміт күтуге болады.

Тақырыбы: Термодинамика

Тақырыптың маңызы: Химияның мақсаты химиялық реакцияларды, яғни заттар өзгерістерінің процестерін зерттеу болып табылады. Қарапайым жағдайда, процесс өтетін жолды және өзгеріс уақытын ескермей, тек әрекеттесуші заттардың бастапқы және соңғы күйлерін қарастырған ыңғайлы. Химиялық процестерді зерттеудің термодинамикалық әдісінің мәні осында жатыр.

Термодинамика биохимиялық реакциядағы энергия өзгерістерін сандық есептеуге және олардың бағытын алдын-ала анықтауға мүмкіндік береді.

Тақырып жоспары:

1. Химиялық термодинамика - тірі ағзадағы зат және энергия алмасуларын зерттеудің теориялық негізі
2. Химиялық термодинамикада қолданылатын бастапқы түсініктер.
3. Термодинамиканың бірінші заңы.
4. Энтальпия түсінігі.
5. Термохимиялық теңдеулер.
6. Гесс заңы.
7. Өртүрлі химиялық және физикалық-химиялық процестердегі энтальпия өзгерістері.
8. Термодинамиканың екінші заңы. Энтропия. Гиббстің бос энергиясы.

1. Химиялық термодинамика - тірі ағзадағы зат және энергия алмасуларын зерттеудің теориялық негізі

Химиялық өзгерістер кезінде әсерлесуші атомдардың және иондардың электрондық қабықшалары қайта құрылады, бұл энергияның бөлінуіне (егер процесс нәтижесінде атомдар, иондар және молекулалар арасындағы байланыстар нығайса) немесе жұтылуына (егер бұл байланыстар әлсізденсе, босандаса) әкеледі. Сондықтан, барлық химиялық реакциялар үшін бастапқы заттар мен реакция өнімдері арасында тек қана сапалық өзгерістер, олардың мөлшерлеріне қатысты белгілі бір қатаң стехиометриялық қатынастар ғана емес, сонымен бірге айқын энергиялық құбылыстар да тән. Табиғатта өтетін барлық процестер үшін материялық бір түрінің басқа түріне айналуымен (немесе олардың бір күйден екіншісіне өтуі кезіндегі өзгерістермен) қабат жүретін энергетикалық құбылыстар арасында тығыз өзара байланыс бар.

Осы себепті **А.Лавуазьеге** дейін ондаған жылдар және **Д.Джоуль**, **Р.Майер**, **Г.Л.Гельмгольцке** дейін жүздеген жыл бұрын материя мен энергияның сақталу және өзгеру заңдарын материя мен қозғалыстың сақталуының біртұтас заңы ретінде қорытындылаған орыс ғалымы **М.В.Ломоносовтың** данышпандылығын атап өтуге болады.

Тірі ағзадағы өзара байланысты, үздіксіз өтіп жатқан орасан зор реакциялар жиынтығынан тұратын заттар алмасуын (метаболизм) онымен қабат жүретін энергия алмасу процестерінен бөліп қарау мүмкін емес.

Заттар мен энергия алмасу процестері тіршіліктің негізгі белгісі, олар тоқтағанда өмір де аяқталады.

Тірі ағзалар қоршаған ортадан (негізінен тағаммен) енетін заттарды қабылдайды, олардың химиялық құрамдарын өзгертеді және жаңа химиялық қосылыстарды, ұлпа элементтерін жасау, жаңарту үшін, химиялық энергияның үлкен қорын жинақтау үшін пайдаланады.

Ағзада химиялық энергия қоры мол жоғары молекулалық қосылыстардың жиналуына әкелетін процестердің жиынтығын **ассимиляция** немесе **анаболизм** деп атайды.

Ағзаның бүкіл тіршілік ету кезеңінде ассимиляция процесіне қарама-қарсы, үздіксіз параллель өтетін **диссимиляция** не **катаболизм** процесі нәтижесінде күрделі химиялық қосылыстар ыдырап, энергия бөлінеді.

Адам ағзасының және барлық тіршілік иелерінің, алғашқы өсу сатысында ассимиляция процесінің диссимиляцияға қарағанда қарқынды өтуі байқалады. Кәрілік шаққа жақындағанда диссимиляция процестері үстем болып, ағзаның потенциалды энергия қоры біртіндеп кемиді.

Адам және жануарлар ағзасындағы заттар алмасуын жүйелі түрде зерттеуді XVIII ғасыр соңында А. Лавуазье бастаған. Ол және М.В. Ломоносов осы кезеңге дейін басымды саналған “флогистон теориясын” сынады және ағзаның тіршілік ету, жану процестеріндегі оттектің маңызды қызметін атап өтті. Лавуазье алғаш рет адам және жануарлар денелерінде органикалық заттардың ауадағы оттегімен үздіксіз тотығып, нәтижесінде көмір қышқыл газының және бір мезгілде “жануарлар жылуының” бөлінетінін дәлелдеді.

Ол алғашқылардың қатарында адам пайдаланатын оттек және бөлінетін көмір қышқылы мөлшерлері арасындағы байланысты, осы екі газдың жылыту және бөліну қарқындарына, тамақтану және еңбек тәртібінің, қоршаған орта температурасының әсерлерін анықтамақшы болып талпынды.

Заттар алмасуының келесі маңызды жағы, энергия алмасуын ғылыми зерттеу XIX ғ. ортасында энергияның сақталуы және түрлену заңын анықтаған соң мүмкін болды. Оның өрнегінің жекеше көрінісі ретінде термодинамиканың бірінші заңы не термодинамиканың бірінші бастамасы саналады.

Энергияның сақтану және түрлену заңы ашылған соң энергия түрлерінің өзара айналымы жөніндегі ілім физикадан жеке ғылыми пәнге - термодинамикаға бөлініп шықты. Химиялық термодинамика пәнінің мақсаты - химиялық және физикалық-химиялық құбылыстарды зерттеу үшін термодинамиканың зерттеу әдістерін және олардың негізіндегі заңдарды қолдану.

Химиялық термодинамиканың маңызды міндеттерінің бірі-дара заттардың термодинамикалық тұрақтыларын тәжірибелік анықтау, бұл қандай-да бір физикалық-химиялық процестердің жүру мүмкіндігі мен оның өту шекарасын алдын-ала болжам жасауға көмек береді.

Термодинамикалық зерттеу әдісінің мәні мынада: оның қолдану аймағы атом және молекула құрылысы, қарастырылатын процестің механизмі туралы қазіргі көзқарастармен шектелмейді. Термодинамикалық зерттеу нәтижесінде тек қандай-да бір процестің іске асу мүмкіндігі туралы пікір айтып, ағы (тепе-теңдік) күйді сипаттауға болады. Бірақ тепе-

тендікке жету үшін қанша уақыт қажет, бұл процесс қандай жылдамдықпен өтеді іспетті сұрақтарға жауап ала алмаймыз.

Қазіргі кезде термодинамикалық зерттеу әдісі тірі ағзада жүретін заттар және энергия алмасуын анықтаудың ең ыңғайлы және тиімді жолдарының бірі ретінде саналады.

Анаболизм және катаболизм процестерінің өтуі салдарынан тірі ағзада байқалатын энергия түрленулерін зерттеу бірмезгілде биофизиканың және биохимияның бөлігі ретінде қарастырылатын **биоэнергетика** пәнінің басты міндеті болып табылады.

Сонымен, термодинамика ілімі мыналарды зерттейді:

1. Энергияның әртүрлі формаларының өзара айналуын, оның ішінде химиялық термодинамика, химиялық энергияның басқа энергия түрлеріне айналуын қарастырады.
2. Әртүрлі физикалық-химиялық процестердің энергетикалық эффектілерін, оның сыртқы жағдайларға байланыстылығын.
3. Өздігінен жүретін процестердің бағытын, мүмкіндігін, өту шекарасын.

2. Химиялық термодинамикада қолданылатын негізгі түсініктер

Химиялық термодинамиканың негізін мазмұндауды кейбір бастапқы түсініктерді айқындаудан басталық.

Жүйе деп қоршаған ортадан ойша бөлініп алынған және онымен әрекеттесуде болатын дене не денелер тобын айтамыз.

Бөліну қабаты қандай-да бір нақты қабықшаны береді (мысалы берілген процесс іске асатын ыдыс қабырғасы), бірақ көбінесе ол қасиеттер алдын-ала белгілі шартты ұғымдармен анықталады (мысалы, зат және энергияның толық өтімсіздігі, сұйықтардың булануға не еруге толық қабілетінің болмауы және т.б.)

Қоршаған ортамен әрекеттесуіне байланысты жүйелер былай бөлінеді:

1. Оқшауланған жүйе - қоршаған ортамен зат және энергия алмаспайды. Мысал ретінде Дьюар ыдысының қабырғасымен шектелген су-бу жүйесін тандасақ, белгілі бір дәрежеде ол оқшауланған жүйенің үлгісін береді, себебі оның қоршаған ортамен жылу алмасуы және ыдыс қабырғасы материалынын суда ерігіштігі мүлдем аз.

2. Жабық жүйе - қоршаған ортамен тек энергия алмасып, бірақ зат алмаспайды. Мысалы, аузы толық жабылған колбаға құйылған қайнаған су.

3. Ашық жүйе - қоршаған ортамен зат та, энергия да алмасады. Мысалы, кез-келген аузы ашық ыдысқа құйылған су. Айта кеткен жөн, реалды жүйелер бұл түсініктерді мәні жағынан жуықтап қана сипаттайды. Демек, реалды нақты жүйелер ешуақытта абсолют оқшауланған не абсолют ашық болмайды.

Жүйе күйі - берілген уақыт мезетінде жүйе ие бола алатын физикалық-химиялық қасиеттердің жиынтығы.

Егер жүйенің макроскопиялық күйі оның ішінде өздігінен өтетін (сырттан әсер етпей) процестердің нәтижесінде уақыт бойынша ешқандай өзгеріске ұшырамаса, онда бұл жағдайда жүйе тепе-теңдік күйде қалады. Осындай күйге сәйкес келетін шамалар **тепе-теңдік параметрі** деп аталады.

Жүйе күйін сипаттайтын термодинамикалық параметрлерді былай жіктейміз:

1. **Негізгі параметрлер** — жүйенің әртүрлі қасиеттерін тікелей сипаттайды. Олар: температура (T), көлем (V), қысым (P), концентрация (c).
2. **Қосымша параметрлер немесе күй функциялары** — олардың көмегімен жүйе күйін тікелей сипаттай алмаймыз, бірақ бұл шамалардың өзгерістері арқылы процесстің жүру мүмкіндігі, оның бағыты, тепе-теңдік күй туралы процесстің жүру жағдайына байланысты толық мағлұмат алуға болады.

Күй функцияларына мыналар жатады:

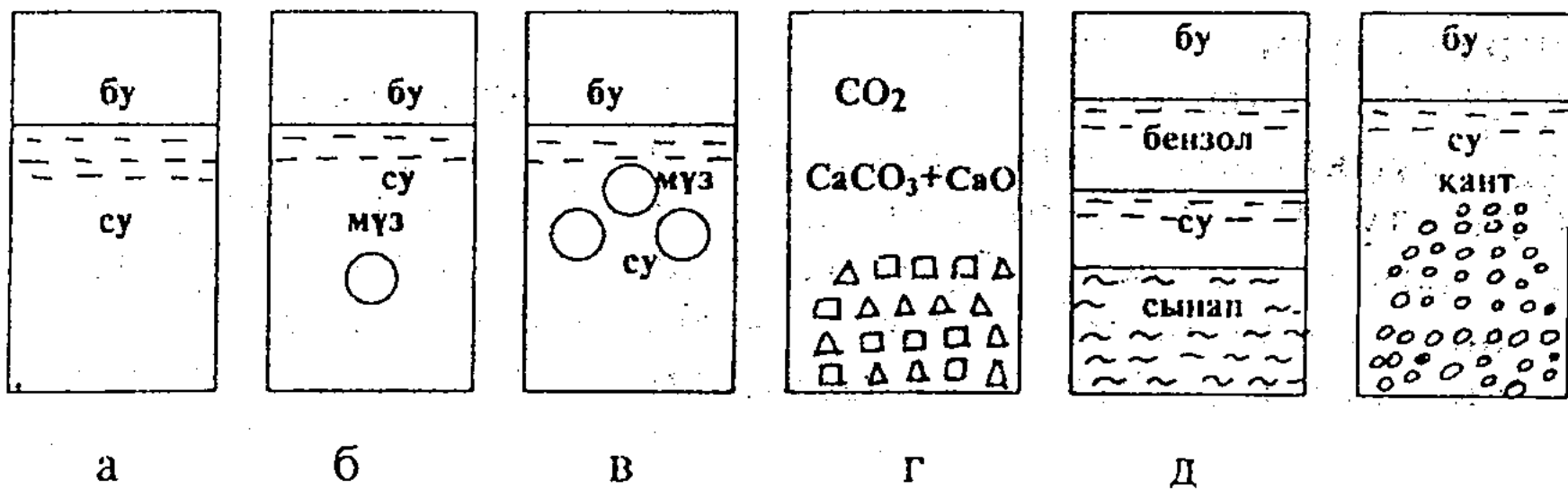
-Ішкі энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), Гиббс энергиясы немесе изобаралық-изотермалық потенциал (G), Гельмгольц энергиясы немесе изохоралық-изотермалық потенциал (F).

Тепе-теңдік күйді жүйе өзінің макроқасиеттерін толығымен өзгертпейтін, бірақ ондағы өзара қарсы процестер (булану және конденсация, еру және кристалдану т.б.) бірдей жылдамдықпен өтетін микробөлшектердің (атом молекула, ион т.б.) үздіксіз қозғалысы нәтижесінде динамикалық қалыптасқан бейне деп түсіну қажет.

Егер жүйе біртекті және оның бөліктері арасында физикалық-химиялық қасиеттерімен ерекшелінбейтін бөліну қабаттары болмаса, онда оны гомогенді (грекше “гомос”-бірдей, тең) деп атайды.

Өзара қасиеттерімен алшақтанатын және бөліну қабаттары бар, әртүрлі бөліктерден (фаза) тұратын жүйені гетерогенді (грекше “гетеро” әртүрлі, басқа) деп атайды.

Фаза деп құрамы, физикалық және химиялық қасиеттері бірдей, жүйенің басқа бөліктерінен бөліну қабатымен шектелген жүйенің біртекті бөліктерінің жиынтығын айтамыз, демек, берілген фазаны жүйенің басқа бөліктерінен оқшаулау мүмкіндігі бар. Фазалардың бөліну қабаты арқылы өткенде жүйе қасиеттері секірмелі түрде өзгереді. Сонымен, гомогенді жүйе бір фазадан, ал гетерогенді-бірнеше фазадан тұрады. Фазалар санына байланысты гетерогенді жүйелер екі фазалы, үш фазалы т.с.с. аталады.



1-сурет. Әртүрлі жүйелер мысалдары.

а-екі фазалы жүйе, су-бу

б-үш фазалы жүйе, мүз-су-бу

в-б-ға ұқсас жүйе

г-үш фазалы жүйе, CaCO_3 - CaO - CO_2

д-төрт фазалы жүйе, сынап-су-бензол-бу

е-фазалар саны анықталмаған, қалыптаспаған жүйе

1а-суретте көрсетілгендей су-бу жүйесі екі фазалы, мүз-су-бу жүйесі (1б-сурет) үш фазалы, 1в-суретте де осындай, 1г-суретте үш фазадан тұратын жүйе көрсетілген, екі қатты- CaCO_3 және CaO , және бір газ тәріздес фаза - CO_2 . 1д-суретте берілген жүйе 4 фазадан тұратын, үш сұйық-сынап, су және бензол, бір газ тәріздес-осы үш заттың булары. Айта кетсек, әртүрлі заттардың газдары мен буларының қоспалары бір фазалық, яғни гомогенді жүйе болады (егер оны құрайтын заттардың бірсуінен конденсациясы басталмаса және тұман түзілмесе). Суда не басқа бір еріткіште бір немесе бірнеше заттар еруі кезінде түзілген шынайы ерітінді сұйық фазаны құрайды, себебі онда қасиеттерінің секірмелі түрде өзгеруіне әкелетін бөліну қабаты түзілмейді. Аздаған майлы не мөлдір емес ерітінділерді (қант, сүт, саз жүзінділері т.б.) бір сұйық фаза деп санауға болмайды, мұнда негізгі еріткіштен және еріген заттан басқа қандай-да бір

ерімейтін сұйықтықтың (эмульсия) немесе қатты заттың (суспензия) жүзінді бөлшектері кездеседі. Мұндай жүйелер микрогетерогенді деп аталады.

1е-суретте көрсетілген жүйені екі не үш фазалы деп санауға болмайды, себебі қанттың суда еру процесі аяқталмаған және қант пен сұйық ерітінді арасындағы шекара айқын емес (жүйеде тепе-теңдік күй орнамаған, ондағы фазалар саны анықталмаған).

Тепе-теңдік жүйенің компоненті деп оның тәуелсіз құрамдас бөліктерін айтады. Олардың ең аз санымен кез келген фазаның құрамын көрсетеді.

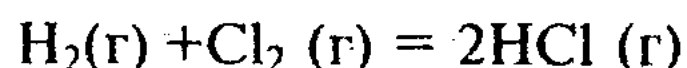
Әр компонент дара химиялық зат, олар жүйеден бөлініп шығуы мүмкін және оқшауланған күйде ұзақ уақыт бола алады. Мысалы, тұз қышқылының ерітіндісі, ол HCl және H_2O молекулаларынан, сонымен бірге H^+ (немесе H_3O^+), OH^- иондарынан және иондарға ыдырамаған H_2O және HCl -нан тұрады. Аталған иондар жүйеден бөлінбейтіндіктен және оқшауланған күйде ұзақ болмайтындықтан берілген жағдайда жүйе екі компоненттен-судан және хлорсутектен тұрады. Ескерте кетсек, физикалық жүйелер және құрамдас бөліктері арасында қандайда бір химиялық әрекеттесулер байқалмайтын бірінші дәрежелі жүйелер үшін компонент түсінігі жүйенің құрамдас бөлігі мәнімен сай келеді.

Мұндай жүйелерде компонент саны ондағы жеке химиялық заттар санына тең. Физикалық жүйелердің мысалы ретінде бір компонентті мұз-су-су буы жүйесін, екі компонентті H_2O - NaNO_3 -су буы, үш компонентті N_2O_2 -нің судағы ерітіндісін, газ тәріздес O_2 , N_2 , H_2O қоспаларын аламыз. Химиялық не екінші дәрежелі жүйелерде оны құрайтын химиялық дара заттар арасында химиялық реакция өтіп, компонент пен жүйенің құрамдас бөлігі түсініктері сай келмейді. Мұндай жүйелерде жеке заттар өзара тәуелсіз емес-олар стехиометрия заңдарына бағынатын химиялық әрекеттесуімен байланған.

Тура реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығына тең жағдайда химиялық жүйеде орнайтын жылжымалы (динамикалық) тепе-теңдікті химиялық тепе-теңдік деп атайды. Егер химиялық тепе-теңдікке қатысты барлық реагенттер бір фазалық күйде болса, онда гомогенді химиялық тепе-теңдік орнайды, егер олардың кем дегенде біреуі басқа фазада болса, ол гетерогенді химиялық тепе-теңдік деп аталады.

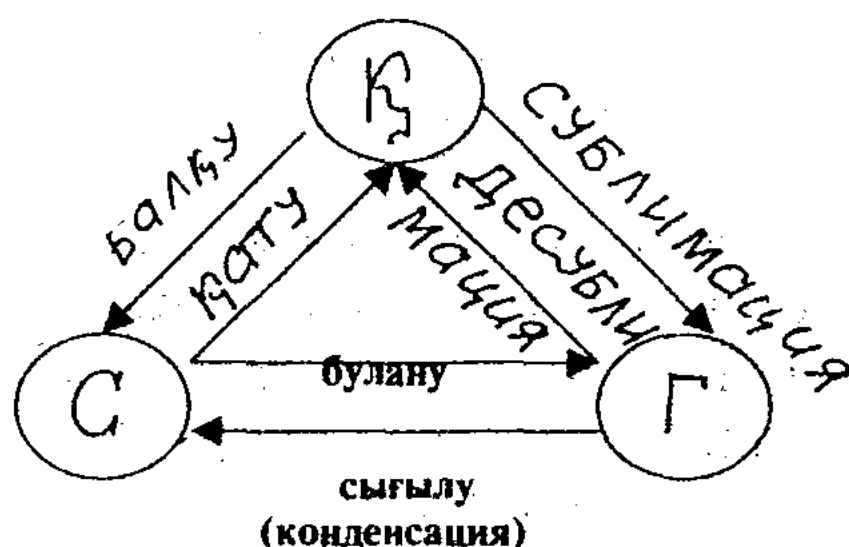
Газ тәріздес сутек пен хлордың әрекеттесіп хлорсутек газын түзуі, барлық реагенттері еріген күйде сұйық фаза

күрамында болатын аммоний хлоридінің гидролизі гомогенді химиялық тепе-теңдіктің мысалы саналады.



Гетерогенді химиялық тепе-теңдіктің мысалы ретінде кальций карбонатының термиялық ыдырауын алады (кальций карбонаты және кальций оксиді екі қатты фазаны, ал көміртек диоксиді газ фазасын құрайды).

Заттың бір фазадан екіншісіне өткенде олардың химиялық құрамы өзгермейтін гетерогенді тепе-теңдікті фазалық тепе-теңдік атайды.



2-сурет. Заттардың бір агрегаттық күйден екіншісіне өткендегі процестер.

2-суретте фазалар тепе-теңдік бір агрегаттық күйден екіншісіне өту процестері келтірілген.

Фазалық тепе-теңдік мысалы ретінде заттың бір модификациялық күйден екіншісіне қайтымды ауысуын да алуға болады. (Мысалы, графиттің алмазға, ақ фосфордың қызылға т.б).

Егер қандай-да бір көп фазалы тепе-теңдік орнаса, онда барлық фазадағы температура мен қысым бірдей, мысалы, 273 К температурада қалыптасатын мұз - су-су буы фазалық тепе-теңдігінің сипаты мынада: сұйық су және мұз үстіндегі қаныққан бу қысымы бірдей, ол 6,104 гПа-ға тең.

Химиялық жүйедегі компоненттер саны оны құрайтын химиялық дара заттардан онда өтетін химиялық өзара тәуелсіз реакциялар санын алғанға тең. Мысалы, сулы ерітіндідегі $\text{KCl}-\text{NaNO}_3-\text{NaCl}-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ тепе-теңдік жүйеде бес дара зат бар, оның төртеуі бір реакциямен байланысқан.



Компонент саны $5-1 = 4$

Тепе-теңдік жүйенің еркіндік дәрежесі саны деп жүйедегі тепе-теңдікті бұзбай, яғни табиғаты мен санын өзгертпей белгілі шекте мәндерін өзгертуге болатын параметрлердің не тәуелсіз айнымалылардың (температура, қысым, компоненттер концентрациясы) санын айтады.

Еркіндік дәреже саны болмайтын жүйелерді нонвариантты (вариантсыз, инвариантты), еркіндік дәрежесі 1-ге теңдерді-моновариантты (бірвариантты, унивариантты), екі еркіндік дәрежелілерді - бивариантты (екі-, не бивариантты) деп атайды. Моновариантты жүйенің, мысалы, екі фазалы су - бу тепе-теңдік жүйесінде белгілі шекте кез келген температураны бере алады. Онда келесі параметрді - қаныққан бу қысымын-таңдау "еркіндігі" шектелген. 20°C -та бұл қысым 23,38 гПа, ал 30°C -та 42,42 гПа деңгейінде сақталады. Егер осы шектеуге келтіріп, температураны 20°C деңгейінде ұстасақ, онда су осы температурада қайнайды және оның үстіндегі қысым 23,18 гПа деңгейінде тұрады. Егер вакуум сорғыш жұмысын жалғастырып, ауасын одан ары сиретсек, қандай-да бір уақыт кезеңінде қысым төмендейді. Дәл осы кезде сұйық фаза жоғалып, бұрынғы су-бу тепе-теңдік жүйесі бір фазалы жүйеге айналады. Егер жүйедегі қысымды белгілі бір деңгейде, мысалы 42,42 гПа, ұстай (вакуум насостың үздіксіз жұмыс жасау кезінде) отырып, сұйықтық температурасын арттырсақ, онда су 30°C -та қайнайды. Қыздыруды арттырғанда қайнау күшейеді, бірақ сұйықтың температурасы 30°C -қа тең, оны тек бір фазаны - сұйықтықты жоғалту арқылы арттыруға болады (яғни барлық су қайнағанда).

Сонымен, су-су буы екі фазалы тепе-теңдік жүйесінде екі параметр-температура және қысым-өзара байланысты. Белгілі шекте олардың тек біреуін ғана-не температураны (онда тепе-теңдік шартына сай қысым орнайды), не қысымды (онда тепе-

теңдік шартына сай қайнау температурасы осы қысымға сәйкес келеді) өзгертуге болады.

Нонвариантты жүйе мысалы ретінде үш фазалы мұз-су-су буы тепе теңдіктегі жүйесін аламыз. Үш фазаның қатар болуы температураның ($273,16\text{ К}$ не $0,01^{\circ}\text{C}$) және қысымның ($6,104\text{ гПа}$) тек белгілі бір мәндерінде ғана кездеседі. Бұл параметрлерді тепе-теңдікті бұзбай және фазалар санын сақтамай өзгертуге болмайды. $0,01^{\circ}\text{C}$ температурадан және $6,104\text{ гПа}$ қысымнан жоғарыда қатты фаза жоғалып, екі фазалы су-бу жүйесі орнайды.

Сонымен, еркіндік дәреже санының шектеулігі берілген фазалар саны мен түрін сақтау шарты кезінде қандай-да бір параметрдің өзгермейтіндігін көрсетеді.

Америка физигі Д.У. Гиббс (1876-1878ж) Гиббстің фазалар ережесі деп аталатын фазалар теңдігінің заңын термодинамикалық тұрғыдан негіздеді. Осы ережеге сәйкес: температура мен қысым әсер ететін тепе-теңдіктегі термодинамикалық жүйеде еркіндік дәрежесі саны (с) тәуелсіз компоненттер санынан (к) фазалар санын (ф) алып, екі санын қосқанға тең;

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1.1)$$

Осы ережеге сай, бір компонентті екі фазалы су-су буы жүйесінде еркіндік дәреже саны бірге тең. ($C=1-2+2=1$), ал біркомпонентті үш фазалы мұз-су-су буы жүйесінде ол нөлге тең ($C=1-3+2=0$). Аталған жүйелердің біріншісі моновариантты, ал екіншісі-нонвариантты.

Осы аталған мысалдардан фазалар ережесінің физикалық-химиялық зерттеулер тәжірибесінде үлкен маңызы бар екенін байқаймыз. Бұл ереже жүйенің қандай-да қасиетін есептеуге мүмкіндік бермейді, бірақ әртүрлі физикалық-химиялық зерттеулерде тәжірибені мақсатты түрде қою үшін, егер қандай-да бір параметрлерді тұрақтандырғанда басқаларының өзгерісін алдын-ала анықтауға болатын жолды табуға көмек береді. Ең күрделі жағдайларда, мысалы, биологиялық және медициналық зерттеулер кезінде, фазалар ережесі зерттеушіні өзін-өзі бақылауға көмектеседі, берілген тепе-теңдік жүйені ондағы фазалар және тәуелсіз компоненттер тұрғысынан қорытынды жасауға, ондағы мүмкін болатын барлық реакцияларды ескеруге талаптандырады.

3. Ішкі энергия және термодинамиканың бірінші заңы (бірінші бастамасы)

Жүйенің ішкі энергиясы U деп оны құрайтын молекулалар, атомдар, иондар және элементар бөлшектердің барлық қозғалыс және әрекеттесу түрлерінің жалпы энергия қорын айтады. Мұнда молекулалар, атомдар, иондар, электрондар, протондар, нейтрондар т.б. үдемелі, тербелмелі және айналмалы қозғалыстардың энергиясы, аталған бөлшектердің күштік әрекеттесу (электромагниттік, гравитациялық т.б.) энергиясы және кинетикалық (жүйенің толығымен алғанда қозғалысы), потенциалдық (жүйенің сыртқы күштік өрістермен әрекеттесуі) энергиядан басқа барлық энергия түрлері енеді.

Ішкі энергия түсінігіне кең мағына бере отырып, берілген жүйе үшін оның абсолют мәнін табу мүмкін емес екенін білу қажет, себебі ол есептеуге көнбейтін және қазіргі ғылымға белгісіз құрамдас бөліктерден де тұрады. Негізінде зерттеушілерді практикалық тұрғыдан ішкі энергияның абсолют мәні емес, тек жүйенің бастапқы U_1 және соңғы күйлеріндегі U_2 ішкі энергия қорларының айырмашылығы ғана қызықтырады. Дәл осы шама $\Delta U = U_2 - U_1$ термодинамиканың бірінші заңының (бастамасының) математикалық өрнегі ретінде саналатын (1.2) теңдеуге кіреді.

Ішкі энергия күй функциясы және оның өзгерісі ΔU процестің бастапқы күйіне (температура, қысым, заттар құрамы) және соңғы жағдайларына тәуелді, бірақ оның оту жолына тәуелсіз.

Химиялық термодинамикада тек атомдар, молекулалар, иондардың қозғалу процестері және олардың электрондық құрылысының конфигурация өзгерісі қарастырылатындықтан (атом ядроларының және құрайтын элементар бөлшектердің конфигурациясы өзгеріссіз), жүйе күйі оның химиялық құрамы мен (оны құрайтын заттардың табиғатымен) негізгі үш параметрдің; T температура, қысым және V көлем мәндерімен анықталады. Демек, жүйе күйі және оның ішкі энергиясы U берілген жүйенің физикалық-химиялық қасиеттерінің жиынтығымен байланысты.

Бірақ, ішкі энергия жүйенің толығымен алғанда қандайда бір сыртқы күштердің өрісіндегі орны немесе қозғалыс сипатының айырмашылығына тәуелсіз, оны бақылау үшін жүйенің тыныш күйде не қозғалыста болуының мәні жоқ.

Осы айырмашылықтарға тәуелді (1.2) теңдеудегі екінші мүше-жүйенің сыртқы қысымға және гравитацияға жасайтын A жұмысы, ерекше жағдайда беттік керілу және т.б. факторлар әсерінен байқалатын электрлік және магниттік өрістердің әсерін ескеру қажет.

Термодинамиканың бірінші заңы постулат, яғни ол тәжірибе жүзінде дәлелденеді: 1-ші заңды ашуға Г.И. Гесс (1836), Р. Майер (1842), Джоуль (1847), Гельмгольц (1847) сынды ғалымдар көп еңбек сіңірді.

Термодинамиканың бірінші заңының бірнеше өзара балама анықтамалары бар:

1. Термодинамиканың I-ші заңы энергияның сақталу заңына негізделген. Егер қандай-да процесс кезінде энергияның бір түрі жоғалса, онда оның орнына басқа түрдегі энергия эквивалентті түрде орын алмастырады.

2. Энергияның әртүрлі формалары бір-біріне эквивалентті түрде алмасады.

3. Кез келген оқшауланған жүйеде энергия қоры тұрақты.

4. I-ші текті мәңгі двигатель жасау мүмкін емес, яғни қандай-да бір энергия жұмсамай, жұмыс жасайтын механизм жасау мүмкін емес. Математикалық түрде I-ші заң былай беріледі:

$$Q = \Delta U + A \quad (1.2)$$

Жүйеге берілген жылу сол жүйенің ішкі энергиясын арттыруға және қандай-да бір жұмыс жасауға жұмсалады. Жұмыс (A) пен жылу (Q) энергияны бір жүйеден 2-ші жүйеге тасымалдау тәсілдері болғандықтан, олардың өзгерісі жүйе күйлеріне тәуелді емес.

СИ жүйесінде энергия мөлшерінің және жұмыстың негізгі өлшем бірлігі ретінде джоуль (Дж) қабылданады. Тәжірибеде жүйеден тыс бірлік калория (кал) да қолданылады, бір термохимиялық калория 4,1840 Дж-ға тең ($1 \text{ кДж} = 1000 \text{ Дж} = 0,23901 \text{ ккал}$; $1 \text{ ккал} = 1000 \text{ кал} = 4,1840 \text{ кДж}$).

Химиялық процестердің энергетикалық эффектісі әрекеттесуші жүйенің жылуды бөлу не жұту түрінде, не энергияның басқа түрлерін (жарық, электрлік, дыбыс, механикалық жұмыс т.б.) бөлу не жұту түрінде байқалуы мүмкін.

4. Энтальпия туралы түсінік

Тірі ағзада өтетін химиялық процестер, сонымен бірге, өндірісте және техникалық мақсатта қолданылатын көптеген реакциялар тұрақты қысым ($p = \text{const}$) шартында өтеді (изобаралы процестер).

Егер осы жағдайда тек сыртқы (атмосфералық) қысым менгерілсе, онда физикадан белгілі, осы кезде жасалатын жұмыс тең:

$$A = p(V_2 - V_1) \quad (1.3)$$

(1.3) өрнекті (1.2)-тендеуге қойсақ, изобаралы жағдайда іске асатын кез-келген физикалық-химиялық процестің (химиялық реакция, фазалық алмасу т.б.) жылу эффектісін былай жазамыз.

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 \quad (1.4)$$

$$\text{Немесе} \quad Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.5)$$

Жүйенің ішкі энергиясы және қысым мен көлемінің көбейтіндісінің қосындысы термодинамикада энтальпия H деп аталады:

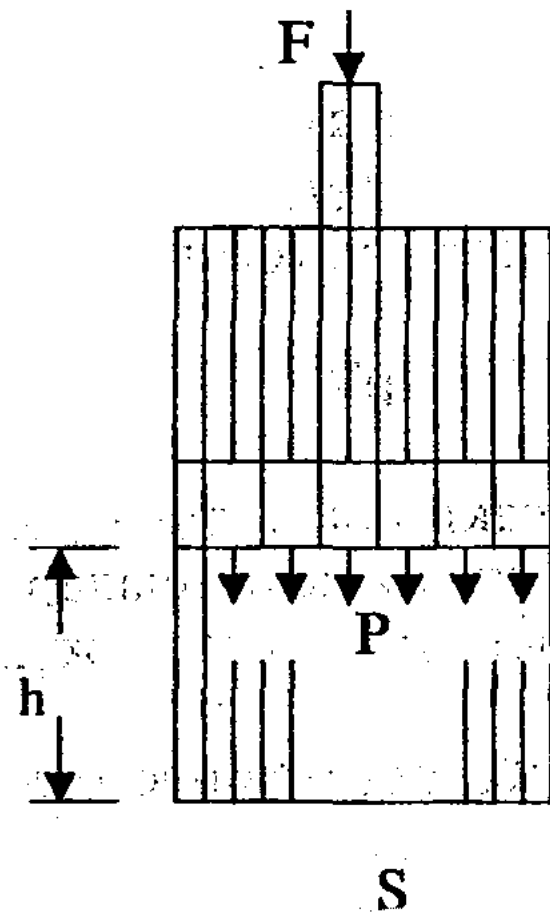
$$H = U + pV \quad (1.6)$$

Энтальпия-термодинамикалық функция, ол температура, қысым, көлем және ішкі энергия сияқты жүйенің қандай-да бір қасиетін сипаттайды. Берілген жүйе үшін энтальпияның абсолют мәнін анықтау мүмкін емес; термодинамикалық есептеулерде жүйе бір күйден екіншісіне өткен кездегі энтальпия өзгерісін H ғана табуға болады. Бұл өзгеріс жүйе бастапқы күйден соңғысына қандай жолмен, қандай аралық физикалық-химиялық өзгерістерден өткеніне тәуелсіз.

Энтальпияның физикалық мәнін түсіну үшін салмағы F , ауданы S және цилиндрде тұғызатын қысым P цилиндрде еркін (үйкеліссіз) қозғалатын поршень астындағы газ жүйені қарастырайық (3-сурет). Егер поршеньнің көтерілу биіктігін h , ал жүйе көлемін $V = Sh$, онда $pV = pSh$, бірақ pS -поршень салмағына тең F күші десек, онда $pV = Fh = A$, яғни pV жүйе нөлдік көлемнен соңғы V көлемге дейін үлғайғандағы жүйе жасайтын жұмысқа A тең ^{дел}қарау қажет.

(1.5)-тендеуден шығатын салдар; изобаралы процесс жағдайында жүйеге берілетін жылу тек жүйенің энтальпия өзгерісіне жұмсалады, яғни

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.7)$$



3-сурет. Энтальпияның физикалық мәнін түсіну үшін.

Изобаралы процесс (тұрақты қысымда) кезінде жүйеге берілген жылу сол жүйенің энтальпиясын өзгертуге жұмсалады деп есептеуге болады. Егер процесс тұрақты көлемде ($V = \text{const}$) іске асса, яғни **изохоралық жағдайда** өтетін болса, онда жүйеде ешқандай жұмыс жасалмайды, себебі V тұрақты болғандықтан, $(V_2 - V_1) = 0$; $A = p(V_2 - V_1) = 0$; (1.8)

Бұл кезде жүйеге берілген жылу сол жүйенің ішкі энергиясын арттыруға жұмсалады:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (1.9)$$

Егер реакцияға қатысатын заттар газ күйінде болып, оларға идеал газ заңдарын қолдануға болса, онда **изобаралық Q_p және изохоралық Q_v жылу эффектілері** арасындағы арақатынасты мына теңдеумен беруге болады:

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V \quad (1.10)$$

Менделеев-Клапейрон теңдеуін ($pV = nRT$) пайдалансақ:

$$Q_p = Q_v + \Delta n R \cdot T \quad (1.11)$$

Мұнда Δn -реакцияның газ күйіндегі өнімдері мен газ күйдегі бастапқы заттардың моль сандарының айырмасы, R -универсал газ тұрақтысы ($R = 1,9872$ кал/моль.град немесе $R = 8,31$ Дж/моль.град)

Сонымен, энтальпия (H) деп тұрақты қысымдағы жүйенің энергиясын айтамыз, ол сандық түрде ішкі энергия (U) мен потенциалдық энергия (pV) қосындысына тең

$$H = U + pV \quad (1.12)$$

Көп жағдайда химиялық реакциялар тұрақты қысым жағдайында өтеді, сондықтан анықтама кітапшаларында сол жағдайындағы Q_p жылу эффектісі, не сәйкес жүйенің энтальпия өзгерісі ΔH берілген.

Энтальпия өзгерісі оны өлшеу кезінде белгілі бір қалыпты шарттарды орындағанда тұрақты шама ретінде саналады.

1. Заттар химиялық таза және келтірілген химиялық формулаларға сәйкес келеді.
2. Қатты және сұйық заттар берілген жағдайда тұрақты модификациялық күйде болады.
3. Ерітіндідегі заттар 1000 г. еріткішке шыққанда 1 моль мөлшерге сай келеді.
4. Қысым тұрақты және ол 101325 гПа (1 атм) тең.
5. Температура тұрақты, көбінесе 298,15 К не 25⁰ С тең.
6. Эндотермиялық процестер үшін энтальпия өзгерісі оң (+) мәнді, ал экзотермиялық үшін теріс (-) мәнді.

Кез - келген термодинамикалық шаманың қалыпты мәнін анықтауға (ерітінділер үшін) реакциялық қоспадағы бастапқы және өнімдердің мөлшері 1 моль/1000г еріткіш немесе (газды қоспалар үшін) сол заттардың парциалды қысымдары 1013,25 гПа (1 атм), ал жалпы қысым әрине, онда көбірек болу қажет.

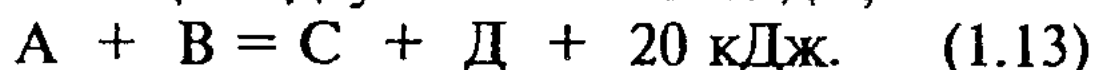
Термодинамикалық шамалардың қалыпты екенін білдіру үшін оның әріптік таңбасының жоғарғы оң жағына кішкене нөлді, ал таңбаның оң жағынан өлшеу жүргізілген абсолют температура шамасын көрсетеді (298,15 К үшін тек 298). Мысалы, $\Delta H_{298}^0 = 24,37$ кДж мәні қандай-да бір процестің қалыпты энтальпия шамасы 298,15 К үшін 24,37 кДж-ға тең екенін білдіреді.

5. ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ТЕНДЕУЛЕР. КҮРДЕЛІ ЗАТТАРДЫҢ ҚАРАПАЙЫМ ЗАТТАРДАН ҚАЛЫПТЫ ЖАҒДАЙДА ТҮЗІЛУ ЖЫЛУЛАРЫ

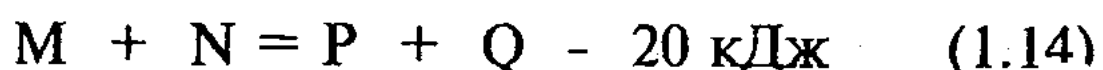
Термохимия - химиялық термодинамиканың негізгі бөлімдерінің бірі. Ол химиялық реакциялардың жылу эффектілерін, жылу сыйымдылықтарын және оларға байланысты шамаларды зерттейді. Термохимиялық зерттеулер термодинамиканың I-ші заңына, яғни энергияның сақталу заңына негізделген.

Реакцияға қажетті бастапқы заттар мен өнімдердің формулаларымен қатар (стехиометриялық коэффициенттерімен бірге), осы реакциялардың жылу эффектілері (энтальпия өзгерісі) қоса көрсетілген химиялық реакциялардың теңдеулері термохимиялық теңдеулер деп аталады.

Термохимияда реакцияның жылу эффектісін термохимиялық теңдеудің оң жағына қосымша ретінде жазады және оның таңбасы жүйенің энтальпия өзгерісіне қарама-қарсы болады. Мысалы, қандай-да бір $A+B=C+D$ реакциясы үшін энтальпия өзгерісі теріс шама болса, $\Delta H = -20$ кДж (экзотермиялық процесс), онда термохимиялық теңдеу былай жазылады;



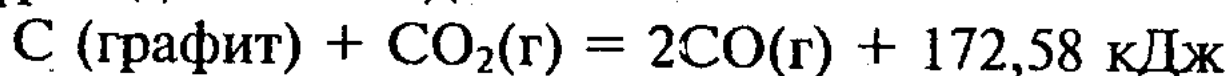
Егер басқа $M+N=P+Q$ реакциясы үшін энтальпия өзгерісі оң мәнді болса, $\Delta H = 20$ кДж (эндотермиялық процесс), онда термохимиялық теңдеу мына түрге енеді:



Демек, энтальпияның өзгеру шамасы жүйедегі энергетикалық, ал жылу эффектісінің Q_p сәйкес $p = \text{const}$ жағдайдағы сыртқы өзгерістерге қатысты екенін білдіреді.

Реакцияның жылу эффектісі зат күйіне (қатты, сұйық, газ, модификация түрі) тәуелді, сондықтан термохимиялық теңдеуде әр зат үшін оның агрегаттық күйі немесе модификациясы көрсетіледі.

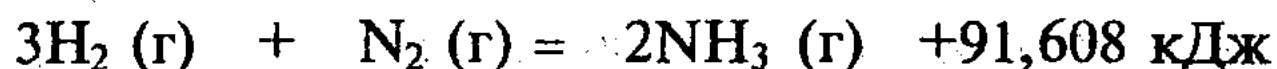
Мысалы, 1 моль көміртек диоксидін қалыпты жағдайда бос көміртекпен монооксидке айналдыру үшін 172,58 кДж жылу қажет деген пікір реакцияға қатысатын диоксид пен көміртек монооксиді газ күйінде, ал бос көміртек-қатты (графит) күйде болғанда дұрыс деп саналады.



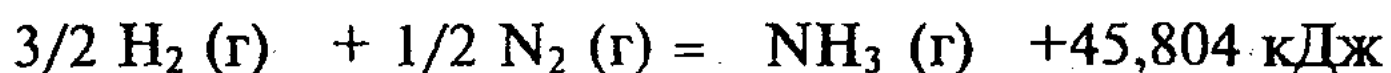
1 моль күрделі заттың 298,15 К және 101325 гПа жағдайда қарапайым заттардан түзілу реакциясының жылу эффектісі

түзілу жылуы немесе қалыпты жағдайдағы заттың түзілу энтальпиясы деп саналады (ΔH_{298}^0).

Түзілу жылуы әрдайым күрделі заттың 1 моліне тиісті есептелетіндіктен реакцияның термохимиялық теңдеулерінде бөлшектік стехиометриялық коэффициенттер кездесуі мүмкін. Мысалы, аммиактың газ тәріздес сутек пен азоттан түзілу реакциясы үшін



Егер осы термохимиялық теңдеулерді 1 моль аммиакқа қатысты жазсақ, келтірілген теңдеудегі стехиометриялық коэффициенттерді реакцияның жылу эффектісін екіге бөлу қажет

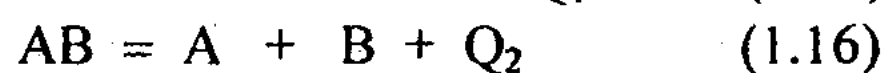
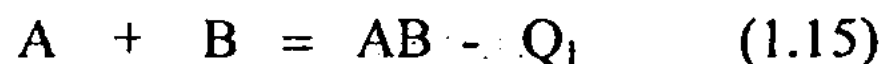


(бұл мәнді бірақ теріс таңбамен, анықтама кітапшаларында аммиактың қарапайым заттардан түзілу жылуы ретінде табымыз).

6. ГЕСС ЗАҢЫ

Термохимия өзінің негізгі екі заңына сүйенеді. Термохимияның I-ші заңы (Лавуазье-Лаплас) заңы:

Жай заттар өзара әсерлесіп күрделі зат түзгенде бөлінетін (не сіңірілетін) жылу мөлшері сол күрделі зат қайтадан жай заттарға ыдырағанда сіңірілетін (не бөлінетін) жылу мөлшеріне тең.

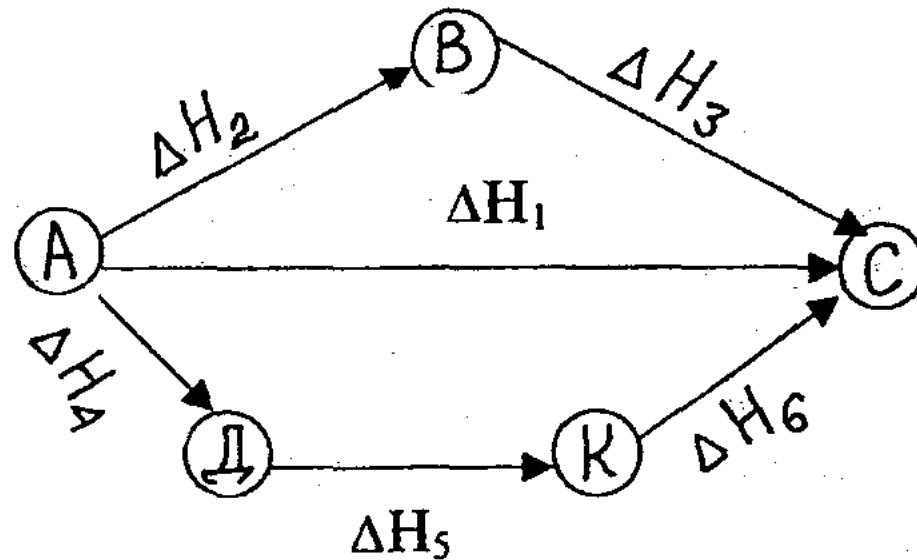


Термохимияның екінші негізгі заңын Г.И. Гесс (1840ж) ашқан, ол жылу қосындыларының тұрақтылық заңы деп аталады.

Реакцияның жылу эффектісі тек бастапқы заттар мен өнімдердің табиғаттарына және күйлеріне тәуелді, ол реакция өтетін жолға тәуелсіз.

Жалпы жағдайда $p, T = \text{const}$ шартында А затынан С заты алынды делік. Бұл реакция әртүрлі сатылармен жүруі мүмкін. Бір сатылы реакцияда ΔH_1 жылуы бөлінсе, аралық В (екі сатылы) заты түзілетін реакцияда ΔH_2 , ΔH_3 , аралық Д және К

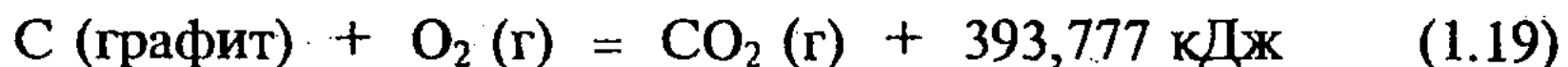
заттары түзілетін үш сатылы реакцияда ΔH_4 , ΔH_5 , ΔH_6 жылу мөлшерлері бөлінеді. Бірақ, нәтижеде реакциялар қандай сатымен өтсе де, қорытынды жылу мөлшерлері бірдей болады.



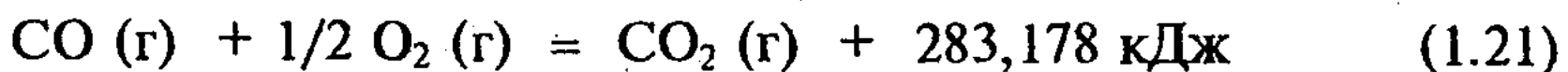
$$\text{Демек, } \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (1.18)$$

Айталық, графит пен газ тәріздес оттектің әрекеттесіп, 1 моль газ күйіндегі көміртек диоксидінің түзілуі 298,15 К де екі түрлі жолмен жүреді, бірінші жағдайда графит оттегімен көміртек диоксидіне дейін тотығып Q кДж жылу бөлінеді, екіншісінде алдымен газ тәріздес көміртек монооксиді пайда болып, Q_1 кДж жылу бөлінеді, кейіннен диоксид түзілгенде Q_2 кДж жылу бөлінеді.

Процестің бірінші жолына сәйкес келетін термохимиялық теңдеуді жазайық:



Екі сатыдан өтетін процесс үшін:



$$\text{Гесс заңы негізінде } Q = Q_1 + Q_2. \quad (1.22)$$

Соңғы екі теңдеудегі жылу мөлшерлерінің алгебралық қосындысы $Q = 393,777$ кДж тең болады.

Гесс заңының практикалық маңызы жоғары. Оны қолданып, кейбір реакциялардың жылу эффектілерін жанама жолмен есептеп табуға болады. Гесс заңының маңызды екі салдары бар.

Гесс заңының бірінші салдарын былай тұжырымдаймыз. Реакцияның жылу эффектісі өнімдердің түзілу жылуларының