

**Коммерциялық емес  
акционерлік қоғам**



**АЛМАТЫ  
ЭНЕРГЕТИКА  
ЖӘНЕ  
БАЙЛАНЫС  
УНИВЕРСИТЕТІ**

Өнеркәсіптік  
жылуэнергетика  
кафедрасы

## **ХИМИЯ**

5B071700 – Жылу энергетикасы мамандығы бойынша  
оқитын студенттерге арналған  
дәрістер жинағы

Алматы 2018

ҚҰРАСТЫРҒАН: А. А. Туманова. Химия. 5B071700 – Жылу энергетикасы мамандығы бойынша оқитын студенттерге арналған дәрістер жинағы. – Алматы: АЭЖБУ, 2018 – 56 б.

Химия пәнінен дәрістер жинағы техникалық бағыттарға арналған оқу стандарты бойынша дайындалған және 5B071700 – Жылу энергетикасы мамандығы бакалавриатының 1 курс студенттеріне арналған.

Без. 15, 2 кесте, библиогр. - 7 атау.

Пікірші: PhD Абильдинова С.К.

«Алматы энергетика және байланыс университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамының 2018 ж. жоспары бойынша басылады.

© «Алматы энергетика және байланыс университеті» КЕАҚ, 2018 ж.

## Кіріспе

Дәрістер жинағы химия пәнін 2 кредит көлемінде бакалавриат бағыты бойынша оқитын студенттерге арналған. Ұсынылып отырған дәрістер жинағы студенттерге химия пәнін оқуға, сонымен қатар емтихан мен аралық бақылауларға өздігінен дайындалуға көмек етеді. Дәрістер жинағының мазмұны пәннің оқу бағдарламасына сәйкес келеді, құрамына бейорганикалық және жалпы химияның негізгі бөлімдерінен тұратын 7 модуль кіреді. Мұнда тақырыптар бойынша негізгі түсініктер, заңдар, реакция теңдеулері және математикалық өрнектеулері келтірілген. Пәнді ұйғаруда белсенділікті жоғарлату үшін дәрістер жинағын қолдануымен қатар химиядан есеп шығару қажет.

## **Модуль № 1. Химияның негізгі заңдары мен түсініктері. Бейорганикалық қосылыстардың кластары**

*Дәрістің мақсаты: химияның негізгі түсініктері, стехиометриялық заңдары және бейорганикалық қосылыстардың негізгі заңдарымен таныстыру.*

*Дәрістің мазмұны: химияның негізгі түсініктері мен заңдары, бейорганикалық қосылыстардың жіктелуі.*

Қазіргі жаратылыстану ғылымдарының ішінде химия орталық орындардың біріне ие. Энергетика саласында да химияның маңызы өте зор, яғни осы пәннің заңдылықтары жылу стансаларында өтетін көптеген процестердің механизмін түсіндіріп, оларды алдын ала болжауға мүмкіндік береді.

*Химия бір заттың басқаға түрленуі ретіндегі материяның химиялық қозғалу түрін зерттейді. Осыдан химияның анықтамасы келесі: заттар мен олардың бірінің біріне айналу заңдарын зерттейтін ғылым химия деп аталады.*

*Зат* – ол массасы тыныштықта болатын, элементарлы бөлшектерден құралатын материалдық түзілу. Әрбір заттың белгілі физикалық және химиялық қасиеті болады. Физикалық қасиетке заттың сыртқы көрінісі, балқу және қайнау температурасы, жылу мен электр тогын өткізу қабілеттілігі, агрегаттық күйі жатады. Химиялық қасиетке заттың басқа затқа айналу (түрлену) қабілеттілігі жатады. *Химияның зерттеу объектілері* – химиялық элементтер мен олардың қосылыстары.

*Химиялық элемент деп ядро зарядтары бірдей болып келетін атомдардың белгілі бір түрін айтады. Химиялық элемент атомдардан тұрады.*

*Атом* - химиялық элементтің электрбейтарапты ең кіші бөлігі, ол оң зарядталған атомдық ядродан және теріс зарядталған электрондардан тұратын, жай және күрделі заттардың молекула құрамына енетін ең соңғы да кіші бөлшегі.

*Молекула* – ол сол заттың химиялық қасиеті бар, бірдей немесе әр түрлі атомдардан тұратын ең кіші бөлшек. Молекуланың химиялық қасиеті оның құрамымен, химиялық құрылысымен анықталады. Молекулалар бір, екі және көп атомды болады.

Бір химиялық элементтің атомдарынан тұратын молекула *жай зат* ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  және т.б.), әр түрлі химиялық элементтердің атомдарынан тұратын молекула - *күрделі зат* деп аталады ( $CO$ ,  $H_2O$  және т.б.).

*Зат мөлшері* – осы заттың құрылымдық бөлшектер (атомдар, молекулалар немесе басқа бөлшектер) санымен анықталатын шама. Зат мөлшері латын әрпі «n» немесе грек әрпі «ν» арқылы белгіленеді.

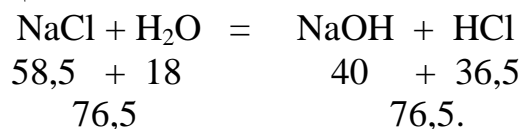
$$n = \frac{m}{M} \quad [ \text{моль} ] .$$

Кез келген заттың 1 молінде  $6,02 \cdot 10^{23}$  құрылымдық бөлшек (атом немесе молекула) болады.

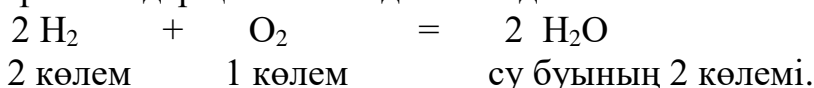
Молярлы масса - 1 моль заттың массасы.

Химияның негізгі стехиометриялық заңдары

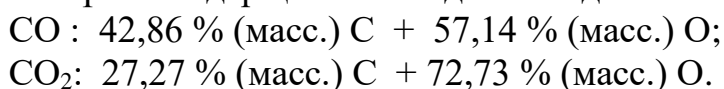
1) Массаның сақталу заңы (Ломоносов, 1748 ж.). Химиялық реакцияларға түскен заттардың массасы реакция нәтижесінде түзілген заттардың массасына тең:



2) Көлемдік қатынастар заңы (Шарль Гей-Люссак, 1802 ж.). Реакцияласушы және реакциядан шығатын газдар көлемдерінің өзара қатынасы кішкене бүтін сандар қатынасындай болады:



3) Еселі қатынас заңы (Дальтон, 1803 ж.). Екі элемент бірімен бірі бірнеше қосылыс түзетін болса, ол қосылыстарда сол элементтердің біреуінің бірдей етіп алынған салмақ бөлігіне екіншісінің сай келетін салмақ бөліктерінің өзара қатынасы кішкене бүтін сандар қатынасындай болады:



4) Авогадро заңы (1811 ж.). Бірдей жағдайда алынған әртүрлі газдардың бірдей көлемдеріндегі молекулалардың саны да бірдей болады.

Авогадро заңынан аса маңызды 3 салдар тұындайды:

а) кез келген заттың 1 молінде молекулалар саны бірдей болады:  
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  (Авогадро саны);

б) кез келген газдың 1 молі қалыпты жағдайда ( $p = 760 \text{ мм.с.б.б.} = 1 \text{ атм.}$  және  $T = 273,15 \text{ К}$ ) 22,414 л көлемде болады. Бұл көлемді *молярлы көлем* ( $V_m$ ) деп атайды.  $V_m = 22,414 \text{ л/моль}$ ;

в) бірдей көлемдегі әртүрлі газдар массаларының бір-біріне қатынасы олардың молекулалық массаларының қатынасына тең

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad (V_1 = V_2).$$

5) Заттардың құрам тұрақтылық заңы (Пруст, 1801 ж.). Қандай жолмен алынған болса да, таза химиялық қосылыстардың сапалық және сандық құрамы әрдайым тұрақты болады.

Мысалы:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  қосылысындағы натрийдің мөлшері - 42,073 %, фосфордың - 18,902 %, оттегінің - 39,024 %, ал  $\sum Na + P + O = 100\%$ .

Құрамы тұрақты қосылыстар *дальтонидтер*, ал құрамы ауыспалы қосылыстар *бертоллидтер* деп аталады.

б) Эквиваленттер заңы (Рихтер, 1792-1800 ж.ж.). Әрекеттесуші заттар массасы олардың эквиваленттік массасына пропорционалды:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}.$$

*Эквивалент* деп берілген тотығу-тотықсыздану реакцияларында бір электронға, ал алмасу реакцияларында – бір протонға (бір гидроксил-ионға, бір жеке зарядқа) сәйкес келетін нақтылы немесе шартты бөлшекті айтады. Демек, не молекула, не молекуланың бөлігі (шартты бөлшек) эквивалент болады.

Заттың бір эквивалентінің массасын *эквиваленттік масса* деп атайды. Элементтің химиялық эквивалентін мына формула бойынша есептеуге болады

$$Э_{\text{элемент}} = A/B,$$

мұнда  $A$  – элемент атомының массасы;

$B$  – элементтің валенттілігі.

Күрделі заттардың эквивалентін, жүретін химиялық реакцияларын ескеріп, химиялық формулалары бойынша есептейді. Заттың эквивалентін табу үшін эквиваленттік фактор түсінігі қолданылады.

*Эквиваленттік фактор* ( $f_{\text{эқв}}$ ) – молекуланың қандай бөлігін эквивалент құрайтынын көрсететін шама:  $f_{\text{эқв}} = 1/z$  ( $z$  – заттың негізділігі).

*Заттың негізділігі* ( $z$ ):

а) қышқылдар үшін – қышқылдың құрамындағы сутек атомдарының санына тең:

$$f_{\text{эқв}}(\text{HNO}_3) = 1/1 = 1 ; \quad f_{\text{эқв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3;$$

б) негіздер үшін – гидроксил ( $\text{OH}^-$ ) тобының санына (немесе металл ионының зарядына) тең:

$$f_{\text{эқв}}(\text{NaOH}) = 1/1 = 1 ; \quad f_{\text{эқв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 = 1/2 ;$$

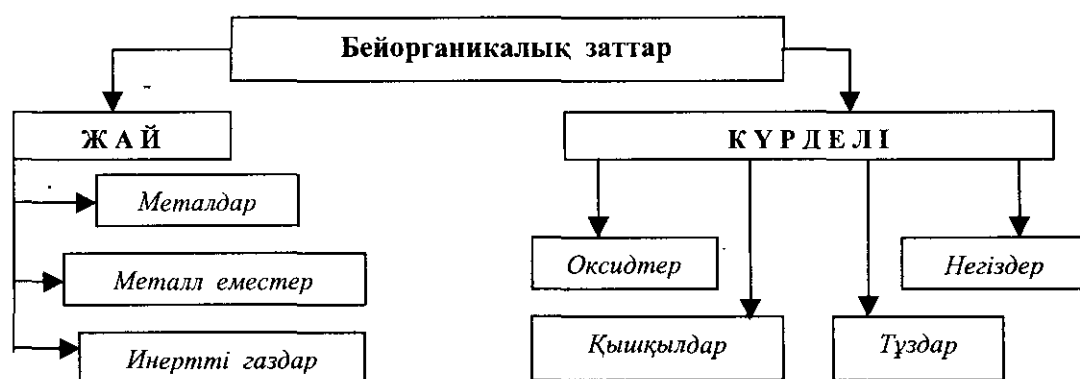
в) тұздар мен оксидтер үшін – металл иондары саны мен оның зарядының көбейтіндісіне тең:

$$f_{\text{эқв}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1/3.$$

*Зат эквивалентінің молярлы массасы – эквиваленттік фактор арқылы молярлы массамен байланысқан шама*  $M_{\text{эқв}} = f_{\text{эқв}} M_{\text{зат}}$ .

*Бейорганикалық қосылыстардың негізгі кластары.*

Функционалдық белгісі бойынша бейорганикалық қосылыстарды былай жіктейді:

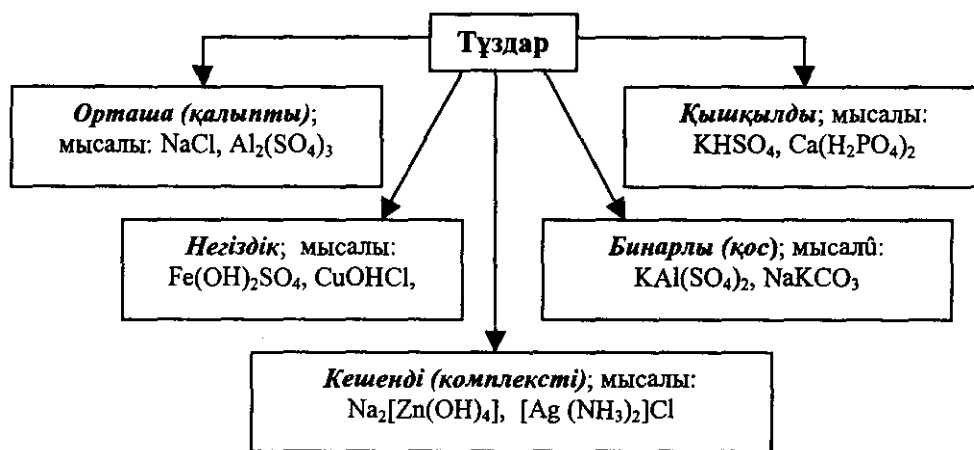


1.1 сурет

1) *Қышқылдар* - құрамында қышқыл қалдығы және металл атомымен алмаса алатын бір немесе бірнеше сутек атомдары болатын күрделі заттар.

Негізділігі бойынша (сутегі иондарының санына байланысты) қышқылдар бір негізді ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) және көп негізді ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) болады, сонымен қатар құрамындағы оттегі атомдары бойынша оттекті ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) және оттегісіз ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HCN}$ ) болады.

2) Тұздар – металл атомдары мен қышқыл қалдығынан тұратын күрделі заттар. Жіктелуі:



1.2 сурет

- орташа тұздар – қышқыл молекуласындағы сутек атомдарының орнын металл атомдары толық басқан кезде түзілетін тұздар;

- қышқылды тұздар – ол көп негізді қышқыл молекуласындағы сутек атомдарының орнын қышқыл қалдықтары ішінара басқан кезде түзіледі;

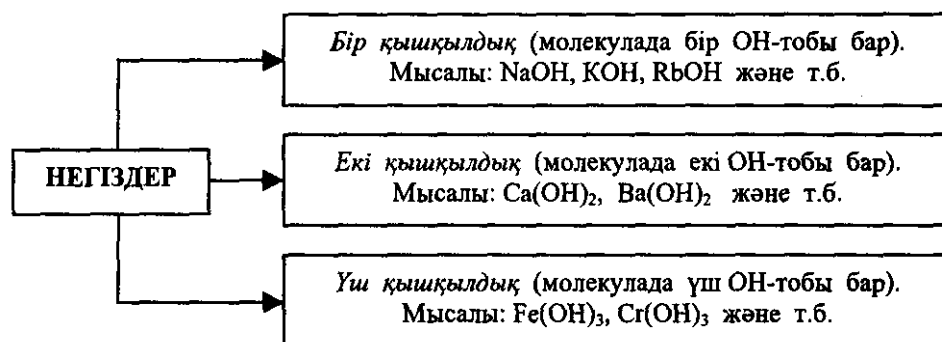
- негіздік тұздар – көпқышқылды гидроксид молекуласындағы гидроксотоптың орнын қышқыл қалдықтары ішінара басқан кезде түзіледі;

- бинарлы немесе қос тұздар – ол көпнегізді қышқылдағы сутек атомдарының орнын бір емес, екі әр түрлі металл атомдары басқан кезде түзілетін тұздар.

3) Негіздер (гидроксидтер) – металл атомы мен бір немесе бірнеше гидроксил тобынан тұратын күрделі зат.

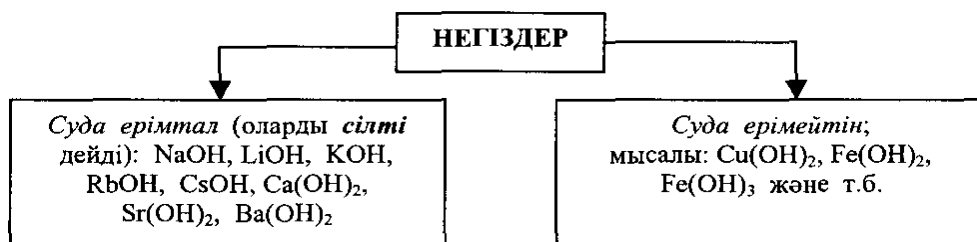
Жіктелуі:

а) құрамындағы гидроксил тобының санына қарай:



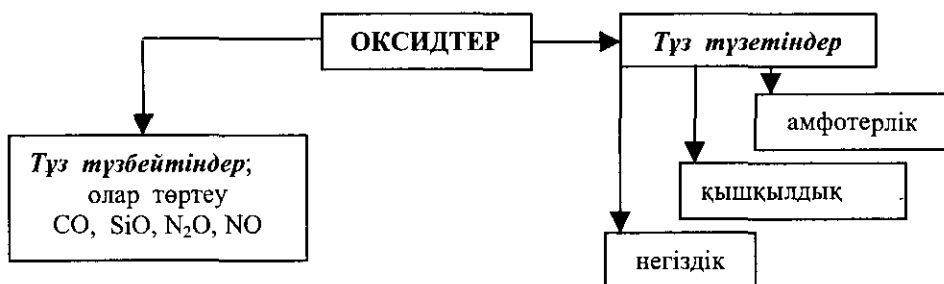
1.3 сурет

б) судағы ерігіштігі бойынша;



1.4 сурет

г) оксидтер – екі элементтен тұратын және оның біреуі оттегі болып келетін күрделі заттар.



1.5 сурет

## Модуль № 2. Атом құрылысы. Д.И.Менделеевтің периодтық заңы мен химиялық элементтердің периодтық жүйесі

*Дәрістің мақсаты:* Менделеевтің периодтық жүйесі мен атом құрылысының квант-механикалық теориясын қолдана отырып, элемент атомдарының қасиеттерін анықтау.

*Дәрістің мазмұны:* атом құрылысының квант-механикалық теориясы, кванттық сандар, Паули қағидасы, Гунд және Клечковский ережелері, Менделеевтің периодтық жүйесінің құрылымы және оның атом құрылысымен байланысы.

1805 ж. ағылшын ғалымы Дж. Дальтон зат құрылысы жайлы гипотеза тұжырымдады. Онда заттар материяның ең кіші бөліктерінен тұрады және де олар әртүрлі болып, әртүрлі элементтерге сәйкес келеді. Бұл бөлшектерді *атом* деп атады (грек тілінен «atomos» - бөлінбейтін). Осы гипотеза реакцияларға қатысатын заттардың салмақтық сан араларындағы қатынастарға өте қарапайым түсінік берді.

1904 ж. ағылшын ғалымы Дж.Томпсон атом құрылысының үлгісін (моделін) ұсынды. Бұл модельде атомның диаметрі 0,1 нм, тығыздығы барлық көлемі бойынша бірдей, оң зарядталған сфера тәрізді.

1911 ж. ағылшын ғалымы Э. Резерфорд атом құрылысының планетарлық моделін ұсынды. Бұл модельде атомның ортасында оң зарядталған ядро орналасады, ол атомның күллі массасын (99,9%) шоғырланады. Ядроның айналасында күн жүйесінің планетасына ұқсас теріс зарядталған электрондар



айналып жүреді. Электрондар массасы атом массасының 0,1% құрайды. Бір электронның заряды  $z_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, массасы  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг.

1900 ж. М.Планк келесі теорияны ұсынды: *Зат энергияны жеке-дара (үзік) квантпен жұтады және сәулелейді.*

$$E = h \cdot \nu,$$

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

$\nu = \frac{c}{\lambda}$  - сәулеленудің жиілігі (жарық жылдамдығының толқын ұзындығына қатынасы).

1933 ж. Дания физигі Нильс Бор Резерфордтың моделі мен Планктың теориясын қолдана отырып, өзінің теориясында сутегі атомы моделінің құрылысын ұсынды.

Айтылып кеткен теориялар қазіргі кезде қолданылатын келесі ережелерден тұратын атом құрылысының квант-механикалық теориясының негізін құрайды:

а) электронның екі жақты табиғаты болады: бөлшектік-корпускулалық және толқындық, яғни ол өзін бөлшек ретінде де, толқын ретінде де ұстай алады. Бөлшек ретінде – электронның белгілі массасы мен заряды болады, мұнымен қатар қозғалыстағы электрон толқындық та қасиет көрсетеді (мысалы, дифракцияға қабілеттілік);

б) электрон үшін координат пен жылдамдықты бірден, бір сәтте дәл өлшеу мүмкін емес;

в) атомдағы электрон белгілі траектория бойынша қозғалмайды, ядро маңындағы кеңістіктің кез келген бөлігінде бола алады, алайда оның атом кеңістігінің әртүрлі бөлігінде болу ықтималдығы бірдей емес.

*Ядро айналасындағы электронның болу ықтималдығы ең үлкен болатын ( $\geq 90\%$ ) кеңістікті атомдық орбиталь деп атайды.*

Орбиталь сол немесе басқа формадағы үш өлшемдік беттік кеңістікпен шектелген және толқындық функцияны сипаттайды:  $\varphi = f(x, y, z)$ .

Атомдағы электронның күйін *төрт кванттық сан* сипаттайды.

а) *бас квант саны ( $n$ )* – электронның энергиясы мен орбитальдың мөлшерін анықтайтын, энергетикалық деңгейді сипаттайтын шама. Бүтін сандар мәнін қабылдайды:  $n=1,2,3,4,5$ . Оның мәні неғұрлым жоғары болса, соғұрлым энергиясы да жоғары болады.

*Энергетикалық деңгей* – *бас квант санының бірдей мәні бар болатын орбитальдардың жиынтығы немесе біріккен түрі.* Бас квант саны 1-ге тең болса, онда электрон бірінші энергетикалық деңгейде орналасады да осы электронның энергиясы ең кіші болады;

б) *орбитальдік квант саны ( $l$ )* – энергетикалық деңгейдің деңгейшесінде орналасқан электрон энергиясын сипаттайтын, электрондық бұлт пішіні мен орбитальдік моментін анықтайтын шама.

*Энергетикалық деңгейше* – *бір энергетикалық деңгейде болатын және бірдей формадағы орбитальдардың жиыны.* Орбитальдік квант саны нөлден ( $n-1$ )-ге дейінгі бүтін сандар мәнін қабылдайды.  $l=0$  болса орбитальдің пішіні

сфералық (шар тәрізді) болады да *s-орбиталь* деп аталады. *s*-орбитальдар барлық энергетикалық деңгейлерде болады.  $l=1$  болатын орбитальдар пішіні көлемдік сегіздік (гантель) болады да *p*-орбитальдар деп аталады. *p*-орбитальдар бірінші (K) деңгейден басқа деңгейлердің бәрінде болады;

в) *магнит квант саны* ( $m_l$ ) – сыртқы магниттік өрістің әсерінен орбитальдардың кеңістіктегі орналасуын және деңгейшедегі орбитальдардың санын анықтайтын шама.  $-l, 0, +l$  бүтін сандар мәнін қабылдайды;

г) *спин квант саны* ( $m_s$ ) – электронның өз осінің айналасында айналуын сипаттайтын, тек қана екі мәнді қабылдай алатын шама ( $+\frac{1}{2}$  және  $-\frac{1}{2}$ ).

Орбитальдарды толтыру кезінде *Паули қағидасы* (тиым қағидасы) орындалады: бір атомның ішінде барлық жағынан ұқсас екі электрон болуы мүмкін емес, яғни атомдағы 2 электронның 4 квант санының төртеуі де бірдей бола алмайды.

Яғни бір электронды келесі төрт квант саны  $n=1, l=0, m_l=0$  және  $m_s=+\frac{1}{2}$  сипаттаса, екінші электронның квант сандары  $n=1, l=0, m_l=0$  және  $m_s=-\frac{1}{2}$  болады.

Бір атомдық орбитальда спин квант сандары қарама-қарсы екі ғана электрон орналасады. Атомдық орбитальдар кванттық ұяшық түрінде көрсетіледі. Деңгейшелердің максималды сымдылығы: *s* – 2 электрон, *p* – 6 электрон, *d* – 10 электрон, *f* – 14 электрон.

### 2.1 кесте

Энергетикалық деңгей	Деңгейшелер	Бас квант саны $n$	Орбитальдік квант саны $l=n-1$	Магнит квант саны $m_l=2l+1$
<i>K</i>	<i>s</i>	1	0	0
<i>L</i>	<i>s p</i>	2	1	-1,0,1
<i>M</i>	<i>s p d</i>	3	2	-2,-1,0,1,2,
<i>N</i>	<i>s p d f</i>	4	3	-3,-2,-1-3,-2,-1,0,1,2,3,0,1,2,3

Энергетикалық деңгейлерді электрондармен толтырғанда ең кіші энергия қағидасын негізге алу керек: атомдағы электронның ең тұрақты күйіне ең кіші энергия мәні болатын күйі сәйкес келеді. Сондықтан да алдымен ең кіші мәндегі қабаттар толтырылады әрі жазылады.

1951 ж. Клечковский ережесі тұжырымдалған: электронның берілген екі жағдайының қайсысында бас және орбиталь квант сандарының қосындысы  $(n+l)$  үлкен болса, соның энергиясы үлкен болады. Егер  $(n+l)$  қосынды мәні бірдей бірнеше деңгейшелер болса, онда алдымен бас квант санының кіші мәніндегі деңгейше тола бастайды.

Бұл ережеге орайлас деңгейшелер электрондармен келесі реттілікпен

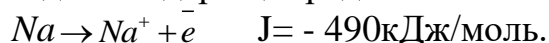
толтырылады:  $1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 \leq 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 \leq 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 \leq 4f^{14} \leq 5d^{10} < 6p^6 < 7s^2 \leq 5f^{14} \leq 6d^{10} < 7p^6$ .

Деңгейшелердің орбитальдарын электрондармен толтыру кезінде Гунд ережесін қолданады: *берілген энергетикалық деңгейшедегі электрондардың спин сандарының қосындысы максималды болуы шарт. Бұл жағдайда атом тұрақты күйде болады.*

Негізгі күйдегі атом – берілген бөлшектен құралған тұрақты жүйе. Ал осы жүйенің құрылымын өзгерту үшін энергия қажет.

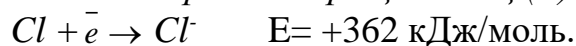
*Негізгі күйдегі бейтарап атомнан бір электронды бөліп алу үшін жұмсалатын энергияның шамасын иондану энергиясы (J) деп атайды.*

Иондану нәтижесінде атомдар оң зарядталған ионға айналады:



Иондану энергиясы периодтарда солдан оңға қарай артады.

*Негізгі күйдегі бейтарап атомға электронды қосқанда жұмсалатын немесе бөлінетін энергияны электронға тартқыштық (E) деп атайды.*



Иондану энергиясы мен электронға тартқыштық оқшауланған атомдардың күйін сипаттайды. Атомдардың оқшауланбаған күйін электртерістілік шамасы сипаттайды.

*Электртерістілік – қосылыстағы басқа атомдармен салыстырғандағы электрондық тығыздылықты элемент атомдарының өзіне тарта білу қабілеттілігі:  $\chi = \frac{1}{2} (J+E)$ .*

Период бойынша элементтер электртерістілігінің жалпы өсуі, ал топшаларда – оның азаюы байқалады. Элементтің электртерістілік мәні неғұрлым жоғары болса, соғұрлым атом зарядталған ионға оңай айналады. Электртерістілік мәні ең жоғары элемент – фтор:  $\chi_F = 4,00$ .

1869 ж. Д.И.Менделеев табиғаттың негізгі заңдарының бірі – *периодтық заңын* – ашты. Бұл заң химияның негізі болып табылады, оның қазіргі кезде қолданылатын тұжырымдамасы: *жай заттың қасиеті, сол сияқты элементтер қосылыстарының қасиеті мен пішіні (формасы) атом ядросының зарядына (реттік нөміріне) периодтық тәуелділікте болады.*

Периодтық заң негізінде Д.И.Менделеев химиялық элементтердің периодтық жүйесінің бірінші нұсқасын құрастырды. Жүйені өрнектей көрсетудің негізгі екі нұсқасы бар: біздің елде кеңінен таралған қысқа түрі және батыс елдерінде жиірек қолданылатын ұзын нұсқасы. Қысқа нұсқа 7 период пен 8 топтан тұрады.

*Период деп реттік нөмірінің өсуі бойынша орналасқан элементтердің көлденең қатарын айтады.* Бірінші, екінші, үшінші периодтар бір горизонталь қатардан тұрады да *кіші периодтарға* жатады, ал төртінші-жетінші периодтар – *үлкен периодтарға* жатады. Период нөмірі атомның энергетикалық қауызындағы энергетикалық деңгей санын көрсетеді. Әрбір периодта солдан оңға қарай элементтердің металдық қасиеттері әлсіреп, бейметалдық қасиеттері мен олардың салыстырмалы электртерістілік мәні артады. 1-ші период s-элементтерден тұрады, 2,3-ші – s- және p- элементтерден, 4-7-ші периодтарда –

s-, p-, d-элементтер және 6-7-ші периодтарда – s-, p-, d-, f-элементтер орналасқан.

Сыртқы қауыздық қабаттағы максималды электрон санына сәйкес периодтық жүйеде 8 топ бар. *Топ – элементтердің тік қатары, мұнда элементтер бір типті электрондық құрылымда және химиялық ұқсас болады.* Әрбір топ топшалардан тұрады. *Негізгі топшаларға (A топшалары)* кіші және үлкен периодтардың элементтері кіреді (s- және p-элементтер, металдар мен бейметалдар), ал *қосымша топшалар (B топшалар)* үлкен периодтардың d- және f-элементтерінен тұрады (олар тек металдар ғана). Топтардағы элементтердің металдық қасиеттері жоғарыдан төменге қарай күшейеді, ал бейметалдық қасиеттері әлсірейді. Топ нөмірі қосылыстағы элемент атомының жоғары тотығу дәрежесі мен берілген элемент атомындағы валенттік электрондар санын көрсетеді.

### **Модуль № 3. Химиялық байланыс. Комплексті қосылыстар**

*Дәрістің мақсаты: химиялық байланыстардың типтері және түрлерімен танысу, гибридті орбиталдар түрлерінің түзілуін қарастыру, комплексті қосылыстардағы құрылым, байланыс түрлері және жіктелуімен танысу.*

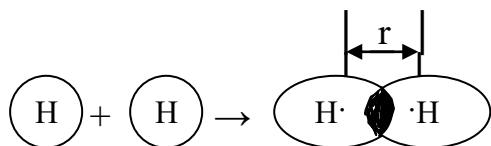
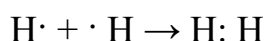
*Дәрістің мазмұны: атомдардың арасындағы химиялық байланыстардың түрлері,  $\sigma$ -және  $\pi$ -байланыстар, орбиталдардың гибридтенуі, валенттік байланыстар және молекулалық орбиталдар әдістері, Вернердің координациялық теориясы.*

*Химиялық байланыс деп атомдардың әрекеттесу нәтижесінде молекулалардың, иондардың, радикалдардың, кристалдардың түзілуіне әкелетін құбылысты айтады.*

Атомдар молекулаға біріккенде, молекуланы құрайтын әрбір атом өзінің сыртқы қабатындағы электрондар санын 8-ге жеткізуге тырысады (инертті газдар сияқты). Ол үшін қосылушы атомдар біріне-бірі электрондарын береді, қосып алады немесе бірнеше ортақ электрон жұптарын түзеді. Химиялық байланыстарды сипаттауда *байланыс энергиясы мен байланыс ұзындығы* түсініктері қолданылады. *Байланыс энергиясы деп химиялық байланысты үзуге жұмсалатын энергияны айтады* (ол үшін  $T=0$  К температурасында молекула негізгі күйінде болуы керек). *Байланыс ұзындығы – ол молекуладағы немесе кристалдағы атомдар ядролары ортасының арақашықтығы.* Байланыс ұзындығы азайған сайын байланыс энергиясы өсіп, оған сәйкес молекуланың тұрақтылығы артады. Химиялық байланысқан атомдар ядросы арқылы өтетін ойша алынған түзу сызықтардың арасындағы бұрыш *валенттілік* деп аталады. Химиялық байланыстың келесі түрлері болады: коваленттік, иондық, металдық және сутектік.

*1) Коваленттік байланыс деп жалпы (екеуіне ортақ) электрондық жұптар арқылы іске асатын химиялық байланысты айтады.*

Коваленттік байланыс тек қана қасиеттері бір-біріне жақын атомдардың арасында түзіледі және бұл атомдардың жұптаспаған электрондары болуы керек. Коваленттік байланыстың түзілуін сутек атомдарының өзара әрекеттесу мысалында қарастыруға болады. Екі атом бір-бірімен жақындасқанда олардың арасында тартылу және тебілу электростатикалық күштері туындайды. Сутек молекуласы нақты түзіліп, ары қарай сол күйінде сақталу үшін тартылыс және тебіліс күштері бір-бірімен тепе-теңдікте болуы керек. Ол үшін электрондардың спиндері қарама-қарсы (антипараллельді) болуы қажет. Спиндері қарама-қарсы атомдар жақындасқанда ядролар арасындағы кеңістікте электрон бұлтының тығыздығы артады, оң зарядталған ядролар бір-біріне тартылып, сол кезде атомдардың электрон бұлттары өзара бүркеседі де химиялық байланыс түзіледі.

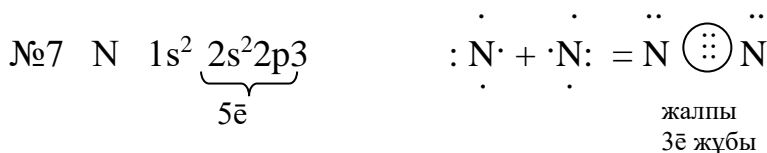


$$r_{\text{H-H}} = 0,074 \text{ нм},$$

$$E_{\text{H-H}} = 436,2 \text{ кДж/моль}.$$

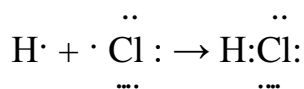
Ат.орб. Ат.орб. Молекулалық  
Орбиталь

Ковалентті байланыстың екі түрі болады: полюссіз және полюсті.



Сутек, азот молекулалары сияқты электртерістігі екі бірдей атомдардың арасындағы жалпы электрон жұбы арқылы түзілетін *коваленттік байланыс полюссіз деп аталады*. Мұнда электрондық жұп атомдардың екеуіне бірдей қатысады.

*Ковалентті полюсті* байланыс әртүрлі екі атом арасында түзіледі, сонда электрондық бұлт электртерістілеу атомға қарай ығысады (мысалы,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ):

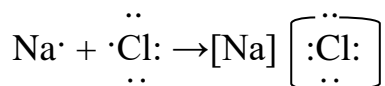
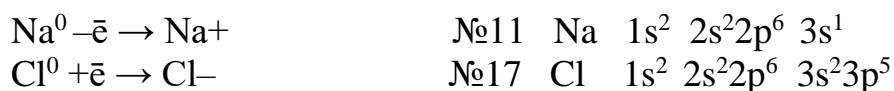


Коваленттік байланыстардың қасиеттері:

а) *қанығушылығы* – коваленттік байланыстардың шектеулі санын түзуге атомның қатынасуға қабілеттілігі;

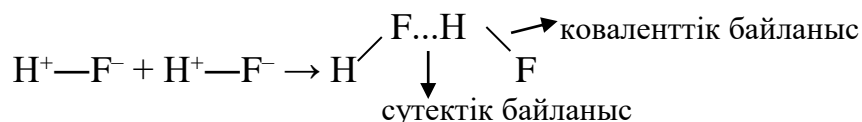
б) *бағытталғандығы* – молекуланың кеңістіктегі құрылымын шарттастырады, электрондық бұлттардың қайта жабылуы тек орбитальдардың өзара белгілі бір бағытталуы тұсында жүреді, ал бұл өз кезегінде электрондардың қайта жабылуындағы ең үлкен электрондық тығыздылықты қамтамасыз етеді.

2) *Иондық байланыс деп иондардың электрстатикалық тартылу күштері арқылы жүзеге асатын химиялық байланысты айтады* (В.Коссель, 1916 ж.). Иондық байланыс тек өзінің электртерістілігі бойынша едәуір өзгеше болатын атомдардың арасында ғана түзіледі. Коссельдің теориясы бойынша, металл мен бейметалдың атомдары әрекеттескенде, электрбейтарап қосылыс түзіледі, яғни *иондардың зарядтары қарама-қарсы және олардың атомдарының электртерістіліктерінде үлкен айырмашылық болуы керек.*



3) *Металдық байланыс деп электрстатикалық тартылу нәтижесінде металдар иондарының және жалпыланған электрондар арасындағы түзілетін химиялық байланысты айтады.* Металдық байланыс тек қана бірінші текті электрөткізгіштерде болады. Металдық байланыстың механизмі келесі: металдағы атомнан электрондар тұрақты түрде бөлінеді де металдың бүкіл массасы бойынша қозғалады. Электрондарын берген металл атомдары оң зарядталған иондарға түрленеді, ал олар өз кезегінде тұрақты қозғалыстағы электронды өзіне тартуға ұмтылады. Мұнымен қатар нақ осы кезде басқа металл атомы өзінің электрондарын береді, яғни металдың ішінде бос электрондар тұрақты айналып жүреді, олар металдың барлық атомдарын өзара берік байланыстырады да металл торының беріктігін қамтамасыз етеді. *Металдық байланыста бағытталғандық пен қанығушылық қасиеттері болмайды.*

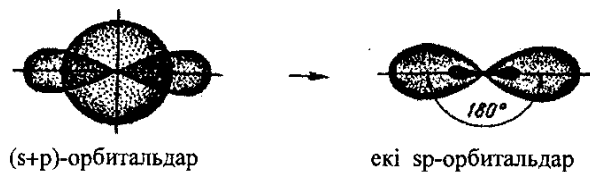
4) *Сутектік байланыс құрамына сутек пен электртерістігі күшті элемент – F, O, N, S кіретін молекулалар арасында пайда болады.* Мұндай молекула жалпы электрондық жұп сутектен электртерістілеу элемент атомына күшті ығысқаннан, ал сутектің оң заряды кіші көлемде шоғырланған, сондықтан протон басқа атомның немесе ионның бөлінбеген электрон жұбымен әрекеттесіп, оны ортақтастырады:



Л.Полинг молекулалардың кеңістіктегі құрылысын түсіндіру үшін *атомдық орбитальдардың гибридтенуі* түсінігін енгізді.

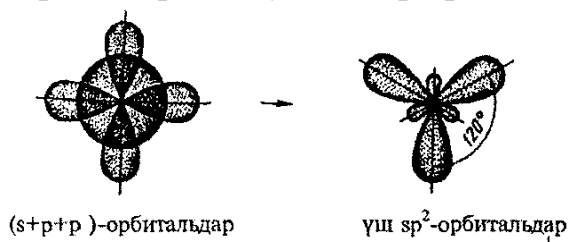
*Гибридтену (будандасу) деп атомның пішіндері және энергиялары әртүрлі орбитальдардың (электрон бұлттарының) өзара араласып, бір пішіндес және тең энергиялы орбитальдарға айналуын айтады:*

а)  $sp$  – гибридтену:  $1s + 1p$  орбитальдар;



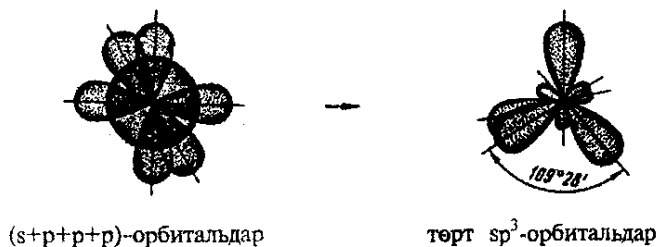
3.1 сурет

б)  $sp^2$  – гибридтену:  $1s + 2p$  орбитальдар;



3.2 сурет

в)  $sp^3$  – гибридтену:  $1s + 3p$  орбитальдар.

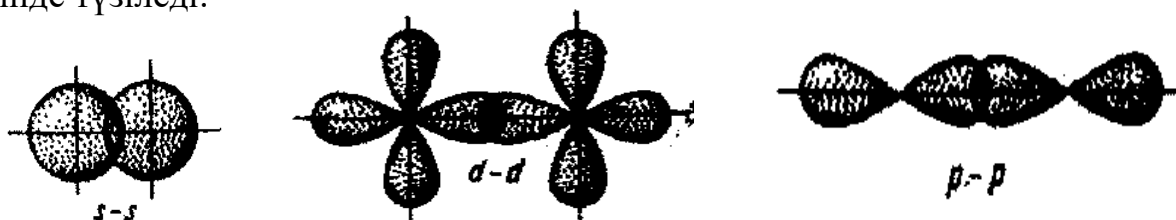


3.3 сурет

Түзілетін электрондық бұлттың симметриясы мен орбитальдардың бүркесу тәсіліне қарай  $\sigma$ - және  $\pi$ -байланысты ажыратады.

$\sigma$ -байланыс әрекеттесуші атомдардың центрін қосатын ось бойымен электрондық бұлттардың қайта жабылуы кезінде түзіледі.

$\sigma$ -байланыс  $s-s$ ,  $s-p$ ,  $p-p$ ,  $d-d$ ,  $d-s$ ,  $d-p$ ,  $f-f$  орбитальдардың қайта жабылуы кезінде түзіледі:



3.4 сурет

*$\pi$ -байланыс атомдар перпендикулярлық центрін қосатын ось бойымен электрондық бұлттардың бүйірден қайта жабылуы тұсында түзіледі:  $p-p$ ,  $p-d$ ,  $d-d$ ,  $f-p$ ,  $f-d$ ,  $f-f$ .*



3.5 сурет

Егер молекуладағы атомдардың арасында қос немесе үш байланыс болса, оның біреуі ғана  $\sigma$ -байланыс болады да, қалғандары  $\pi$ -байланыс түзеді.

Мысалы, азот молекуласында ( $N \equiv N$ ) бір  $\sigma$ -байланыс ( $p_x - p_x$ ), ал екеуі –  $\pi$ -байланыстар ( $p_y - p_y$  және  $p_z - p_z$ ).

1928 ж. неміс ғалымдары В. Гейтлер мен Ф. Лондон валенттік байланыстар (ВБ) әдісін ұсынды. Кейінірек бұл әдіс Слейтер, Ван Флек және Л. Полинг еңбектерінде жетіле түсті. ВБ әдісінің ережелері мынандай:

а) байланыстарды түзуге тек сыртқы электрондық қабаттағы электрондар (валенттік электрондар) қатысады;

б) химиялық байланыстарға түсуші атомдар өзара электрондарымен алмасады да бұл электрондар байланыстырушы жұптарды түзеді;

в) химиялық байланыс тек антипаралелді спиндері бар электрондармен әрекеттескенде ғана түзіледі; мұндайда электрондық орбитальдардың қайта жабылуы жүреді де атом арасында электрондық тығыздық жоғарылаған аймақ пайда болады.

*Атомның қосып алу және басқа атомдардың белгілі санының орнын басу қабілеттілігін валенттілік деп атайды.* ВБ әдісі бойынша элементтің валенттілігін (В) анықтау үшін атомдағы соңғы энергетикалық деңгейіндегі жұптаспаған электрондар санын есептейді. Валенттік байланыстар әдісі молекулалар мен иондардың құрылымын, қасиетін (кеңістіктегі конфигурациясын, байланыстың энергиясы мен ұзындығын және т.б.) болжамдауға мүмкіндік береді, бірақ бұл әдіс заттың магниттік қасиетін, жұптаспаған электрондары бар молекулалардың санын және т.б. құбылыстарды түсіндіре алмайды.

1928-1930 жылдары Р.Малликен мен Ф.Гунд молекулалық орбитальдар (МО) әдісін жасақтап, оның негізгі ережелерін ұсынды:

а) молекула өзінің индивидуальдігін (дербестілігін) сақтайтын атомдардың жиынтығы емес, ол ядро мен электрондардың біріккен жүйесі ретінде қарастырылады;

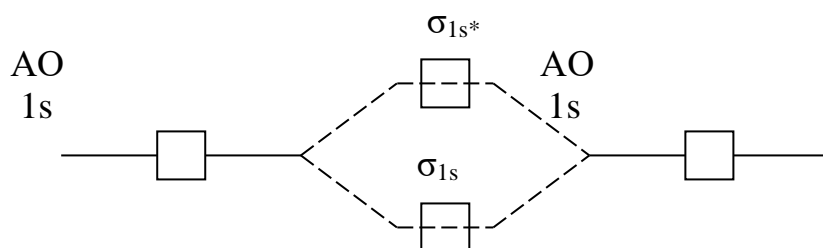
б) молекулалардағы электрондар молекулалық орбитальдар бойынша таралады, олар атомдық орбитальдар (АО) сияқты белгілі энергиямен және түрпішінімен сипатталады;



в) МО екі немесе көпцентрлік болады. Бұл әдісте атомдық орбитальдардың сызықты қиыстыруы (АОСК) барынша кеңінен пайдаланылады. Ол үшін келесі ережелер сақталады:

МО түзілгенде  $s$  – АО-ды қиыстыру кезінде  $\sigma_s$  – МО;  $p_x$  – АО-ды қиыстыру кезінде  $\sigma_x$  – МО ( $x$  – атомдар ядросын қосатын координата);  $p_y$  және  $p_z$  – АО-ды қиыстыру кезінде  $\pi_y$  және  $\pi_z$  – МО;  $p$  және  $d$  – АО-ды қиыстыру кезінде  $\pi$  – МО қалыптасады. Байланыстырушы МО-да электрондық тығыздық ядролар арасында жинақталады, сондықтан байланыстырушы МО-ң түзілуі молекула энергиясын төмендетеді. Қопсытушы МО-да ядролар арасындағы электрондық тығыздық төменірек болады, сондықтан олар атомдарды молекулаға байланыстырмайды.

Молекулалық орбитальдардың түзілуін энергетикалық диаграммамен өрнектейді:



3.6 сурет

Оң және сол жағында атомдық орбитальдардың энергетикалық деңгейлерін, ал ортасында молекулалық орбитальдардың деңгейлерін келтіреді.

Байланыстың реттілігі ( $n$ ) байланыстырушы ( $N_б$ ) және қопсытушы ( $N_к$ ) молекулалық орбитальдардағы электрондар айырымының жартысына тең

$$n = \frac{N_б - N_к}{2}.$$

$N_б = N_к$  болса:  $n = 0$  – бұл жағдайда молекула түзілмейді.

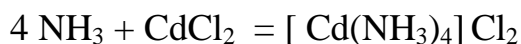
Комплексті қосылыстар.

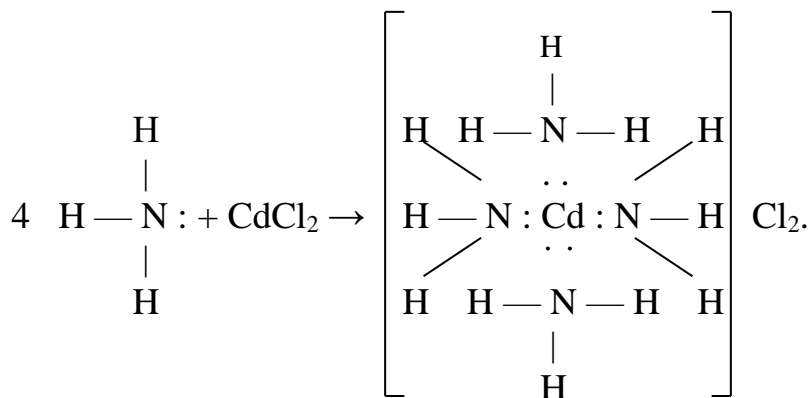
Коваленттік байланыс полюсті және полюссіз болады. Бұл байланыс электрондардың жұптасуы арқылы түзіледі. Коваленттік байланыстың тағы бір түрі донорлы-акцепторлы механизм арқылы түзіледі.

Донорлы-акцепторлы (координациялық) байланыс деп бір атомның электрондық орбиталі екінші атомның бос орбиталімен бүркескенде (жұптасқанда) түзілетін коваленттік байланысты айтады.

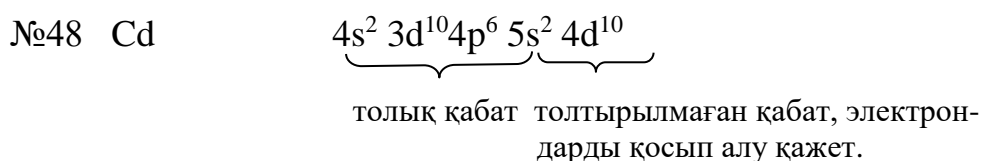
Мұнда байланыс түзуге электрон жұбын жұмсайтын атом донор, ал бос орбиталін жұмсайтын атом акцептор деп аталады.

Донорлы-акцепторлы механизм кадмий хлориді аммиактың молекуласымен әрекеттескенде күрделі қосылыс түзілуінің сұлбасынан жақсы көрінеді:





Мұндағы кадмийдің электрондық формуласы:



Толтырылмаған қабат электрондарды қосып алады, сондықтан Cd акцептор, ал N – донор болады. Осындай донорлы-акцепторлы механизм бойынша түзілетін жоғары реттіліктегі күрделі қосылыстарды *комплекті (кешенді) қосылыстар* деп атайды.

*Комплекті қосылыстар - молекула құрамындағы ионның не атомның екінші бір заттың молекуласын не ионын қосып алуынан түзілетін күрделі химиялық қосылыстар немесе иондар тобы.*

Комплекті қосылыстардың құрылымын Т. Грэм, К. Гофман, Бломстранд, Иергенсен түсіндіріп көрді, бірақ кейбір сұрақтарына жауап бере алмады. 1893 ж. Швейцария химигі А. Вернер өзінің комплекті қосылыстардың координациялық теориясын ұсынды. Бұл теорияны ары қарай дамытқан орыс ғалымдары Л.А. Чугаев пен И.И. Черняев.

Вернердің теориясы бойынша, комплекті қосылыс молекуласының орталық орынында оң зарядталған ион орналасып, *орталық ион (комплектүзуші ион)* деп аталады. Комплектүзуші ионның айналасында *лиганд* (немесе *аддент*) деп аталатын теріс зарядталған иондар немесе электрбейтарап молекулалар координацияланады.

Комплектүзуші ион мен лиганд комплекті қосылыстың ішкі координациялық сферасын құрап, *комплекті ион* деп аталады. *Комплекті ион* квадрат жақшаға алынады. Ішкі сфераға кірмеген иондар *сыртқы координациялық сфераны* құрайды.

Егер сыртқы сфера оң зарядталған болса, комплекті ион *анион* болады, ал сыртқы сфера теріс зарядталса - комплекті ион *катион* болады. Комплекті ионның заряды сыртқы сфераның жалпы зарядына тең, бірақ таңбалары қарама-қарсы болады.

*Дентаттылық (лигандтың координациялық сыймдылығы) – комплектүзуші ион мен лигандтың арасындағы байланыс саны.*

Ішкі координациялық сферада 1 орын алатын лигандты *монодентатты* ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), 2 орын алатындарын - *бидентатты* ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), 3 орыннан жоғары – *полидентатты* ( $\text{PO}_4^{3-}$ , комплексондар  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3+}$ ) деп атайды.

*Комплекстүзуші ионның айналасында орналасқан лигандтардың саны координациялық сан деп аталады.* Координациялық сан (к.с.) комплексті қосылыстың ішкі сферасындағы орындардың санын көрсетеді. Ең жиі кездесетін координациялық сандар 2, 4, 6.

3.1-кестеде координациялық сандары 6, 4, 2 болатын металл иондары келтірілген.

3.1 кесте

Координациялық сан	Кешентүзуші иондар
6	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Pt}^{4+}$ , $\text{Pd}^{4+}$ , $\text{Pb}^{4+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ti}^{4+}$
4	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Au}^{3+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$
2	$\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{Au}^+$

Координациялық санды есептеуде келесі формула қолданылады

$$k.c. = D \cdot n_L,$$

мұнда  $D$  – дентаттылық;

$n_L$  - лигандтар саны.

*Комплексті қосылыстардың аталуы:*

*а) комплексті анионда:* алдымен сыртқы сферадағы катионды, одан кейін ішкі сферасындағы лиганд пен орталық ионды атайды, жақшада рим санымен орталық ионның валенттілігін нұсқайды.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калийдің гексацианоферраты (III), к.с. = 6;

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_6]$  – калийдің гексахлороплатинаты (IV), к.с. = 6;

$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  – натрийдің тетрагидроксостаннаты (II), к.с. = 4;

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – натрийдің тетрагидроксоалюминаты (III), к.с. = 4;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калийдің гексацианоферраты (II), к.с. = 6

*б) комплексті катионда* алдымен ішкі сферадағы иондарды, одан кейін сыртқы анионды атайды:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  – тетраамминмыс (II) сульфаты, к.с. = 4;

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – диамминаргентат (I) хлориді, к.с. = 2;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – гексааминокобальтат (III) хлориді, к.с. = 6;

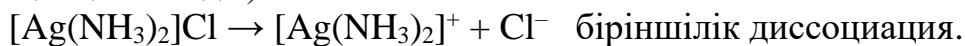
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  – дихлоротетраамминплатина (IV) хлориді, к.с. = 6;

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  – гексаакваникель (II) сульфаты, к.с. = 6.

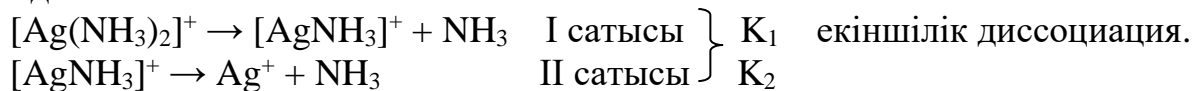
Тұрақтылығы бойынша комплексті қосылыстардың ішкі және сыртқы сфералары өзгешеленеді.

*Ішкі сферасындағы байланыс – коваленттік донорлы-акцепторлық болса, ішкі мен сыртқы сфералардың арасындағы байланыс – иондық.*

Сондықтан комплексті қосылыстар су ертінділерінде күшті электролиттер сияқты ішкі және сыртқы сфераның иондарына оңай ыдырайды (диссоциацияланады):



Ал осыдан түзілген комплексті ион әлсіз электролит болғандықтан, аз ыдырайды:



$$K_1 = \frac{[\text{AgNH}_3]^+ \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}; \quad K_2 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3]^+}.$$

Комплексті ионның жай құраушы иондарға диссоциациялану қабілетін диссоциациялану тұрақтысы (немесе тұрақсыздық константасы) сипаттайды.

Тұрақсыздық константасы сатылы диссоциациялану тұрақтыларының көбейтіндісіне тең  $K_{\text{т-сыз}} = K_1 \cdot K_2$ .

$K_{\text{т-сыз}}$  неғұрлым кіші болса, соғұрлым комплекс тұрақты (берік) болады.

Кейде тұрақсыздық константасының орнына оған кері шама – берік тұрақтысы қолданылады:

$$K_{\text{берік}} = \frac{1}{K_{\text{т-сыз}}}.$$

*Комплексті қосылыстардың жіктелуі:*

1) *Комплексті ионның типіне қарай:*

- катиондық - сыртқы сферасы анион болады;

- аниондық - сыртқы сферасы катион болады;

- бейтарап - сыртқы сферасы жоқ. Мысалы:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  – тетрахлородиамминплатина (IV),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  – үшфтороүшаквахром (III).

2) *Лигандтардың табиғаты бойынша:*

- аммиакаттар – лиганд ретінде аммиак молекулалары болады;

- аквакомплексдер – лиганд ретінде су молекулалары болады;

- гидроксокомплексдер – лиганд -  $\text{OH}^-$ -тобы.

- ацидокомплексдер – лиганд ретінде аниондар болады:

а) қос тұздар:  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_6] \rightarrow \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$

$\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$

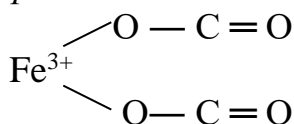
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$

б) комплексті қышқылдар:

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ –гексафторокремнийді (IV) қышқыл

$\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ –гексацианоплатинді (IV) қышқы

3) *Хелатты (қысқаш тәрізді) циклдік (сақиналы) қосылыстар, комплексондар:*



Темір (III) оксалатты комплексі.

*Комплексті қосылыстардың изомериясы:*

*а) гидраттық изомерия – су молекулалары ішкі және сыртқы сфералардың арасында бірдей болмай қалған жағдайларда жүретін құбылыс.*

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – гексааквахром (III) хлориді (күлгін түсті);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – сулы хлоропентааквахром (III) хлориді (ашық жасыл түсті);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – екісулы дихлоротетрааквахром (III) хлориді (жасыл түсті);

*б) ионизациялық изомерия – изомерлер ішкі және сыртқы сфералар арасында аниондардың таралуымен өзгешеленеді:*

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  мен  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ ;

*в) координациялық изомерия – екі комплексті иондардан құралатын қосылыстарға тән:*

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

гексаамминкобальттың (III)

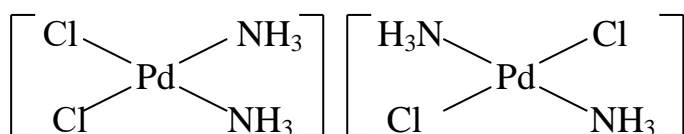
гексацианохроматы;

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

гексаамминхромның (III)

гексацианокобальтаты;

*г) геометриялық (цис-транс) изомерия – комплекстүзушінің айналасында бірдей лигандтардың түрліше орналасуымен байланысты: қасында болса – цис-жағдай, қарама-қарсы болса – транс-жағдай.*



цис-  
дихлородиамминпаладий (II)                      транс-

Комплексті қосылыстар химиялық талдауда, техникада, энергетикада маңызды міндет атқарады. Әртүрлі материалдарда металдың мөлшерін комплексонометрия әдісімен анықтауға болады. Комплексті қосылыстардың қатысында судың кермектілігі анықталады. Комплексті қосылыстар жылуэнергетика стансаларында, жылу тораптарында жабдықтардың ішкі беттерін коррозиядан және қақ түзілуінен қорғау үшін, сонымен қатар көптеген химиялық процестерде катализатор ретінде қолданылады.

#### **Модуль № 4. Химиялық процестердің энергетикасы. Химиялық кинетика**

*Дәрістің мақсаты: химиялық реакциялардың энергетикалық эффекттерін есептей отырып, реакциялардың бағыты мен жүру мүмкіндігін болжап білу, химиялық реакциялардың жылдамдығы мен бағытына әртүрлі факторлардың әсерін ескеру.*

*Дәрістің мазмұны: термодинамиканың I және II бастамасы, ішкі энергия, энтальпия, энтропия, Гиббстің бос энергиясы, Гесс заңы мен салдары,*

*химиялық реакцияның жылдамдығы, әрекеттесуші массалар заңы, Вант-Гофф ережесі, Аррениус теңдеуі, активтендіру энергиясы, Ле-Шателье қағидасы.*

Термодинамика – температура мен жылудың және жылу мен жұмыстың өзара байланысын зерттейтін ғылым (грек тілінде «термо» - жылу, «динамика» - қозғалыс).

Химиялық энергияның басқа түрлеріне (жылу, электр, беттік механика) ауысуын зерттейтін термодинамиканың бөлімі *химиялық термодинамика* деп аталады. Химиялық термодинамиканың мақсаты – жалпы термодинамиканың заңдарын химиялық процестерде қолдану. Осы заңдарға сүйене отырып көптеген химиялық процестердің өтуі, заттардың қажетті жағдайдағы тұрақтылығы немесе тұрақсыздығы, кедергі жасайтын қосалқы реакциялардың шығынын азайту, процестің оптималды тиімді өту режимін табу және т.б.

Термодинамикада зерттелетін объектіні *жүйе* деп атайды.

*Жүйе деп кеңістіктің бөліп алынған бір бөлігін айтады.* Бұл бөлік бір немесе бірнеше денеден тұрады. Жүйе айналадағы ортадан ойша немесе шын мәнінде алынған шектермен шектеледі. Термодинамикалық жүйені  $10^{20} - 10^{25}$  бөлшектер (молекулалар, атомдар) санынан тұратын макроскопиялық денелер құрайды. Бұл денелерді құрайтын микробөлшектер өзара бір-бірімен және басқа денелермен энергия не зат алмасу арқылы әрекеттесіп, жылу әсерінен қозғалыста болады. Жүйеге кірмейтін объектілерді *орта* деп атайды.

Термодинамиканың негізгі тұжырымы - *нольдік заңы: Жылу тепе-теңдігінде барлық термодинамикалық денелерде температура бірдей болады.*

Термодинамикалық жүйелер жіктеледі:

1) *Айналадағы ортамен әрекеттесуіне қарай:*

а) *ашық* – жүйе айналадағы ортамен энергия және зат алмасу арқылы әрекеттеседі ( $\Delta E \neq 0, \Delta m \neq 0$ ) (мысалы, адам);

б) *жабық* – жүйе ортамен тек энергия алмасу арқылы әрекеттеседі ( $\Delta m = 0, \Delta E \neq 0$ ) (жер планетасы, суып жатқан тас);

в) *оқшау* – жүйе ортамен энергия мен және затпен алмаспайды және көлемі тұрақты болады ( $\Delta E = 0, \Delta m = 0$ ) (термостағы мұз).

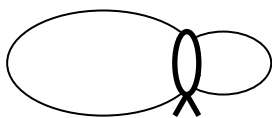
2) *Фазалар саны бойынша:*

а) гетерогенді жүйе – бір-бірінен шектеліп бөлініп тұратын қасиеттері бірдей емес бірнеше фазадан тұрады;

б) гомогенді жүйе – бір фазадан тұратын жүйе.

Жүйенің күйі мен қасиеттерін сипаттайтын шамалар *параметрлер* деп аталады. Мысалы, газ күйін қысым ( $P$ ), көлем ( $V$ ), температура ( $T$ ) анықтайды.

Қысқышпен бөлінген ауасы бар резинадан жасалған екі шарды алайық.



$$P_1 > P_2$$

Үлкен шардағы қысым кіші шардағы қысымнан артық. Егер қысқышты алып тастасақ, үлкен шардағы ауа кіші шарға ауысып, екі шардағы қысым теңеседі:  $P_1 = P_2$ , ал ауаның көлемдері қосылады:  $(V_1 + V_2)$ .

4.1 сурет

Тағы бір мысал. Температурасы әртүрлі болатын екі ыдыстағы суды араластырсақ, олардың температуралары теңеліп ( $T_1=T_2$ ), массалары қосылады ( $m_1+m_2$ ).

Осыған байланысты жүйедегі қасиеттерді екі топқа бөлуге болады:

а) теңесетін қасиеттер ( $P, T, c, \tau, \rho, \eta, e$ ) - интенсивтік параметрлер (жүйедегі зат мөлшеріне тәуелсіз болады);

б) қосылатын қасиеттер ( $V, m$ , жылу сыйымдылық ( $c$ ),  $q$  – электр заряды,  $U$  – ішкі энергия,  $H$  – энтальпия,  $S$  – энтропия,  $G$  – Гиббс энергиясы) экстенсивтік параметрлер (жүйедегі зат мөлшеріне тәуелді).

Жүйенің тепе-теңдік күйін және онда өтетін процестерді *термодинамикалық күй параметрлері* сипаттайды. Бұлар жүйенің макроскопиялық қасиеттеріне жатады.

*Жүйенің негізгі термодинамикалық параметрі болып ішкі энергия ( $U$ ) табылады. Ішкі энергия ( $U$ ) деп дененің өзінің кинетикалық және потенциалдық энергиясынан басқа барлық энергиялардың жиынтығын айтады* (олар: молекулалардың айнымалы және тербелмелі қозғалысының энергиясы, атомдардың молекула ішіндегі қозғалу энергиясы, электрондардың ядроның айналасында қозғалуы, ядроның ішкі энергиясы, молекулалардың өзара әрекеттесу энергиясы).

Потенциалдық энергия дененің кеңістікте орналасуына сай, ал кинетикалық энергия дененің қозғалысына сай өзгеріп отыратын шама.

Ішкі энергия термодинамикалық күй функцияларына жатады, сондықтан оның абсолюттік шамасын анықтау (өлшеу) мүмкін емес. Ол жүйенің бастапқы және соңғы күйіне тәуелді болғандықтан, оның өзгеруін ғана анықтауға болады:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Егер жүйе оқшауланған болса, оның ішкі энергиясы  $\Delta U = 0$ .

Процесс жүріп жатыр делік. Бұл кезде жүйе өзінің бастапқы күйінен ( $U_1$ ) соңғы күйіне ( $U_2$ ) жетеді, яғни  $U_2 - U_1 = \Delta U$ . Ол үшін сыртқы ортадан жылу ( $Q$ ) сіңіріліп, жүйеде жұмыс жасалады

$$\Delta U = Q - A \Rightarrow Q = \Delta U + A = \Delta U + p \Delta V, \quad (1)$$

мұнда  $Q$  – жүйеге берілген жылу.

(1) теңдеу термодинамиканың бірінші бастамасының математикалық өрнектелуі. Термодинамиканың бірінші бастамасын (энергияның сақталу заңы) 1842 ж. Д. Джоуль ашқан: *Энергия өздігінен пайда болмайды және жойылмайды, тек бір түрден екіншіге эквивалентті түрде айналады.*

Теңдеуге кіретін шамалардың ішінен тек ішкі энергия ( $\Delta U$ ) жүйенің күй функцияларына жатады, ал жылу ( $Q$ ) мен жұмыс ( $A$ ) процестің жүру тәсілі мен жағдайына тәуелді.

*Тұрақты көлемде жүргізілетін процесс изохоралық деп аталады.*

$V = \text{const}$ , онда (1) теңдеуде  $\Delta V = 0 \Rightarrow Q_v = \Delta U$ , яғни жүйенің сіңірген жылу мөлшері оның ішкі энергиясының өзгеруіне тәуелді.

*Егер процесс тұрақты қысымда жүргізілсе, ол изобаралық деп аталады.*

$$P = \text{const}, Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V = (U_2 - U_1) \cdot P \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1),$$

$$U + p \cdot V = H \quad \Rightarrow \quad Q = H_2 - H_1 = \Delta H .$$

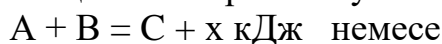
Мұнда  $\Delta H$  - *энтальпия* (ішкі энергия мен жұмыстан тұратын жүйенің жылу қоры). Энтальпия, ішкі энергия сияқты, жүйенің бастапқы және соңғы күйіне тәуелді және жүйенің күй функцияларына жатады.

Химиялық реакциялардың энергетикалық эффектісін және сол эффектінің әрекеттесетін заттардың құрамы мен құрылысына, процестің өту жағдайына тәуелділігін зерттейтін сала *термохимия* деп аталады, ал жылу эффектісімен қоса жазылатын химиялық реакциялардың теңдеулері *термохимиялық теңдеулер* деп аталады.

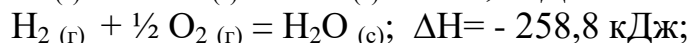
Термохимиялық процестер екі түрге бөлінеді:

а) жылуды бөліп шығаратын процестер *экзотермиялық* деп аталады. Мұнда  $Q > 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ .

Экзотермиялық реакцияның жалпы өрнектелуі:



Мысалы,  $H_2 (г) + \frac{1}{2} O_2 (г) = H_2O (с) + 258,8 \text{ кДж}$  немесе



б) жылуды сіңіре жүретін реакциялар *эндотермиялық* деп аталады. Мұнда  $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta U > 0$ .

Жалпы түрінде  $A + B = C - x \text{ кДж}$  немесе



*Реакцияның жылу эффектісі – реакция нәтижесінде бөлінетін немесе реакция жүру үшін сіңірілетін жылу.*

1836 ж. орыс ғалымы Гесс *термохимияның заңын* тұжырымдады: қысым немесе көлем тұрақты болғанда реакцияның жылу эффектісі оның жүру жолына тәуелді емес, тек реакцияға қатысатын бастапқы және түзілетін заттың күйіне байланысты.

Реакцияның жылу эффектісін анықтауда Гесс заңының 3 салдары қолданылады.

а) химиялық реакцияның жылу эффектісі ( $\Delta H_{x.p.}^0$ ) *стехиометриялық коэффициенттерді ескере отырып реакция өнімдерінің түзілу жылуларының қосындысынан бастапқы заттардың түзілу жылуларының қосындысын алып тастағандағы айырымына тең:*

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum n \cdot \Delta H_{\text{туз.өнім}}^0 - \sum n \cdot \Delta H_{\text{баст.зат}}^0 \quad [\text{кДж/моль}];$$

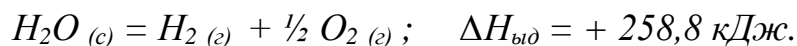
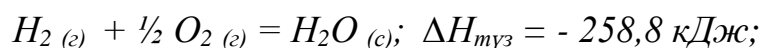
б) органикалық қосылыс түзілу реакциясының жылу эффектісі ( $\Delta H_{x.p.}^0$ ) *стехиометриялық коэффициенттерді ескере отырып бастапқы заттардың жану жылуларының қосындысынан өнімдердің жану жылуларының қосындысын алып тастағандағы айырымға тең:*

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum n \cdot \Delta H_{\text{баст.зат.жану жыл.}}^0 - \sum n \cdot \Delta H_{\text{өнім зат. жану жыл.}}^0 ;$$

в) реакцияның түзілу жылуы абсолюттік шамасы бойынша ыдырау жылуына тең, тек қана белгілері қарама- қарсы (Лавуазье-Лаплас, 1780):

$$\Delta H_{\text{ыд.}}^0 = -\Delta H_{\text{туз}}^0 ;$$





*Түзілу жылуы* - қалыпты жағдайда 1 моль күрделі зат жай заттардан түзілгендегі бөлінетін не сіңірілетін жылу мөлшері.

*Бдырау жылуы* - қалыпты жағдайда 1 моль күрделі зат жай заттарға ыдырағандағы бөлінетін не сіңірілетін жылу мөлшері.

*Жану жылуы* – 1 моль күрделі зат оттеппен жоғары оксидтерге дейін тотыққандағы жылу эффектісі.

*Қалыпты жағдай:*  $p = 101,3 \text{ кПа}$  (1 атм.),  $T = 298,15 \text{ К}$ .

Термодинамиканың бірінші заңы бойынша жүйедегі бөлінетін не сіңірілетін жылу мөлшерін және жасалған жұмысты есептеуге болады, бірақ ол процестің өздігінен жүруін не жүрмеуін және оның бағытын көрсете алмайды.

Бұл мәселе жылуэнергетика салалары үшін өте маңызды болып табылады, өйткені іс жүзінде жылу беретін стансаларда процестің өтуін алдын ала болжап білу керек. Реакцияның өздігінен жүру мүмкіндігі мен бағытын термодинамиканың екінші заңынан анықтауға болады. Бұл заңды Клаузиус пен Томсон тұжырымдаған: «*Жылу өздігінен, яғни ешқандай теңесусіз, суық денеден ыстық денеге ауыспайды*». Бұл заң процестердің қайтымды және қайтымсыз болуымен байланысты.

*Қайтымды реакция* деп берілген жағдайда тура және кері бағытта жүретін процестерді айтады, ал қайтымсыз реакциялар тек бір бағытта – бастапқы заттардың әрекеттесу бағытында ғана жүреді (мысалы, жылудың ыстық денеден суық денеге ауысуы).

Газдар мен ерітінділердің бөлшектері үздіксіз және ретсіз қозғалып жүреді. Газбен толтырылған балонды бос балонға қосса, ретсіз қозғалыста жүретін газдың бөлшектері бос балонға ауыса бастайды. Бұл кезде молекулалардың ретсіз қозғалысы артады. Осындай ретсіздіктің шамасы *энтропия* деп аталады.

*Термодинамиканың II бастамасының өрнектелуі*  $\Delta S \geq Q/T$  [Дж/К].

Мұнда  $\Delta S = Q/T$  - қайтымды процестер үшін;

$\Delta S > Q/T$  – қайтымсыз процестер үшін.

*Энтропия* –энтальпия мен ішкі энергия сияқты жүйенің біртекті күй функциясы болып табылады, сондықтан жүйені сипаттау үшін энтропияның өзгеруін білу қажет:

$$\Delta S = S_{\text{соңғы күйі}} - S_{\text{бастапқы күйі}}.$$

Химиялық реакцияның энтропиясының өзгеруі стехиометриялық коэффициенттерді ескере отырып реакция өнімдерінің энтропияларының қосындысынан реакцияға қатысқан заттардың қосындысын алып тастағанға тең:

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = \sum n \cdot \Delta S_{\text{мыз.өнім}}^0 - \sum n \cdot \Delta S_{\text{баст.зат}}^0 \quad [\text{Дж/К}].$$

Газ бөлшектері балоннан бос балонға ауысуы мүмкін, ал ерітіндідегі иондар өздігінен кристалға ауысуының ықтималдығы өте аз. 1872 ж. Л.Больц-

ман жүйе күйінің ықтималдығы мен энтропиясын байланыстыратын теңдеуді ұсынды:

$$S = k \cdot \ln W = \frac{R}{N_A} \cdot \ln W = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \ln W,$$

мұнда  $k$  – Больцман тұрақтысы,

$W$  – термодинамикалық ықтималдық;

$N_A$  – Авогадро тұрақтысы.

Термодинамикалық ықтималдық – жүйенің ішкі энергиясының оны құрайтын бөлшектерге бөлінуі яғни жүйенің микрокүйлерінің жалпы саны.

Процестердің өздігінен жүру мүмкіндігін анықтау үшін тағы бір күй функциясы енгізілді – Гиббс энергиясы:

$$G = H - T \cdot S;$$

$$H = U + p \cdot V \Rightarrow G = U + p \cdot V - T \cdot S.$$

Изобаралық-изотермиялық процесте ( $P=V=\text{const}$ ) Гиббс энергиясының қосымша артуы (Гиббстің бос энергиясы):

$$\Delta G = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Гиббс энергиясының негізінде термодинамиканың II заңы былай тұжырымдалады: изобара-изотермиялық процестерде жүйенің Гиббс энергиясын азайтатын процестер ғана өздігінен жүреді, яғни  $\Delta G < 0$  болуы керек.

Химиялық кинетика.

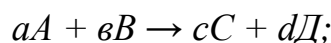
Химиялық реакциялардың жылдамдығы мен механизмін зерттейтін химияның бөлімін *химиялық кинетика* деп атайды.

*Химиялық реакцияның жылдамдығы деп бірлік көлеміндегі реакциялық кеңістіктің бірлігінде бірлік өлшем уақытындағы әрекеттесуші заттардың концентрацияларының өзгеруін айтады.*

Реакция жылдамдығына келесі факторлар әсер етеді:

- а) әрекеттесуші заттардың табиғаты мен концентрациясы;
- б) температура;
- в) катализатордың қатысуы.

Әрекеттесуші заттар концентрацияларының реакция жылдамдығына тәуелділігін Гульдберг пен Вааге 1867 ж. химиялық кинетиканың негізгі заңы - *әрекеттесуші массалар заңында* айқындады: *берілген температурадағы химиялық реакцияның жылдамдығы реакция теңдеуіндегі стехиометриялық коэффициенттерге тең болатын көрсеткіш дәрежесіндегі әрекеттесуші заттар концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционалды.*



$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

мұнда  $k$  – реакция жылдамдығының тұрақтысы.

Әрекеттесуші массалар заңы бойынша реакция жылдамдығының теңдеуіндегі зат концентрациясының дәреже көрсеткіші *реакцияның сол зат бойынша реті* деп аталады. Реакцияның жалпы кинетикалық реті әрбір затқа сай анықталған реттердің қосындысына тең:  $n = a + b$ .

Реакцияның реті нөлдік, бірінші, екінші, үшінші болады.

Берілген реакция жүрген кезде әрбір қарапайым актіге қатысатын молекулалар санын сол реакцияның *молекулалығы* деп атайды. Егер қарапайым актке бір ғана молекула қатысса оны *мономолекулалық* реакцияға жатқызады  $Cl_2 = 2 Cl$ . Қарапайым актіде екі бөлшек кездесетін реакциялар – *бимолекулалық* ( $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ ), үш бөлшек кездесетіні – *үш молекулалық реакциялар* ( $2NO + H_2 = N_2O + H_2O$ ). Үш молекулалық реттіліктен жоғары молекулалық реакциялар болмайды, өйткені 4 бөлшектің бірдей бір кезде соқтығысуы мүмкін емес.

Реакцияға қатысатын заттар әрекеттескенде олардың бөлшектері біріне-бірі тартылып соқтығысады да жаңа химиялық байланыстар түзеді. Мұндай процесті жылдамдату үшін температураны жоғарлату қажет. Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігі *Вант-Гофф ережесімен* анықталады: *температураны әрбір  $10^0$  көтергенде көптеген реакциялардың жылдамдығы 2-4 есе артады.*

Бұл тәуелділікті математикалық тұрғыдан келесі қатынаспен өрнектейді:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

мұндағы  $\vartheta_{T_2}$  мен  $\vartheta_{T_1}$  – соңғы және бастапқы температуралар кезіндегі тиісті реакциялар жылдамдықтары;

$\gamma$  – реакция жылдамдығының температуралық коэффициенті, температураны  $10^0$  көтергендегі реакция жылдамдығының қанша есе артатындығын көрсететін шама.

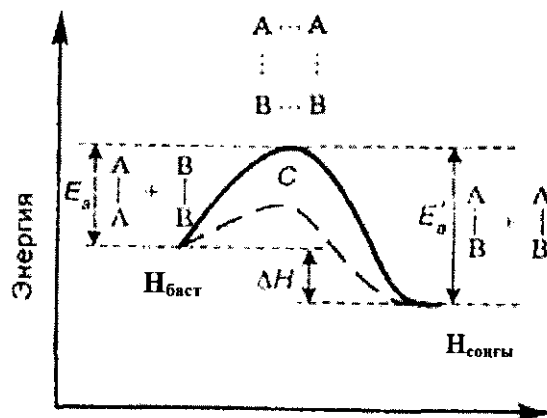
Әрекеттесуші заттардың концентрациялары 1 моль/л тең болса реакция жылдамдығы жылдамдық тұрақтысына тең болады  $v = k$ .

Олай болса  $k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ .

Әрекеттесетін бөлшектер соқтығысқан кезде соқтығысулардың бәрі емес, тек белсенділері реакцияның өтуіне әкеледі. Белсенді емес молекуланы белсенді ету үшін оның кинетикалық энергиясын активтендіру энергия ( $E_{акт}$ ) шамасына жеткізу қажет. Ол үшін температураны арттырып, белсенді бөлшектердің санын жоғарлатады. *Активтендіру энергиясы деп әрекеттесуші заттар молекулаларын белсенді ету үшін оларға берілетін энергияны айтады.*

Өлшем бірлігі – кДж/моль.

Әрекеттесуші жүйедегі энергияның өзгеруін  $A + B = 2AB$  реакциясының мысалында түсіндіруге болады (4.1 сурет). Әрекеттесуші А және В заттары реакция өнімін (AB) түзуі үшін, энергетикалық кедергіден (С) өтуі керек. Бұған активтендіру энергиясы ( $E_a$ ) жұмсалады.



$H_{\text{баст}}$  — заттың бастапқы күйіндегі энергиясы;  
 $H_{\text{соңғы}}$  — реакция өнімінің соңғы күйіндегі энергиясы;  
 $\Delta H$  — реакцияның жылу эффекті;  
 $E_a$  — тура реакцияның активтендіру энергиясы;  
 $E_{a'}$  — кері реакцияның активтендіру энергиясы.

#### 4.1 сурет - Әрекеттесуші жүйедегі энергия өзгерісі

Реакцияның механизмі келесі нұсқамен көрсетіледі:



#### 4.2 сурет

Активтендірілген (белсенділенген) кешенде ескі байланыстар әлі толық үзілген жоқ, жаңа байланыстар белгіленген, бірақ әлі толық түзілген жоқ.

Реакция жылдамдығы турақтысының активтендіру энергиясы мен температураға тәуелділігін Швеция ғалымы Аррениус келесі теңдеуімен өрнектеді:

$$k = A e^{-E_a/RT},$$

мұндағы  $A$  — пропорционалдық коэффициент;

$e$  - натуралдық логарифмнің негізі.

Логарифмдегенде

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T},$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Реакция жылдамдығына катализаторлардың қатысуы да әсер етеді.

*Катализатор - өзі реакцияға түспейтін және өнім құрамына кірмейтін, бірақ химиялық реакцияның жылдамдығын өзгертетін зат.*

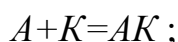
Катализаторлардың қатысуымен реакция қатты тездетілсе - оң (жай) катализ деп аталады, реакция баяуласса - теріс катализ (немесе ингибирлеу) деп

аталады. Катализатордың қатысуымен жүретін химиялық реакцияларды каталиттік дейді. Катализдің екі түрі болады: гомогенді және гетерогенді.

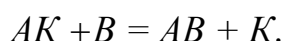
Гомогенді катализ кезінде әрекеттесуші заттар мен катализатор бір фазалы жүйені түзеді. Гетерогенді катализ кезінде әрекеттесуші заттар мен катализатор әр түрлі фазалардан тұратын жүйені түзеді.

Баяу жүретін  $A + B = AB$  реакциясы катализатордың ( $K$ ) қатысуымен екі сатыда өтеді:

а) катализатор әрекеттесуші заттардың біреуімен химиялық әрекеттесуге түседі де аралық қосылыс түзеді:

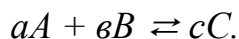


б) аралық қосылыс ( $AK$ ) екінші затпен ( $B$ ) әрекеттесіп, реакция нәтижесінде өнім заты ( $AB$ ) түзіліп, катализатор реакциядан бастапқы күйінде шығады:



Химиялық реакциялар *қайтымды* және *қайтымсыз* болады. *Қайтымсыз реакциялар* бастапқы заттардың әрекеттесу бағытында ғана жүреді. Мұндай реакциялардың өнімдері: аз диссоциацияланатын заттар, газдар, тұнбадағы заттар.

*Қайтымды реакциялар* деп тура және кері бағытта жүретін реакцияларды айтады. Мұндай реакциялардың теңдеуін жалпы түрінде былай өрнектейді:



Қайтымды реакцияларда тура және кері реакциялардың жылдамдықтары теңескен күйді *химиялық тепе-теңдік*, ал химиялық тепе-теңдік кезіндегі әрекеттесуші заттардың концентрациялары *тепе-теңдікті концентрациялар* деп аталады. Тепе-теңдіктегі тура және кері реакциялардың жылдамдықтары

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b; \quad v_2 = k_2 [C]^c;$$
$$v_1 = v_2 \text{ жағдайда } k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [C]^c.$$

$$\text{Мұнда } \frac{k_1}{k_2} = K_{m-m} = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b};$$

$K_{m-m}$  - химиялық тепе-теңдіктің тұрақтысы.

Заттардың концентрациялары, температурасы, қысымы (газ жүйелерінде) өзгерген кезде химиялық тепе-теңдіктің бағыты ығысады. Бұл бағытты *Ле-Шателье қағидасы* анықтайды: *химиялық тепе-теңдік жағдайына келіп тұрған жүйенің жағдайының біреуін өзгерту тепе-теңдікті сол өзгертуге қарсы әрекет туғызатын реакция бағытына қарай ығыстырады:*

а) *концентрацияның әсері*: бастапқы заттың концентрациясын арттырса – тепе-теңдік оң жаққа ығысады, ал реакция өнімдерінің концентрациясын арттырса – сол жаққа ығысады;

б) реакцияға қатысатын заттардың кем дегенде біреуі газ болса, онда тепе-теңдікке *қысым әсер етеді*.

Қысым артқанда теңдеудің сол жағындағы молекулалар саны оң жағынан көбірек болса – тепе-теңдік оңға қарай ығысады, ал қысымды азайтқанда, керісінше сол жаққа ығысады;

в) температураның әсері:

- эндотермиялық реакцияларда ( $\Delta H > 0$ ) температураны жоғарлату тепе-тендікті оң жаққа ығыстырады, температураны азайту – сол жаққа ығыстырады;
- экзотермиялық реакцияларда ( $\Delta H < 0$ ) температураны жоғарлату тепе-тендікті сол жаққа, температураны азайту – оң жаққа ығыстырады.

## Модуль №5. Ерітінділер. Ерітінділердің коллигативті қасиеттері

*Дәрістің мақсаты:* ерітінділердің жіктелуін білу, әлсіз және күшті электролит ерітінділерінде есептеулерді жүргізу, заттардың ерігіштік қасиеттерін, бейэлектролит және электролит ерітінділерінің коллигативті қасиеттерін білу.

*Дәрістің мазмұны:* электролит ерітінділері, ерітінділердің активтілігі мен иондық күші, ортаның сутектік көрсеткіші, тұздар гидролизі, ерітіндінің концентрациясын өрнектеу жолдары, еру процесінің термодинамикасы, газдардың сұйықтарда еруі, криоскопия, эбуллиоскопия, осмос пен осмотық қысым.

*Ерітінділер* деп еріген зат пен еріткіштен және олардың әрекеттесу өнімдерінен тұратын гомогенді физика-химиялық жүйелерді айтады.

Ерітіндіні құрайтын заттар *компоненттер* деп аталады. Агрегаттық күйі бойынша ерітінділер сұйық, қатты және газ ерітінділеріне бөлінеді.

Сұйық ерітінділерді тағы жіктеуге болады:

а) еріткіштің табиғатына қарай: сулы және сулы емес;

б) электр тоғын өткізу қабілеттілігі бойынша: бейэлектролит және электролит ерітінділері.

*Бейэлектролиттер* – сулы ерітінділерде иондарға ыдырамайтын заттар, ал *электролиттер* - сулы ерітінділерде иондарға ыдырайтын заттар. Иондарға толық ыдырайтын электролиттер - *күшті электролиттерге*, ал жарым-жартылай ыдырайтындары *әлсіз электролиттерге* жатады.

*Электролиттік диссоциация* - еріткіштердегі электролит молекулаларының иондарға ыдырауы. Электролиттік диссоциацияланудың толықтығын бағалау үшін диссоциациялану дәрежесі ( $\alpha$ ) түсінігі енгізіледі.

*Диссоциациялану дәрежесі* ( $\alpha$ ) деп иондарға ыдыраған молекулалар санының электролит молекулаларының жалпы санына қатынасын айтады.

Электролиттік диссоциациялану процесі диссоциациялану тұрақтысымен сипатталады:



$$K_{\text{дисс}} = K_{m-m} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Диссоциациялану тұрақтысының мәні неғұрлым жоғары болса, соғұрлым электролит күшті деп саналады да иондарға оңай ыдырайды. Әлсіз электролиттердің диссоциациялану тұрақтыларының мәндері кестелерде беріледі.

Оствальдтың сұйылту заңы (1888): *Ерітінді неғұрлым сұйытылған сайын ерітіндідегі әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесі ( $\alpha$ ) жоғары болады.* Заңның математикалық өрнектелуі:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Өте әлсіз электролиттерде  $\alpha \ll 1$ , сондықтан  $K_{\text{дисс}} \approx c \cdot \alpha^2$ .

Олай болса  $\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{c}}$ .

Күшті электролит ерітінділеріндегі иондардың күйін бағалауда *активтілік (белсенділік) шамасын* пайдаланады – ол химиялық реакциялардағы ионның эффективтік концентрациясы:  $a = f_a \cdot c$ ,

мұндағы  $f_a$  - активтілік коэффициенті, ерітіндінің иондық күшіне тәуелді шама.

*Ерітіндінің иондық күші ( $\mu$ )* – ерітіндідегі барлық иондардың концентрацияларын ескере отыратын ерітіндінің сипаттамасы:

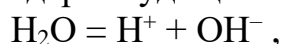
$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot z_i^2.$$

Ерітіндінің иондық күші ( $\mu$ ) мен  $f_a$  арасындағы математикалық байланыс Дебай-Гюккельдің теңдеулерімен өрнектеледі:

$$C_{\Sigma} = 0,01 - 0,05 \text{ моль/л ерітінділері үшін: } \lg f_a = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu};$$

$$C_{\Sigma} = 0,1 - 0,5 \text{ моль/л ерітінділері үшін: } \lg f_a = -0,5 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

25°C-де судың 1 литрінде иондарға судың  $10^{-7}$  молі ыдырайды:



яғни судың 1 молекуласынан 1  $\text{H}^+$  және 1  $\text{OH}^-$  иондар түзіледі.

Мұнда  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л.

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]};$$

$$K_{\text{дисс}} [\text{H}_2\text{O}] = K_w;$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

$K_w$  – судың иондық көбейтіндісі (25°C-де тұрақты шама).

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  – бейтарап орта;

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  – қышқылдық орта;

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  – сілтілік орта.

Ортаның реакциясын сипаттау үшін сутектік көрсеткіш шамасын ( $pH$ ) қолдану ыңғайлы болып табылады.

*Сутектік көрсеткіш* деп теріс таңбамен алынған сутек иондары концентрациясының ондық логарифмін айтады:

$$pH = -\lg C_{\text{H}^+};$$

$$pOH = -\lg C_{\text{OH}^-};$$

$$pH + pOH = pK_w = 14.$$

Ерітінділердің рН-н анықтаудың маңызы зор, өйткені химиялық реакциялардың жылдамдығы, электролиз, ерітіндідегі жартылай өткізгіштерді және металдарды өңдеу процестерінің өтуі рН мәніне тәуелді болады.

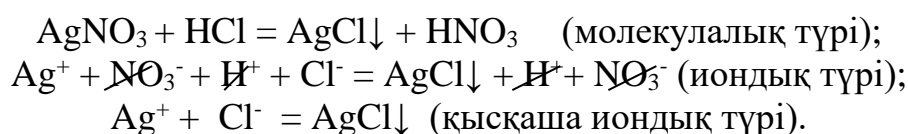
Суда электролит ерітінділері иондарға ыдырайтындықтан, электролиттер ерітінділеріндегі реакциялар *иондардың әрекеттесу процесі* деп саналады.

Бұндай реакцияларды өрнектеу үшін молекулалық теңдеулермен қатар иондық теңдеулер қолданылады. Электролиттердің күшіне және олардың ерігіштігіне қарай реакциялар қайтымды немесе қайтымсыз болады.

Иондық-молекулалық теңдеуді жазғанда келесі ережелер сақталады:

а) күшті электролиттер иондық түрде жазылады;

б) аз диссоциацияланатын қосылыстар, тұнбалар және газдар формулалары молекулалық күйінде толық жазылады:



*Ерітіндінің концентрациясы – ол көлем немесе масса бірлігіне зат немесе масса санының қатынасын көрсететін шама.* Ерітінділер концентрацияларының келесі түрлері болады:

а) *еріген заттың массалық үлесі (пайыздық концентрация)* – еріген зат массасының ерітіндінің жалпы массасына қатынасы:

$$\omega = \frac{m_{\text{ер.зат}}}{m_{\text{еритінді}}}, \quad [\text{бірлік үлес}] \quad (\text{немесе } \times 100\% \quad [\text{пайыздық концентрация}]);$$

б) *молярлы концентрация* – 1 л ерітіндідегі еріген заттың моль саны, [моль/л]:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V};$$

в) *эквиваленттік молярлы концентрация (нормальдік)* – еріген зат мөлшері эквивалентінің ерітінді көлеміне қатынасы, [моль/л]:

$$C_э = \frac{n_э}{V} = \frac{m}{M_э \cdot V}; \quad M_э = f_э \cdot M; \quad f_э = \frac{1}{z}.$$

г) *молярды концентрация* – еріген зат мөлшерінің еріткіш массасына қатынасы, [моль/кг]:

$$b(x) = \frac{n}{m_{\text{ер-ш}}} = \frac{m}{M \cdot m_{\text{ер-ш}}};$$

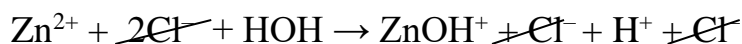
д) *ерітіндінің титрі* – граммен алынған зат массасының ерітіндінің 1 миллилитріне қатынасы, [г/мл]:

$$T = \frac{m}{V}.$$

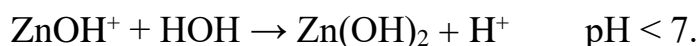
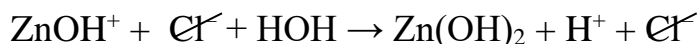
*Тұздар гидролизі* – тұздар сумен алмасу реакциясына түскенде, әлсіз электролит түзіліп реакция ортасы өзгертін процесс («гидро» – су, «лизис» – ыдырау). Гидролизге келесі тұздар ұшырайды: *әлсіз қышқыл мен күшті негізден түзілген* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KClO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ), *күшті*



қышқыл мен әлсіз негізден түзілген ( $ZnCl_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $NH_4Br$ ,  $AlCl_3$ ) және әлсіз қышқыл мен әлсіз негізден түзілген ( $CH_3COONH_4$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $Al_2S_3$ ,  $Cr_2S_3$ ).



$Zn^{2+} + HOH \rightarrow ZnOH^+ + H^+$  – гидролиз катион бойынша жүреді,  $pH < 7$ .



Тұздар гидролизі процесі сандық тұрғыдан алғанда гидролиз тұрақтысы ( $K_{гидр}$ ) және гидролиз дәрежесімен ( $h$ ) өрнектеледі.

*Гидролиз тұрақтысы* ( $K_{гидр}$ ) – гидролизге ұшырайтын катион немесе анионның табиғатымен анықталатын шама. Гидролиз тұрақтысының мәні неғұрлым жоғары болса, соғұрлым тұз қатты гидролизденеді. Әлсіз қышқыл мен күшті негізден немесе күшті қышқыл мен әлсіз негізден түзілген тұздардың гидролиздену тұрақтысы мына формула бойынша есептеледі:

$$K_{гидр} = \frac{K_W}{K_{\partial(тұз)}}$$

Ал әлсіз қышқыл мен әлсіз негізден түзілген тұздың гидролиздену тұрақтысы:

$$K_{гидр} = \frac{K_W}{K_{\partial(қышқыл)} \cdot K_{\partial(негіз)}}$$

*Гидролиз дәрежесі* – гидролизденген тұз молекуласы санының еріген молекулалардың жалпы санына қатынасы.

Математикалық өрнектелуі:  $h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C_{тұз}}}$ .

Ерітінділердің коллигативті қасиеттері.

*Ерігіштік* - заттың еріткіште еруге қабілеттілігі. Сандық жағынан заттың ерігіштігі сол заттың қаныққан ерітіндісінің концентрациясына тең.

Еру кезінде ерітін заттың молекулалары (иондары) еріткіштің молекулаларымен байланысып, *сольваттарды* түзеді (латын тілінен «solvere» - еріту), ал процестің өзі *сольватация* деп аталады. Егер еріткіш су болса – *гидраттар* түзіледі.

Кристалдық заттар еруі жылудың бөлінуімен немесе сіңірілуімен өтеді. Мысалы,

$KOH + x H_2O = KOH \cdot (H_2O)_x$  ;  $\Delta H_{еру}^0 = -55$  кДж/моль (экзотермиялық процесс),

$NaCl + x H_2O = NaCl \cdot (H_2O)_x$  ;  $\Delta H_{еру}^0 = +3,8$  кДж/моль (эндотермиялық процесс).

Зат еріген кезде бөлінетін жылуды *еру жылуы* деп атайды.

Ерітіндінің компоненттерден түзілу процесінде жүйенің көлемі мен жылу эффекттері өзгермесе ерітінді *идеалды* деп аталады.

Идеалды ерітіндінің моделіне еріген заттың концентрациясы өте аз шама және оның молекулалары бір бірінен салыстырмалы үлкен ара қашықтықта болатын шексіз сұйытылған ерітінді жатады.

Термодинамиканың екінші заңына сәйкес, қысым мен температура тұрақты болғанда, жүйенің Гиббс энергиясы  $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$  болса, заттар еріткіште өздігінен ериді.

Сұйық-сұйық және қатты дене-сұйық жүйелерінде еру процесі жүргенде жүйенің көлемі аз ғана өзгеріп, реттіліктеу күйінен ретсіздік күйге ауысқаннан энтропиясы өседі.

Газдарды сұйықтарда еріткенде жүйенің көлемі қатты азаяды, еріген зат ретсіздеу күйінен реттілеу күйіне ауысқаннан энтропиясы азаяды, сұйық ерітінді газды (буды) жұтып алады яғни абсорбциялайды. Сұйық – абсорбент болып келеді.

*Абсорбция - бір заттың екінші заттың көлемінде жиналу процесі.* Бұл кезде жүйеде келесі тепе-теңдік орнайды:

газ + сұйықтық = газдың сұйықтықтағы қаныққан ерітіндісі.

Ле-Шателье қағидасына сәйкес газдың қысымын жоғарлатса, оның концентрациясы артады да газдың еру жылдамдығы өседі. Бұл кезде тепе-теңдік оңға қарай ығысады.

Жаңа тепе-теңдік орнау үшін оң жақтағы газдың еріген молекулаларының концентрациясы да осындай шамаға арту керек.

Егер қысымы аз болып, газ сұйықтықта аз ғана ерісе, онда газдың ерігіштігі оның қысымына пропорционалды болады.

*Генри заңы (1803 ж.): Сұйықтықтың берілген көлемінде белгілі температурада еріген газ мөлшері тепе-теңдік күйінде газдың қысымына тура пропорционалды:*

$$C = K \cdot p,$$

мұнда  $C$  – қаныққан ерітіндідегі газдың концентрациясы, моль/л;

$p$  – ерітіндінің үстіндегі газдың қысымы, Па;

$K$  – Генри тұрақтысы, моль/л·Па.

Судағы газдардың Генри тұрақтыларының мәндері кестелерде беріледі.

Генри заңы тек қана 1 газдан тұратын жүйелерде орындалады. Мұнда келесі ережелерді сақтау керек:

а) ерітінді сұйытылған болуы керек;

б) ерітіндінің парциалды қысымы өте аз шама болуы керек;

в) еріткіш пен газ молекулаларының арасында химиялық әрекеттесу жүрмеу керек.

*Парциалды қысым - компонент қысымының газ қоспасының жалпы қысымына қатынасы  $p = p_i / p_{жалпы}$ .*

Газ қоспасының еруі *Дальтон заңына* бағынады: *газ қоспасындағы әрбір компоненттің ерігіштігі тұрақты температурада сұйықтық үстіндегі*

компоненттің парциалды қысымына пропорционал және қоспаның жалпы қысымына тәуелді емес:

$$C_i = p_i,$$

Электролиттердің қатысында газдардың сұйықтықтарда ерігіштігін Сеченов заңы анықтайды: электролиттердің қатысында газдардың сұйықтықтарда ерігіштігі төмендейді (өйткені газдар тұзсызданады):

$$C = C_0 \cdot e^{-K_c} \cdot C_{эл},$$

мұнда  $C$  - электролиттің қатысында газдың ерігіштігі;

$C_0$  - газдың таза электролитте ерігіштігі;

$K_c$  – Сеченов тұрақтысы (газ бен электролиттің табиғатына, температураға тәуелді шама);

$C_{эл}$  - электролиттің концентрациясы.

Ерітінді қасиеті тек еріген зат бөлшектерінің санынан ғана тәуелді болатынды коллигативті қасиет деп атайды. Оларға жатады:

- ерітінді бетіндегі қаныққан бу қысымының төмендеуі;
- ерітіндінің қайнау температурасының жоғарылауы;
- ерітіндінің қатаю температурасының төмендеуі;
- осмостық қысым.

Ауасы жоқ жабық ыдыс ішінде жүретін сұйықтықтың булану процесін қарастырайық. Сұйықтық бетінде молекулалар баяу жиналады, яғни булану жүреді. Мұнымен қатар, газ түріндегі молекулалар ретсіз қозғала жүріп, сұйықтың бетіне соғылып, сонда жұтылады, яғни булануға кері процесс – будың конденсациялануы жүреді. Уақыттың бір сәтінде тепе-теңдік орнайды, яғни булану жылдамдығы конденсация жылдамдығына теңеседі:

$$v_{булану} = v_{конденс.}$$

Сұйықтықпен тепе-теңдікте болатын бу қаныққан бу деп аталады. Осы сұйықтықпен тепе-теңдікте болатын бу қысымын қаныққан бу қысымы деп атайды. Бұл шама заттың табиғаты мен температураға тәуелді. Сұйықтықтың температурасын жоғарлатқанда қаныққан бу қысымы өседі, өйткені молекулааралық әрекеттесу күшін басу үшін жеткілікті энергиясы бар молекулалар саны көбейеді.

Қатты затты еріткенде ерітінді бетіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымы ( $p$ ) таза еріткіш бетіндегіден ( $p^0$ ) қашан да кіші, яғни  $p < p^0$ .

Температураның әсерінен таза су мен қатты зат сулы ерітіндісі бу қысымының өзгеруін қарастырайық.

Еріген заттың концентрациясы қанша жоғары болған сайын, ерітінді бетіндегі бу қысымы соншама үлкенге төмендейді.

1887 ж. француз ғалымы *Ф.Рауль* тәжірибелік жолмен заң айқындады:

ерітінді бетіндегі еріткіштің қаныққан бу қысымының төмендеуі еріген заттың молярлы үлесіне тура пропорционалды:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N; \quad p = p^0 \cdot N.$$

Кез келген индивидуалды зат бір агрегаттық күйден екіншіге ауысқанда қайнау және қату температураларымен сипатталады. Мысалы, қысым  $p = 101,3$  кПа тең болғанда су  $0^\circ\text{C}$ -де қатады да  $100^\circ\text{C}$ -де қайнайды.

Егер еріткіште еріген зат болса, бұл зат ерітіндінің қайнау температурасын жоғарлатып, қату температурасын төмендетеді.

*Сұйықтың қайнау температурасы деп сұйық бетіндегі қаныққан бу қысымы сыртқы (атмосфералық) қысымға тең болған кездегі температураны айтады. Сұйықтың қайнау температурасы сол сұйықтың табиғаты мен сыртқы қысымға тәуелді.*

*Сұйықтың қатаю (кристалдану) температурасы деп ерітіндіні салқындатқанда кристалдардың түзілуі басталған тұстағы температураны айтады.*

Сұйықтың бу қысымы тиісті қатты фазаның бу қысымына тең болғанда сұйық қатайды.

*Рауль заңының салдары:*

а) ерітіндінің қайнау температурасы таза еріткіштің қайнау температурасынан жоғары;

б) ерітінді таза еріткіштен гөрі едәуір төмендеу температурада қатайды.

Еріген заттың концентрациясы жоғары болған сайын, ерітіндінің қатаю температурасы да төмен болады.

Сұйытылған *бейэлектролит ерітінділері* үшін температураның жоғарылауы мен төмендеуі ерітіндінің молярлық концентрациясына тәуелді:

$$\Delta T_{\text{қайнау}} = K_3 \cdot \nu(x);$$

$$\Delta T_{\text{қату}} = K_k \cdot \nu(x);$$

мұндағы  $\Delta T = T_2 - T_1$ ;

$K_3$  мен  $K_k$  – эбуллиоскопиялық және криоскопиялық тұрақтылар, әдетте кестелерден алынады, еріткіштің табиғатына тәуелді, еріген заттың табиғатына тәуелді емес,  $\left[ \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}} \right]$ .

Сұйытылған ерітінді *электролит* болса:

$$\Delta T_{\text{қайнау}} = i \cdot K_3 \cdot \nu(x);$$

$$\Delta T_{\text{қату}} = i \cdot K_k \cdot \nu(x);$$

мұнда  $i$  - Вант-Гоффтың изотондық коэффициенті.

*Изотондық коэффициент электролит ерітіндісіндегі белсенді бөлшектердің шын концентрациясы бейэлектролит ерітіндісінікінен қаншама көп шама екендігін көрсететін шама:*

$$i = 1 + \alpha \cdot (m - 1)$$

$m$  - электролиттің бір молекуласы диссоциацияланғанда иондардың саны. Мысалы,  $\text{FeCl}_3 = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$ , мұнда  $m = 4$ .

Бейэлектролит ерітінділерінде  $i = 1$ , ал электролит ерітінділерінде  $i > 1$ .

Концентрациялары әртүрлі бір заттың екі ерітіндісін (немесе еріткіш пен ерітіндіні) алайық, олардың арасында жартылай өткізгіш мембрана бар және бұл мембрана тек еріткіштің ғана молекулаларын өткізеді делік. Еріткіштегі су молекулаларының концентрациясы ерітіндідегіден әрқашан жоғары

болғандықтан, еріткіштің молекулалары мембрана арқылы ерітіндіге өтіп, ондағы су деңгейін көтереді.

*Осындай еріткіш молекулаларының мембрана арқылы ерітіндіге өздігінен өтуін осмос деп атайды.*

*Еріткіштің ерітіндіге өтуін болдырмау үшін ерітіндіні басып тұратын қысым осмостық қысым деп аталады.*

Осмостық қысым Вант-Гофф теңдеуі бойынша есептеледі:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V},$$

мұнда  $\pi$  – осмостық қысым, кПа,

$R = 8,31$  кПа·л/моль·К – универсал газ тұрақтысы,

$T$  – абсолюттік температура,

Сұйытылған электролит ерітінділері үшін:

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T.$$

## **Модуль № 6. Тотығу-тотықсыздану реакциялары. Электрохимиялық процестер**

*Дәрістің мақсаты: тотығу-тотықсыздану реакцияларының теңдеулерін құрастыруды үйрету, электродтарда өтетін тотығу-тотықсыздану процестерінің теңдеулерін құрастыру, химиялық энергияның электрлікке өзара айналуының заңдылықтарын білу.*

*Дәрістің мазмұны: элементтің тотығу дәрежесі, тотығу-тотықсыздану процестерінің жіктелуі мен теңестіру әдістері, электродтық потенциалдың түзілу механизмі, гальваникалық элемент, электрқозғаушы күш, металл және газ электродтарының потенциалдары, тотығу-тотықсыздану потенциал, электродтардың полярлануы, электролиз, Фарадей заңдары.*

*Тотығу-тотықсыздану реакциялары деп электрондардың бір бөлшектерден екіншіге ауысуымен жүретін реакцияларды айтады, яғни әрекеттесуші молекулалар құрамына енетін элемент атомдарының тотығу дәрежесінің өзгеруі.*

*Тотығу дәрежесі деп қосылыстағы атомның немесе ионның шартты зарядін айтады.*

*Тотығу процесі – атомның электрондарды беріп, тотығу дәрежесінің өсуін айтады. Құрамына тотығатын элемент кіретін зат тотықсыздандырғыш болады.*

*Тотықсыздану процесі – атомның электрондарды қосып алып, тотығу дәрежесінің төмендеуін айтады. Құрамына тотықсызданатын элемент кіретін зат тотықтырғыш болады.*

Элементтердің тотығу дәрежелерін анықтау үшін келесі ережелерді орындау қажет:

а) жай заттарда атомдардың тотығу дәрежелері әрқашан нөлге тең ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$  және т.б.);

б) бейметалдармен қосылыс түзгенде сутектің тотығу дәрежесі +1 тең, ал тұзды гидридтерде (-1) тең ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{NaH}$ );

в) оттектің қосылыстардағы тотығу дәрежесі (-2) тең. Ерекшелік ретінде: асқын тотық қосылыстарында оның тотығу дәрежесі (-1) және оттегі фторидінде +2 тең болады;

г) сілтілік металдар барлық қосылыстарында +1, ал сілтілік жер металдар ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) +2 тотығу дәрежесін көрсетеді;

д) фтор – электртерістілігі ең үлкен элемент, қосылыстарда -1 тотығу дәрежесін көрсетеді;

е) бейтарап молекулаларда тотығу дәрежелердің алгебралық қосындысы нөлге тең.

Көптеген элементтер қосылыстарда әр түрлі тотығу дәрежесін көрсетеді. Оны анықтау үшін соңғы ережені сақтау керек.

Тотығу-тотықсыздану реакциялары 3 түрге бөлінеді:

а) *молекула ишілік* – мұнда тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың функциясын бір және сол молекула немесе бір және сол ион құрамында болатын әртүрлі элемент атомдары атқарады. Мұндай механизм бойынша молекулалардың жоғары температурада ыдырау реакциялары жүреді;

б) *молекула аралық* – тотықтырғыштың және тотықсыздандырғыштың функциясын әртүрлі заттарда (әртүрлі атомдық немесе молекулалық бөлшектерде) болатын түрлі элементтердің атомдары атқарады. Бұл реакциялар барынша көп таралған;

в) *диспропорциялану (дисмутация) реакциялары* - бір және сол сияқты әртүрлі молекуланың (немесе ионның) құрамында болатын әртүрлі аралық тотығу дәрежесіндегі элемент атомдары тотықтырғыштың және тотықсыздандырғыштың қызметін атқарады. Мұндай реакция өту үшін молекулада аралық тотығу дәрежесі бар атом болу керек.

Тотығу-тотықсыздану қасиеттеріне қарай элементтердің атомдары 3 топқа бөлінеді:

а) тек қана тотықсыздандырғыштар:

- s-, p-, d-, f-үяшықтарының бос және конденсацияланған күйдегі металл атомдары (олар электрондарды береді);

- қосылыстарда ең теріс тотығу дәрежесін көрсететін элементтердің атомдары ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ).

б) тек қана тотықтырғыштар:

- қосылыстарда ең жоғары тотығу дәрежесін көрсететін элементтердің атомдары ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ );

- фтор мен оттектің атомдары мен молекулалары.

в) тотықтырғыштар да, тотықсыздандырғыштар да:

- қосылыста аралық оң тотығу дәрежесін көрсететін элементтердің атомдары ( $\text{KNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CO}$ );

- IVA-VIIA топшаларындағы бейметалдардың атомдары мен молекулалары, бор және сутек;

- асқын тотық қосылыстары ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$  және т.б.).

Тотығу-тотықсыздану реакцияларын теңестірудің 2 әдісі бар:

- электрондық әдіс;
- ионды-электрондық әдіс.

Бұл әдістердің екеуінде де:

а) тотықсыздандырғыштың беретін электрондар саны тотықтырғыштың қосып алатын электрондар санына тең болу керек;

б) стехиометрия заңдары сақталу керек;

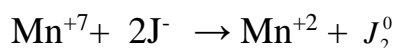
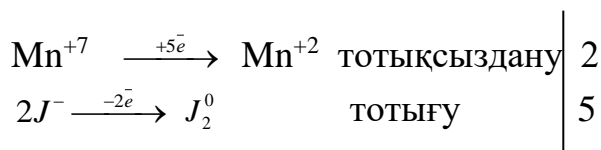
в) реакцияға оттегі атомдары қатысса, онда қышқылдық ортада су молекулаларының, ал негіздік ортада – гидроксил-иондарының түзілуі немесе жұмсалуы мүмкін.

*Электрондық баланс әдісі* келесі сатылардан тұрады:

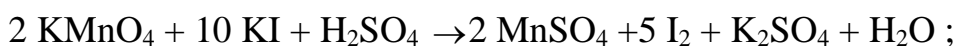
- реагенттер мен өнім заттардың формулаларын жазып, тотығу дәрежелерін өзгертетін элементтерді табады:



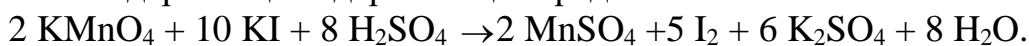
- тотықсыздану және тотығу процестерінің жартылай реакциялар теңдеулерін құрастырып, тотықсыздандырғыштың – беретін, ал тотықтырғыштың – қосып алатын электрондар санын анықтап, тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың алдына қойылатын коэффициенттерді табады:



- атомдардың балансына қарай теңдеудің сол және оң жағындағы әрекеттесуші мен өнім заттар формулаларының алдына коэффициенттерді қояды:



- теңдеудің сол және оң жағындағы тотығу дәрежесін өзгертпейтін элемент атомдарының сандарын теңестіреді:



*Ионды-электрондық (жартылай реакция) әдісінде тотығу-тотықсыздану реакцияларын құрастыру оңайырақ болып табылады.* Реакция нәтижесінде зарядтары өзгермейтін иондар иондық сұлбаға жазылмайды. Теңдеудің сол және оң жақтарындағы зарядтардың алгебралық қосындысы бір біріне тең болу керек.

*Ерекшелігі:* бұл әдісте реакцияға қатысқан заттардың барлығына коэффициент қойылады және мұнда элементтердің тотығу дәрежелерін емес, иондардың зарядтарын табады:

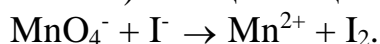
1) Реакция сұлбасын коэффициентсіз жазады:



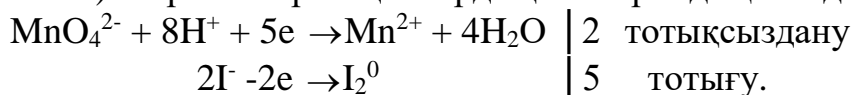
2) Реация теңдеуін иондық түрінде жазады (күшті электролиттерді иондық түрде, ал бейэлектролит, әлсіз электролит, газдар, тұнбаларды – молекулалық түрде):



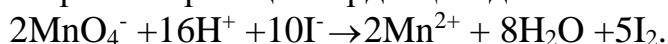
3) Реакцияның иондық сұлбасын жазады:



4) Жартылай реакциялардың электрондық-иондық теңдеулерін жазады:



Жартылай реакцияларды қосады:



5) Тапқан коэффициенттерді негізгі теңдеудегі заттар молекулаларының алдына қояды:



Тотығу-тотықсыздану процестері техника мен табиғатта үлкен роль атқарады. Техникалық жағынан өте маңызды тотығу-тотықсыздану реакцияларына реактивті қозғалтқыштар, ішкі жану қозғалтқыштар мен жылу электрстансаларының қазан оттықтарында өтетін отынның жану процестері жатады. Көптеген тотығу-тотықсыздану процестер табиғат пен адамға үлкен зиян әкеледі (металдардың жемірленуі, отын жағудағы азоттың тотығуы және т.б.). Тотығу-тотықсыздану реакцияларының көмегімен зауыттар мен электр стансаларынан шығатын газдарды, табиғи және ағынды суларды тазартады.

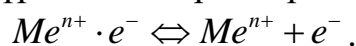
Электрохимиялық процестер.

Химиялық және электрлік түрдегі энергиялардың өзара бірінің-біріне айналуын зерттейтін ғылым саласы *электрохимия*, ал процестің өзі – *электрохимиялық процесс* деп аталады. Электрохимиялық процестердің түрлері: гальваникалық элемент және электролиз.

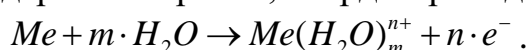
Гальваникалық элементте химиялық энергия электр энергиясына айналады, ал электролиз процесінде, керісінше, электр энергиясы химиялыққа айналады.

Металл пластинасын өзінің тұзының ерітіндісіне немесе суға батырғанда байқалатын құбылысты қарастырайық.

Металдың кристал торының түйіндерінде оң зарядталған иондар орналасады да сонда еркін жүретін электрондармен тепе-теңдікте болады:



Ерітіндінің (немесе судың) полярлы молекулалары кристалл торындағы оң зарядталған металл иондарына әсер етіп, оларды ерітіндіге шығарып алады:



Бұл кезде пластинаның ерітіндімен түйіскен бетінде теріс заряды бар электрондар қалады, яғни пластина теріс зарядталады.

Теріс зарядталған пластинаға ерітіндіден оң зарядталған металл иондары тартылады да металл-ерітінді жанасу бетінде қос электр қабаты туындап,



потенциалдар айырымы пайда болады. Қос электрлі қабаттағы потенциалдар айырымын электродтық потенциал деп атайды ( $\varphi$ ,  $v$ ). Металл иондары ерітіндіге ауысқан сайын ерітіндінің оң заряды мен пластинаның теріс заряды өседі. Бұл процеспен қатар кері процесс те жүреді – ерітіндідегі металл иондары пластинаның бетінде тотықсызданады. Тура реакция мен кері реакцияның жылдамдықтары теңескенде жүйеде тепе-теңдік орнайды. Электродтық реакцияның тепе-теңдігі орнаған кездегі пайда болатын потенциал тепе-теңдіктегі электродтық потенциал деп аталады.

Электродтық потенциал металдың табиғатына, ерітіндідегі металл иондарының концентрациясына және температураға тәуелді. Бұл тәуелділік математикалық түрде Нернст теңдеуімен (1888 ж.) өрнектеледі:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

Мұнда:  $\varphi^0$  – берілген электродтың стандартты потенциалы ( $a_{Me^{n+}} = 1$  моль/л,  $T=298K$ ,  $P=101,315$  кПа жағдайда өлшенген); әдетте кестелерде беріледі;

$R$  - универсал газ тұрақтысы (8,314 Дж/моль · К);

$T$  – абсолюттік температура (298,15 К);

$n$  – металл ионының заряды;

$F$  – Фарадей саны (96500 Кл/моль);

$a$  - металл ионының активтілігі, моль/л.

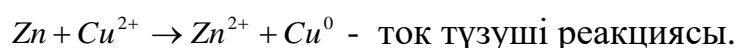
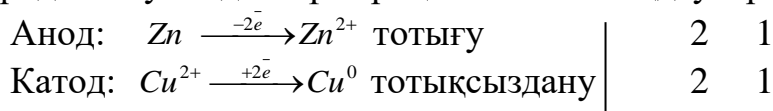
Ерітінді өте сұйылтылған болса, активтіліктің орнына концентрация қойылады.

Тұрақтылардың мәндерін теңдеуге қойып, натуралды логарифмнен ондық логарифмге көшсек, келесі теңдеуге келеміз:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Me^{n+}}$$

Гальваникалық элемент деп химиялық энергияны электр энергияға айналдыратын жүйені айтады. Гальваникалық элемент өз тұздарының ерітінділеріне батырылған әртүрлі екі электродтан тұрады.

1840 ж. Якоби-Даниэль ұсынған гальваникалық элементтің жұмыс істеу механизмін қарастырайық. Бұл гальваникалық элемент арасында жартылай өткізгіш мембранасы бар өздерінің тұз ерітінділеріне батырылған мырыш және мыс электродтарынан тұрады. Ерітінділердің арасында тұз көпіршесі бар. Сыртқы тізбекті қосқанда мырыш пластинасының массасы азайып, мыс электродының керісінше артады, себебі электрондар электртерістілеу мырыш электродынан металл өткізгіш бойымен электртерістілігі төмендеу мыс электродына ауысады. Бұл процессті келесі теңдеулермен өрнектеуге болады:



Гальваникалық элемент жұмыс істегенде электрод потенциалдарының ең максималды айырмасы элементтің электр қозғаушы күші ( $E$ ) деп аталады.

$$E = \varphi_{\kappa} - \varphi_{\alpha} = \varphi_{\text{оң}} - \varphi_{\text{сол}}$$

Гальваникалық элементте катод – оң, ал анод – теріс зарядталған электродтар.

Якоби-Даниэль гальваникалық элементінің сұлбасы былай өрнектеледі:



Электр қозғаушы күшін біле тұра, процестің өздігінен жүру мүмкіндігін және оның бағытын анықтауға болады: егер  $E > 0$  болса - процесс солдан оңға қарай жүреді,  $E < 0$  – процесс оңнан солға қарай жүреді.

Электродта 1 моль зат түрленуге кезіксе, онда жүйе арқылы  $nF$  мөлшерінде тоқ өтеді. Мұндағы  $n$  – 1 моль заттағы мольдік эквивалент саны.

1 моль зат түрленген кезде гальваникалық элементтің максималды электрлік жұмысы:

$$A_{\text{max.эл.}} = n \cdot F \cdot E,$$

ал максималды пайдалы жұмысы Гиббс энергиясының азаюына тең

$$A_{\text{max.п.}} = -\Delta G.$$

$$A_{\text{max.эл.}} = A_{\text{max.п.}}, \text{ онда } n \cdot F \cdot E = -\Delta G.$$

$$\text{Бұдан } E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}.$$

Реакцияның стандартты Гиббс энергиясының шамасы ( $\Delta G^0$ ) тепе-теңдік тұрақтысымен келесі теңдеу арқылы байланысады:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{m-m},$$

$$n \cdot F \cdot E^0 = R \cdot T \cdot \ln K_{m-m},$$

$$\lg K_{m-m} = E^0 \cdot \frac{n}{0,059}.$$

мұнда  $E^0$  – гальваникалық элементтің стандартты электр қозғаушы күші.

*Концентрациялық элемент деп әртүрлі концентрациялардағы тұздарының ерітінділеріне батырылған екі бірдей электродтан тұратын жүйені айтады.*

Бөлек 1 электродтың потенциалын өлшеу мүмкін емес. Сондықтан, электродтық потенциалды потенциалы белгілі екінші (каломель, хлоркүміс, газды - сутекті, оттекті, хлорлы) электродтың потенциалымен салыстырып өлшейді. Сутек электродының потенциалын есептейтін Нернст теңдеуі:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = -0,059 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg p_{\text{H}_2}.$$

Оттек электродының потенциалын есептейтін Нернст теңдеуі:

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg p_{\text{O}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Заттың тотыққан және тотықсызданған түрлері бар ерітіндіге инертті (Pt, Os, Ru) электрод батырылғанда пайда болатын потенциалды тотығу-тотықсыздану (Redox) потенциалы деп атайды.

Потенциалды есептейтін Нернст теңдеуі:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Электр тоғы өткенде, электродтың потенциалы өзгереді. Бұл құбылыс полярлану деп аталады:

$$\Delta E = E_i - E_{m-m},$$

мұнда  $\Delta E$  - полярлану;

$E_i$  - ток өткенде пайда болатын потенциал;

$E_{m-m}$  - тепе-теңдік потенциалы.

Полярлану құбылысы анодтыққа ( $\Delta E_a$ ) және катодтыққа ( $\Delta E_k$ ) бөлінеді. Полярлануды эксперимент жолымен анықтау үшін электрод потенциалының электрод арқылы өткен тоқтан тәуелділік қисығын тұрғызады. Электродтық процестердің жылдамдығын ток тығыздығы ( $i$ ) бойынша есептейді:

$$i = \frac{I}{S},$$

мұнда  $I$  – ток күші;

$S$  - электродтың беттік аудан алаңы.

Полярланудың екі түрі болады:

а) электрохимиялық полярлану (аса кернеулік) – ол реакцияның электрохимиялық кезеңі баяулауына байланысты потенциалдың өзгеруі (Фрумкин ұсынған баяулатылған разряд теориясы бойынша).

Электрохимиялық полярлануды Таффель теңдеуімен өрнектейді:

$$\Delta E_{эл} = a + b \cdot \lg i,$$

мұнда  $a$  және  $b$  – тұрақты шамалар (графиктен анықталады).

Аса кернеулік қышқылдық ерітіндіні сілтілікке ауыстырғанда өзгереді.

Электрохимиялық аса кернеулікті электрод-катализаторды қолдану, электродтардың ауданын үлкейту, температура мен концентрациясы арқылы төмендетуге болады (бірақ та ол ерітіндінің араластырылуына тәуелді емес);

б) концентрациялық полярлану – электродтың айналасындағы қабаттан ток өткенде реагенттердің концентрацияларының өзгеруіне байланысты электродтың потенциалының өзгеруі:

$$\Delta E_{конц.} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{ли}} \right),$$

$i$  - ток тығыздығы;

$i_{ли}$  - шекті ток  $i_{ли} = n \cdot F \cdot C_V \cdot D / \sigma$ ,

мұнда  $C_V$  – ерітінді көлеміндегі реагенттің концентрациясы;

$D$  – диффузиялану коэффициенті;

$\sigma$  - диффузиялық қабаттың қалыңдығы.

Сұйықтықты араластырмаған кезде ондағы молекулалар тек қана диффузияның нәтижесінде қозғалып, электрод бетінің жанында жұқа қабатты түзеді. Бұл жұқа қабат *диффузиялық қабат* деп аталады.

*Электролиттің ерітіндісі немесе балқымасы арқылы тұрақты тоқ өткен кезде электродтарда жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларын электролиз деп атайды.* Тотықсыздану реакциясы жүретін электрод (катод) тоқтың сыртқы тізбегінің теріс полюсіне, ал тотығу реакциясы жүретін электрод (анод) - оң полюсіне қосылады.

Натрий хлориді балқымасын электролиздегенде электродтарда өтетін реакцияларды қарастырайық. Балқытылған тұзға екі графит электродын батырып, сыртқы тізбектегі токтың полюстарына қосса, электролиттегі иондар бағытталған қозғалысқа ие болады. Электродтарда келесі реакциялар жүреді:

а) теріс зарядталған катодта натрий иондары металдық натрийге дейін тотықсызданады  $Na^+ \xrightarrow{+e} Na$ ;

б) оң зарядталған анодта хлорид-иондары газды хлорға дейін тотығады  $2Cl^- \xrightarrow{-2e} Cl_2$ .

Электролиз процесінің жалпы теңдеуі  $2NaCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na^0 + Cl_2^0$ .

Келтірілген мысалда электролиз сұлбасы оңай болып көрінеді, өйткені реакцияға тұз балқымасының құрамына кіретін тек 1 катион мен 1 анион қатысты. Электролизге тұздың балқымасы емес, сулы ерітіндісі ұшыраса, катодта потенциалы жоғары реакция жүреді, яғни ең күшті тотықтырғыш тотықсызданады. Тотықтырғыштардың қатысуымен өтетін катодтық реакциялардың барлығын 3 топқа бөлуге болады:

а) сулы ерітіндіде сутегі иондарымен қатар металдардың электрохимиялық кернеу қатарында алюминийдің сол жағында орналасқан металл иондары болса, катодта сутек газы бөлінеді:  $2H^+ \xrightarrow{+2e} H_2$ ;

б) сутек иондарымен қатар металдардың электрохимиялық кернеу қатарында алюминий мен сутектің арасында орналасқан металл иондары болса, катодта конкуренция процестері жүреді.

Қышқылдық ортада сутек газы бөлінеді:  $2H^+ \xrightarrow{+2e} H_2$ ; бейтарап немесе негіздік ортада металдың өзі тотықсызданады  $Me^{n+} \xrightarrow{+ne} Me$ .

Нақтылы жағдайда мұндай жүйелерде электролизді жүргізгенде электр тоғының бір бөлігі - сутектің бөлінуіне, ал басқасы – металдың бөлінуіне жұмсалады. Токтың қаншалықты пайдалы жұмсалғанын сандық мөлшер тұрғысынан сипаттау үшін *тоқ бойынша шығым* түсінігі енгізіледі. Ток бойынша шығым - эксперимент жолымен электродта бөлінген металл массасының теория жүзінде есептелген металдың массасына қатынасын көрсететін шама:

$$\eta = \frac{m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%;$$

в) сутек иондарымен қатар металдардың электрохимиялық кернеу қатарында сутектің оң жағында орналасқан металл иондары болса, катодта металл ғана тотықсызданады:  $Me^{n+} \xrightarrow{+ne} Me$ .

Ағылшын ғалымы *М.Фарадей* электродтардан өткен электр тоғының мөлшері мен бөлінген өнім затының арасындағы байланысын зерттеп, 1833 ж. *электролиз заңдарын* тұжырымдады:

а) электродтарда электрохимиялық түрленуге түскен заттың мөлшері өткен электр тоғының мөлшеріне тура пропорционал  $Q = I \cdot \tau$  ;

б) электр тоғының мөлшері тұрақты болған кезде электродтағы әрекеттескен заттардың массасы бір-біріне олардың эквиваленттерінің молярлық массасы ретінде қатысады  $\frac{m_1}{M_{э(1)}} = \frac{m_2}{M_{э(2)}}$ .

Фарадей заңдарын біріктіру мынадай теңдеуге әкеледі:

$$m = \frac{M_{э} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

Электрохимиялық процестердің қолданылу аймақтары: таза металдарды алу және тазартуда, гальваностегияда - металдарды қабатпен қаптау, суды тұзсыздандыруда, металдарды коррозиядан қорғауда, аккумуляторлар мен батареяларда, отын элементінде, зауыттар мен электр стансаларының газ тәрізді қалдықтардан тазартуда және т.б.

## **Модуль №7. Коррозия және металдарды одан қорғау. Металдар химиясы.**

*Дәрістің мақсаты: коррозияның механизмін білу, металдарды қорғауда әртүрлі әдістерді қолданып білу, металдардың физика-химиялық қасиеттерін, алу әдістері мен энергетикада қолданылуын білу.*

*Дәрістің мазмұны: коррозия түрлері, химиялық және электрохимиялық коррозияның кинетикасы, қанғыма токтарының әсерінен коррозия, коррозиядан қорғау әдістері, металдардың физикалық және химиялық қасиеттері, металдарды алудың негізгі әдістері мен қолданылуы..*

Қоршаған ортаның әсерінен металдар мен балқымалардың өзінен-өзі бұзылу (тотығу) процесін *коррозия* (жемірілу) деп атайды (латынша «korrodo» – кеміру, мүжу). Жалпы металдардың коррозиясы экономикаға аса үлкен зиян келтіреді, жыл сайын әлемдегі күллі металдардың 20% жемірілуге ұшырайды екен.

Өту механизмі бойынша коррозия келесі түрлерге бөлінеді: химиялық (газды және бейэлектролит ерітінділерінде), электрохимиялық (газды, электролит ерітінділерінде және жер қыртысында), биологиялық.

Коррозияға ұшыраған кезде металл атомы тотығып, иондық күйге айналады да өзінің металдық қасиеттерін жоғалтады.

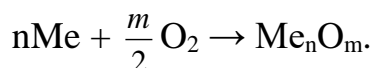
*Химиялық коррозия* деп металдардың қоршаған ортамен әрекеттесуі нәтижесінде бұзылуын айтады. Бұл кезде металдың бетінде тотығу процесі өтіп, оксид қабыршағы түзіледі.

Химиялық коррозияның механизмі келесі: түзілген өнімдердің қабыршағы арқылы металл (*Me*) атомдары немесе иондары диффузияға

ұшырап, қоршаған орта тотықтырғышының атомдары мен иондары қарсы диффузияға ұшырайды.

Газдардағы коррозия әдетте жоғары  $t^0$ -ларда өтеді, ол кезде металдың бетінде ылғалдың конденсациялануы мүмкін емес. Коррозияның бұл түріне пештердің арматуралары, газ турбиналарының қалақтары, іштен жанатын қозғалтқыштар ұшырайды.

Көбінесе металдар газды коррозияға ауадағы оттектің әсерінен ұшырайды:



Химиялық термодинамиканың заңдарына сәйкес, бұл реакция  $\Delta G < 0$  болғанда өздігінен жүреді. Кестелердегі металдардың көбісінің  $\Delta G^0 < 0$  - бұл фактор реакция оттектің атмосфералық қысымында өздігінен жүретіндігін айтады.

Жай заттар үшін Гиббстің түзілу энергиясы нольге тең, ал металдардың тотығуының Гиббс энергиясы оксидтің түзілуінің Гиббс энергиясына тең:

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{m \cdot R \cdot T}{2} \cdot \ln P_{\text{O}_2},$$

мұндағы  $\Delta G^0$  – Гиббстің стандартты энергиясы (кестеден алынады);

$P_{\text{O}_2}$  – оттегінің парциальді қысымы.

Жоғарыда айтылғаннан келесі қорытынды жасауға болады:  $\Delta G > 0$  болса коррозия жүрмейді. Бірақ бұл шарт оттектің ең төменгі қысымдарында орындалады, ал іс жүзінде бұл мүмкін емес. Нәтижесінде, металдардың көбісі оттектің атмосферасында химиялық коррозияға ұшырайды.

Химиялық коррозияның жылдамдығы өнімдерінің сипаттамасымен анықталады. Тотығу кезінде металдың бетінде оксид қабыршағы түзіледі (қатты). Коррозия ары қарай жүруі үшін, метал иондары немесе оттек осы қабыршақ арқылы өту керек (диффузиялану немесе екеуі бірдей). Әдетте  $\text{Me}$ -оксид бөлу бетінен металдан қабыршақтың сыртқы бетіне қарай метал иондары диффузияланады, ал оксид-газ бөлу бетінен қабыршақтың ішіне қарай оттектің атомы жүреді де (ол атом қабыршақта ионданады:  $\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$ ) металл иондарымен кездесіп, оксид түзеді.

Түзілетін қабыршақ сыңғыш және аз созымды болатындықтан қабыршақ өскен сайын созылса немесе қысылса, онда жарық пайда болуы мүмкін. Бұл металл мен коррозия өнімдері көлемдерінің ( $V_{\text{окс}}$ ) қатынасына байланысты:

$$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{окс}} \cdot \rho_{\text{Me}}}{n \cdot M_{\text{Me}} \cdot \rho_{\text{окс}}},$$

мұндағы  $\rho$  – тығыздық;

$M_{\text{окс}}$  – оксидтің молекулалық массасы;

$n$  – оксид молекуласындағы  $\text{Me}$ -ң атомдар саны.

а) егер  $\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{Me}}} < 1$  болса – қабыршақ тұтас емес және металды коррозиядан қорғамайды (сілтілік, сілтілік жер металдар, V, W, Mo).

Мұндай металдар қабыршақтарының өсу жылдамдығы уақытта тұрақты болады. Қабыршақ қалыңдығы мына теңдеумен есептеледі:

$\sigma = k \cdot \tau$  - сызықты тәуелділік, тотығу уақытына тәуелді;

б) егер  $\frac{V_{окс}}{V_{Me}} > 1$  - параболалық тәуелділік — қабыршақ тұтас, сондықтан

иондардың диффузиясы қиындалады да қабыршақ қалыңдығының өсуі баяулайды (Fe, Co, Ni, Mn, Ti металдары үшін). Онда  $\sigma = k \cdot D \cdot C_{O_2} \cdot \tau$ ,

мұндағы  $k$  – тұрақты;

$D$  – ионның диффузиялану коэффициенті;

$C_{O_2}$  – оттектің газдағы концентрациясы;

в) кейбір металдар үшін (Zn, Al, Cr) қабыршақтың уақытта өсуі логарифмдік тәуелділікте болады:

$$\sigma = k \cdot t \cdot \ln \tau .$$

Температураның өсуі кейде қабыршақтың өсуіне мүмкіндік туғызады.

Қабыршақтар жіктеледі:

а) жұқа  $\leq 40$  нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ) - көзге көрінбейді;

б) орташа 40-50 нм - бояуынан көруге болады;

в) қалың  $> 50$  нм - кәдімгідей қалыңдығы бар.

Ең жоғары қорғау қасиеттері тегіс бетінде пайда болатын тұтас, жұқа және иілімді қабыршақта болады.

*Электрохимиялық коррозия* деп қоршаған орта әсерінен гальваникалық жұптың пайда болуы нәтижесінде металдың бұзылуын айтады.

Егер бұйымның беттік қабаты бұзылуға түгелдей кез болса, онда мұндайды *бүтіндей* (жалпы) *жемірілу* дейді; егер беттік, қабаттық жекеленген бөліктері бұзылуға душар болса, оны *жергілікті жемірілу* дейді.

*Жергілікті* жемірілуде металдың бүлінуі өте тез өтеді.

Электрохимиялық коррозияда келесі процестер жүреді: *анодтық* – металдың анодтық күйіне дейін тотығуы (металдың еруі) және *катодтық* – тотықтырғыштың тотықсыздануы:

Анод  $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$  тотығу.

Катод  $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$  тотықсыздану,

яғни электрохимиялық коррозия процесінің механизмі гальваникалық элементтің жұмысына сәйкес келеді, тек мұнда сыртқы тізбек болмайды, сондықтан электрондар коррозияға ұшыраған металдан шықпай, соның ішінде қозғалып жүреді.

Электрохимиялық коррозия белсенділіктері әртүрлі металдар арасында жүреді. Белсенділеу  $Me$  тотығып, ерітіндіге ауысады, ал белсенділігі азырақ металдың бетінде ерітіндідегі сутек иондары тотықсызданады. Сонда белсенділігі төменірек  $Me$  коррозияға ұшырамайды.

Мысал ретінде тұз қышқылына батырылған мырыш пен мыстан тұратын құйманы қарастырсақ:

Анод  $Zn^0 \xrightarrow{-2\bar{e}} Zn^{2+}$  тотығу (яғни мырыштың коррозиялануы),

Катод  $2H^+ \xrightarrow{+2\bar{e}} H_2 \uparrow$  тотықсыздану (Cu коррозияға ұшырамайды, оның бетінде сутек газы бөлініп, коррозиядан қорғайды).

Электрохимиялық коррозияда тотықтырғыш рөлін келесі молекулалар мен иондар орындайды:  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NaCl$ ,  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NO_3^-$  – иондары.

Сутектің қатысуымен өтетін коррозияны *сутектің бөлінуімен жүретін коррозия* (сутектік деполяризация) деп атайды:

- қышқылдық ортада  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$  (pH < 7);
- негіздік немесе бейтарап ортада  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$  (pH ≥ 7).

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,0295 \cdot \lg P_{H_2} - 0,059 \cdot pH.$$

Оттегінің қатысуындағы коррозия *оттектің сіңіруімен өтетін коррозия* деп аталады (оттектік поляризация):

- қышқылдық ортада  $O_2 + 4H^+ \xrightarrow{+4e^-} 2H_2O$  (pH < 7);
- негіздік немесе бейтарап ортада  $O_2 + 2H_2O \xrightarrow{+4e^-} 4OH^-$  (pH ≥ 7).

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg P_{O_2} - 0,059 \cdot pH.$$

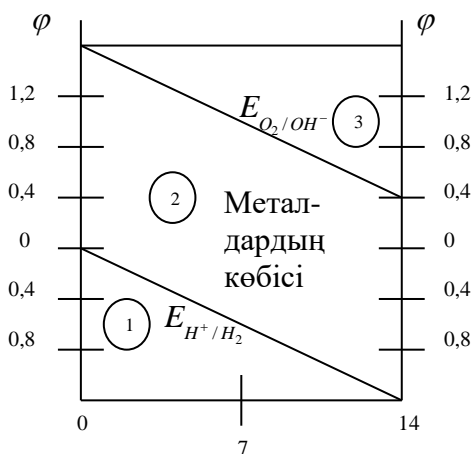
Егер  $\Delta G_{коррозия} < 0$  болса, онда коррозия процесі өздігінен жүреді.

Электрохимиялық процестердің өздігінен жүруін немесе жүрмеуін бағалау үшін Пурбэ диаграммасы қолданылады.

Егер: а)  $\varphi_{Me^{n+}/Me} > \varphi_{H^+/H_2}$  → коррозия мүмкін емес;

б)  $\varphi_{O_2/OH^-} > \varphi_{Me^{n+}/Me} > \varphi_{H^+/H_2}$  → коррозия оттектің сіңірілуімен өтуі мүмкін, ал сутектің бөлінуімен мүмкін емес;

в)  $\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{H^+/H_2}$  → коррозия оттектің сіңірілуімен де, сутектің бөлінуімен де мүмкін (сілтілік және сілтілік жер металдар, Al, Zn, Fe).



$P_{O_2} = P_{H_2} = 1 \text{ атм.}$  оттекті және сутекті  
электродтардың орта қышқылдығына тәуелділігі  
7.1 сурет

Электрохимиялық коррозия процесінің негізгі сипаттамасы - бірлік уақытында металдың шығынымен көрсетілетін коррозия жылдамдығы.

Электрохимиялық коррозия бірнеше сатыда өтеді, ал оның жылдамдығы ең баяу өтетін сатының жылдамдығына тәуелді болады. Оны Фарадей заңы бойынша ток күші немесе ток тығыздығы арқылы өрнектеуге болады:



$$i_{\text{шекті}} = 4 \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot C_{O_2} / \sigma,$$

мұндағы  $i_{\text{шекті}}$  — токтың шекті тығыздығы;

$D_{O_2}$  — оттектің диффузиялану коэффициенті;

$C_{O_2}$  — оттектің ерітіндідегі концентрациясы;

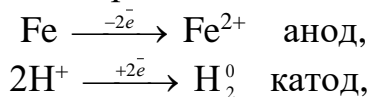
$\sigma$  — диффузиялық қабаттың қалыңдығы.

Коррозияны азайту үшін оттектің тотықсыздануы өтетін жүйеде оның концентрациясын азайту керек немесе металды оттектен оқшаулау керек.

Сутектің бөлінуі өтетін жүйеде коррозияны процестің температурасын төмендетіп және  $H^+$  - иондарының концентрациясын азайтып, немесе металды қоспалардан тазартып, немесе металдың бетін изоляциялап, баяулатуға болады.

*Өзінің негізгі жолынан тармақталатын токтар қаңғыма токтар деп аталады.* Қаңғыма токтарының қайнары болып тұрақты токта істейтін әртүрлі жүйелер мен құрылғылар бола алады. Электр поездары, трамвай жолдары, тұрақты токтың жерге қосылуы, электрпісіру қондырғылар, электролиздік ванналар және т.б.

Рельс бойымен ток генератор стансасына қайтып оралу керек, бірақ оның бір бөлігі ылғал жерге өтіп, электрондар сол жердің молекулалық оттектен немесе қышқыл жердің  $H^+$  - иондарымен байланысып, ал жердің астында өтетін құбырлардан ылғал жерге темір иондары өтеді:



яғни құбырдың коррозиясы жүреді.

Коррозиядан қорғаудың келесі әдістері бар:

а) *легірлеу* – құйманың құрамына металдың пассивациясын қоздыру үшін компоненттерді енгізеді (Cr, Ni, W және т.б.). Нәтижесінде құйманы коррозиядан қорғайтын реакция өнімдері түзіледі;

б) *протекторлы қорғау* – металды электрохимиялық жолмен қорғау. Ол үшін арнаулы анод қолданылады – ол коррозиядан қорғалатын металға қарағанда потенциалы төмендеу металдан жасалады. Сонда қорғалатын металмен байланыстырғанда протектор анодтың ролін орындайды, ал қорғалатын металл – катод болады (бу қазандықтарын, жер астындағы құбырларды және т.б. қорғау);

в) *изоляциялау* – металл бұйымдарын сырлау, бояу, қорғайтын қабатпен, сонымен қатар сыртын басқа металмен қаптау (яғни *электрохимиялық қорғау*). Металдық қаптау потенциалы терістілеу металдан жасалса – *анодтық қаптау* деп аталады, ал потенциалы жоғарырақ металдан жасалса – *катодтық қаптау* деп аталады;

г) *тежегіштерді (ингибиторларды) қолдану*. Олар металл бетіне адсорбцияланып, оның потенциалын оңды етеді де осы арқылы жемірілу процесін баяулатады (мысалы, бу генераторларында тотты кетіру үшін);

Металдар химиясы.

Менделеевтің жүйесіндегі химиялық элементтердің 80 % металдарға жатады. Электрондық конфигурациясының құрылысына қарай, оларға жатады:

1) I және II топтардың негізгі топшаларының s-элементтері: сілтілік (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) және сілтілік жер (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) металдар. Жалпы электрондық конфигурациясы:  $ns^1ns^2$ . Сілтілік металдардың барлық қосылыстарында тотығу дәрежесі +1 тең, ал сілтілік жер металдардың тотығу дәрежесі +2 тең. Сілтілік жер металдар ауадағы оттегімен активті тотығады, сондықтан оларды дәнекерленген ампулаларда сақтайды немесе ыдысқа салып бетін жауып тұратындай керосин құяды. Сілтілік металдарға қарағанда сілтілік жер металдардың активтілігі төменірек болады. Олар қаттылығы жоғары болғандықтан баяу балқиды (яғни жоғары температурада ғана ериді), сілтілік металдар сияқты жеңіл емес, табиғатта сульфидтер, хлоридтер, карбонаттар, сульфаттар түрінде кездеседі.

2) III топтың негізгі топшасының элементтері: Al, Ga, In, Tl. Ga, In, Tl – сирек, жұмсақ, пышақпен кесіледі, ауада қыздырғанда тотығады, сумен әрекеттеспейді, қышқылдар мен негіздерде ериді. Al, Ga, In +3 тотығу дәрежесін көрсетеді, ал Tl тотығу дәрежесі +1. Жалпы электрондық конфигурациясы:  $ns^2np^1$ .

3) IV топтың негізгі топшасының элементтері: Ge, Sn, Pb. Тотығу дәрежелері +2, +4. Жалпы электрондық конфигурациясы:  $ns^2np^2$ . Тотығу дәрежесі +2 тең металдары бар қосылыстар тұрақты емес, олар +4 дейін оңай тотықсызданады.

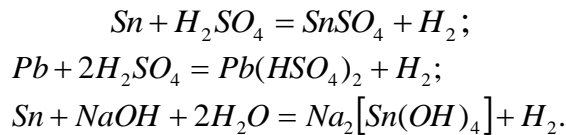
4) V топтың негізгі топшасының элементтері: Bi - металл, Sb- металдық және бейметалдық қасиеттерді көрсетеді. Негізгі күйлерінде тотығу дәрежесі +3 тең, ал қоздырылған күйінде +5 тең.

5) VI топтың негізгі топшасының аз зерттелген металлы Po. Тотығу дәрежесі +2 тең.

6) VII және VIII топтардың негізгі топшаларында металдар жоқ.

Сонымен қатар, металдарға I және II топтардың қосымша топшаларының элементтері, d- және f-элементтер (лантаноидтар мен актиноидтар), асыл металдар ұяшығы (Pt, Pd, Os, Ru, Ag, Au), темір ұяшығы (Fe, Co, Ni) жатады.

p-металдардың ішінде техникалық жағынан ең маңызды болып Al, Sn және Pb табылады. Al – жер қыртысында кеңінен таралған амфотерлі металл, күшті тотықсыздандырғыш, химиялық жағынан активті,  $t_{\text{балқу}}=660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{қайнау}}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , жоғары электр- және жылуөткізгіштігі бар, берік, созымды, уытты емес, коррозияға төзімді, қосылыстарында +3 тотығу дәрежесін көрсетеді. Қызуға төзімділікті жоғарлату үшін қоспа қосымшасы ретінде көптеген қорытпалардың құрамына кіреді, конденсаторлар мен ток өткізгіш сымдарды жасауда қолданылады. Дюралюминий (Al, Cu, Mg, Fe, Si және Mn) мен силумин (Al, Si, Na) конструкциялық материал ретінде өндірістің әртүрлі салаларында қолданылады. Sn ( $t_{\text{балқу}}=232\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) мен Pb ( $t_{\text{балқу}}=327\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – күмісті-ак және көгілдір түсті оңай балқитын жұмсақ металл. Қалайы (Sn) ауада тотықпайды, ал қорғасын (Pb) оксидті қабыршақпен қапталады. Бұл металдар сумен әрекеттеспейді, қышқылдар мен сілтілерде ериді:



Қорғасын кабельдердің сырты мен аккумуляторларды жасағанда, сәулеленуден қорғауда қолданылады.

Pd мен Sn қорытпасы подшипниктерде, типографияда теру процесінде қолданылады. Сонымен қатар, Sn қаңылтырды қалайылауда қолданылады.

d-элементтер периодтарда s- және p-элементтердің арасында орналасып, ауыспалы тотығу дәрежесіне ие болғандықтан, ауыспалы металдарға жатады. Бұл қасиетіне қарай d-элементтер комплексті қосылыстарды түзеді. Көптеген d-элементтер мен олардың қосылыстарының түсі бояуланған болады. Қолдану аймақтары: болат, конструкциялық және инструментальді материалдарды, атомдық өнеркәсібінде (Zr, Hf, V, Nb, Ta) қоспа қосымшасы ретінде.

Темір ұяшығы. Fe – химиялық жағынан ең тұрақсыз элемент. Болат (темір мен көміртегі қорытпасы) инструменттерді, пышақтар мен шанышқыларды, серіппелерді, шатырлар мен төрт қырлы бөренелерді, болттарды, сымды, құбырларды, автомобильдердің корпустарын жасауда қолданылады. Ni мен Co – реакциялардың катализаторлары және сәндік декорациялық жабындары ретінде қолданылады (мысалы, никелирлеу).

Платина тобының металдары химиялық төзімді болғандықтан процестердің катализаторлары, электролизерлардың анодтары ретінде және радиотехникалық, электронды, электротехникалық құрал-саймандардың бөлшектері мен контактілері ретінде қолданылады.

Мыс пен мырыш топшаларының металдары. Cu-Ag-Au қатарында химиялық төзімділік жоғарылайды сұйылтылған қышқылдармен әрекеттеспейді, “патша арағында” және HNO<sub>3</sub> пен H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> қоспаларында ериді. Қыздырғанда Ag галогендермен, күкірт және тұз қышқылымен әрекеттеседі. Тотығу дәрежелері ауыспалы болады: +1, +2 – Cu, +1, +2, +3 – Ag (кейде+4), +1,+3,+5 – Au. Мыстан кабельдер, сымдар, электр аппараттары мен қозғалтқыштардың ток өткізетін бөлшектері, жылу алмастырғыштар, электр техникалық аспаптар, термопаралар жасалады. Күміс катализатор және судың стерилизаторы ретінде қолданылады. Күміс пен алтыннан гальваножабындары жасалады. Cu, Ag, Au барлық еритін қосылыстары улы болады.

Zn, Cd, Hg балку және қайнау температуралары төмен болатын қатты металдар. Сынап көптеген металдармен амальгама деп аталатын қорытпаларды түзеді. Zn пен Cd тотығу дәрежелері +2 тең, ал Hg +2, +1 болады. Cd, Hg қосылыстары мен металдары улы деп саналады.

Қолданылуы: мырыш пен кадмий токтың химиялық көздерінде, қорғайтын жабындарда, қорытпаларды жасауда. Кадмий атом реакторларының реттейтін стержені ретінде. Сынап бақылау-өлшеу аспаптарында (термометр, манометр және т.б.).

Металдардың құрылымы металдық болғандықтан, олардың кристалл торларының 3 түрі болады: кубты қыры ортаға дәл келтірілген, гексагональді,

кубты көлемі ортаға дәл келтірілген. Металдардың көбі кубты құрылымдардың біреуінде кристалланады.

Негізгі физикалық қасиетке металдардың электрөткізгіштігі жатады (оны кристалл торындағы электрондар тасымалдайды). Металдар I-ші текті өткізгіштерге жатады. Сонымен қатар, металдардың жылуөткізгіштік қабілеті бар. Барлық металдар – қатты заттар, тек сынап (Hg) – сұйық зат. Көптеген металдардың түсі қара сұрдан күмісті-аққа дейін болады. Өндірісте металдарды қара (Fe мен оның қорытпалары) мен түстілерге (қалғандары) бөледі.

Тығыздығы бойынша металдар жеңіл және ауырға бөлінеді. Жеңіл металдардың  $\rho \leq 5 \text{ г/см}^3$  (s-металдар, Al, Sc, Ti, Li), ауыр металдардың  $\rho > 5 \text{ г/см}^3$  (5-7 периодтардың d-металдары).

Балқу температурасы бойынша металдар баяу балқитын және оңай балқитындарға бөлінеді. Баяу балқитын металдардың  $t_{\text{балқу}} > 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , оларға IV-VII топтардың d-металдары жатады. Оңай балқитын металдардың  $t_{\text{балқу}} < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , оларға II топтың d-металдары, s- және p-металдар жатады. Ең минималды балқу температурасы сынапта:  $t_{\text{балқу}} = -33,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , ал максималды балқу температурасы вольфрамда:  $t_{\text{балқу}} = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Аталып кеткеннен басқа, негізгі механикалық қасиеттерге жатады:

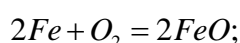
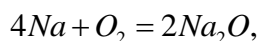
а) серпімділік – деформациялық күштері алынғанда өзінің бастапқы қалпына келуі;

б) созымдылық – деформациялық күштерінің әрекеті тоқтағанда өзгерген формасын сақтау.

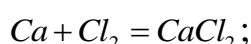
Металдардың химиялық қасиеттері:

а) бос металдардың барлығы тотықсыздану қасиеттерін көрсетеді:

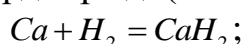
- оксидтерді түзеді



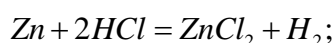
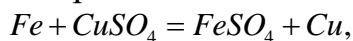
- галогенидтерді түзеді



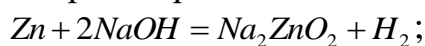
- сутекпен әрекеттесіп гидридтерді түзеді ( $t=350\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ )



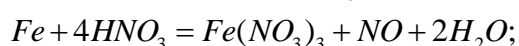
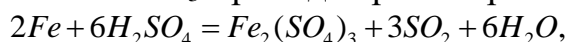
- тұздар және қышқылдармен әрекеттеседі



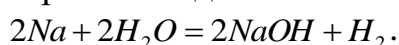
- амфотерлі металдар сілтілермен әрекеттеседі



- концентрлі  $\text{H}_2\text{SO}_4$  және  $\text{HNO}_3$  ерітінділерімен әрекеттеседі



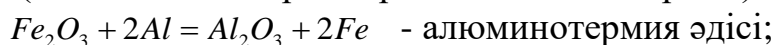
- белсенді металдар сумен әрекеттеседі



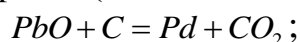
Құрамында металдары бар табиғи минералдар мен тау жыныстарын *рудалар* деп атайды. Металлургияда металдарды рудалардан тотықсыздану реакцияларына негізделген 2 әдіспен алады.

а) *пирометаллургиялық процесс:*

- *металлотермия* – сусыз металл қосылыстарын жоғары температурада тотықсыздандыру (тотықсыздандырғыш ролін металл атқарады):



- *карботермия* (тотықсыздандырғыш ролін көміртек атқарады):



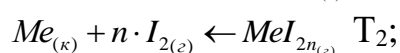
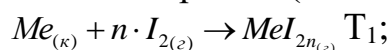
б) *электрометаллургиялық процесс* – тұздардың балқымалары мен ерітінділерінен металдарды катодтық тотықсыздану реакциясымен алу. Мұнда *электролиз* әдісі қолданылады.

Металдардың қасиеттеріне қоспалар үлкен әсер ететіндіктен ядролы энергетикада, есептеуіш және электрондық техникада қолданылатын материалдардың тазалығы маңызды рөл атқарады. Мысалы, титан өзінің сынғыш қасиетіне байланысты (құрамында қоспалар болғандықтан) ұзақ уақыт пайдаланылмаған. Ал тазарту әдістерін өндегеннен кейін ол әртүрлі салаларда қолданылатын болды. Қоспалардың қосынды атомдық үлесінің мөлшері бойынша заттар тазалығының 10 класы болады. Тазалық дәрежесі жоғары болған сайын металл бағасы да қымбат болады.

Металдарды тазарту әдістері химиялық және физика-химиялыққа бөлінеді:

а) химиялық тазарту әдісі – металл немесе қоспамен тұнба (немесе газ) түзетін реагент металмен әрекеттеседі.

Металдарды тазартудың жоғары дәрежесіне *транспорттық химиялық реакциялары* жетеді. Мұнда металл  $T_1$  температурасында реагентпен әрекеттесіп газ күйіндегі өнімді түзіп,  $T_2$  жоғары температурада өнім заты қайтадан таза металл мен реагентке ыдырайды (қоспалары реагентте қалады)



$$T_1 < T_2;$$

б) физика-химиялық әдістер бөлінеді:

- *электрохимиялық (рафинирлеу)* – тазартылатын металл анод болады, таза металл электролизердың катодында бөлінеді, ал қоспалар электролиттің ерітіндісіне өтеді немесе шламда жиналады;

- *дистилляциялық* – сұйық немесе балқытылған металл буланып бу күйінде конденсацияланады;

- *кристалдату* (зоналық балқыту, ерітіндіден кристаллизациялық сорып алу).

Зоналық балқытуда металл кесегі бойымен өте жоғары температурада қыздыру зонасы баяу қозғалады. Бұл кезде қоспалар кесектің басы немесе аяғында концентрленеді. Процесті бірнеше рет жасағаннан кейін кесектің басы мен аяқ жағын кесіп тастайды, ал ортаңғы жағы қоспалардан тазартылған деп саналады.

Металдардың ерекшелік қасиеті – балқытылған күйде бір-бірімен араласып, гомогенді қоспаларды түзу. Бұл қоспалар салқындатылғаннан кейін де гомогенді болып қалады.

Металдың балқытылған қоспасы (немесе металл мен бейметалл қоспасы) қатайғанда түзілетін жүйелер *қорытпалар* деп аталады. Қорытпалардың қасиеттері металдікінен қатты өзгешеленеді: беріктігі жоғарлайды, ерігіштігі азайып, балқу температурасы төмендейді, коррозияға төзімділігі жоғарлап (таза металға қарағанда), жылу- не электрөткізгіштігі азаяды немесе артады.

Қорытпалар қатты ерітінділерге, механикалық қоспаларға және интерметалдық қосылыстарға бөлінеді. *Қатты ерітінділер* – бір топтағы металдар арасында немесе атомдарының радиустары жақын металдар арасында (Ag-Au, Ni-Co, Cu-Ni, Mo-W). *Интерметалдық қосылыстар* – электртерістіліктері мен химиялық қасиеттері әртүрлі болатын металдар арасында күшті әрекеттесу нәтижесінде түзіледі ( $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$ ,  $Mg_3Sb_2$ ,  $Ni_3Al_2$ ,  $LaAl_4$ ,  $CaZn_{10}$ ,  $Ni_xAl_y$ ,  $LaNi_5$ ). Интерметалдық қосылыстар сынғыш, созымды, химиялық тұрақты болады.

## Әдебиеттер тізімі

- 1 Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мингулина Э.И., Филиппов Э.Л. Общая химия. -М.: Высшая школа, 2005.
- 2 Бірімжанов Б.А., Нурахметов Н.Н. Жалпы химия. -Алматы, 2004.
- 3 Прәлиев С.Ж., Бутин Б.М., Байназарова Г.М., Жайлау С.Ж. Жалпы химия. -Алматы, 2003.
- 4 Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Г. Курс химии. -М.: Высшая школа, 1983.
- 5 Глинка Н.Л. Общая химия. Учебное пособие для вузов. / Под ред. А.И.Ермакова. -М.: Интеграл-Пресс, 2002.
- 6 Дробашева Т.И. Общая химия. - Ростов-на-Дону: Феникс, 2004.
- 7 Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. - С-Пб.: Химиздат, 2000.

## Мазмұны

Кіріспе.....	3
Модуль №1. Химияның негізгі түсініктері. Бейорганикалық қосылыстардың кластары .....	4
Модуль №2. Атом құрылысы. Д. И. Менделевтің периодтық заңы мен химиялық элементтердің периодтық жүйесі .....	8
Модуль №3. Химиялық байланыс. Комплексті қосылыстар .....	12
Модуль №4. Химиялық процестердің энергетикасы. Химиялық кинетика.....	21
Модуль №5. Ерітінділер. Ерітінділердің коллигативті қасиеттері.....	30
Модуль №6. Тотығу – тотықсыздану реакциялары. Электрохимиялық процестер. ....	37
Модуль №7. Коррозия және металдарды одан қорғау. Металдар химиясы ....	45
Әдебиеттер тізімі .....	55

2018 ж. жиын. жоспары, реті 210 .

Айтбала Айтеновна Туманова

## ХИМИЯ

5B071700 – Жылу энергетикасы мамандығының студенттеріне арналған  
дәрістер жинағы

Редакторы Ж.Н.Изтелеуова  
Стандарттау бойынша маман Мухаметсариева Г.И.

Басуға    .   .   . қол қойылды  
Таралымы 100 дана.  
Көлемі 3,4 есептік-баспа табақ.

Пішімі 60×84 1/16  
Баспаханалық қағаз № 1  
Тапсырыс    . Бағасы 1700 тг.

Алматы энергетика және байланыс университетінің  
коммерциялық емес акционерлік қоғамының  
көшірмелі-көбейткіш бюросы  
050013, Алматы, Байтұрсынұлы к., 126/1